

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

5
2020

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Izvestiya
Non-Ferrous Metallurgy**

Scientific and Technical Journal

No. 5. 2020



Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. № 5

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

5 • 2020

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

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: 119991, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119991, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор: Кудинова А.А.

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,5

Подписано в печать 15.10.2020 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», НИТУ МИСиС, ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2020 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издательство)

Фактический адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

Почтовый адрес: 119991, 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

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

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

Мансуров Э.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, Иркутск

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., СПГУ, Санкт-Петербург

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

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

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

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

Yücel Onuralp — Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

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

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

IZVESTIYA VUZOV

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

TSVETNAYA METALLURGIYA

5 • 2020

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
6 numbers per year

IZVESTIYA. 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, NUST «MISIS», Leninskii pr. 4g, Moscow, 119991 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Leading editor: Kudinova A.A.

Executive editor: Sosnina O.V.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 10,5
Signed print 15.10.2020

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», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2020

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119991 Russia

Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119991 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

Aikatsev 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

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., JSC «Arcmineral-Resource», Moscow, Russia

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

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

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

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

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

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

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

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

Yücel Onuralp — Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

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

Металлургия цветных металлов

- 4 Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Бакшеев С.П., Донцов А.В.**
Прямое восстановление тяжелых цветных металлов из сульфидных соединений
- 13 Соколовская Л.В., Кенжалиев Б.К., Квятковский С.А., Семенова А.С., Сейсембаев Р.С.**
Физико-химические превращения при восстановительной обработке шлаков плавки медных концентратов
- 23 Гайбуллаева З.Х., Насимов Г.Т., Шарифов А.**
Кинетика и технология переработки галенитсодержащего концентрата Кони Мансур

Металлургия редких и благородных металлов

- 33 Королев Ю.М., Тимофеев А.Н.**
Короткий фторидный цикл в технологии вольфрама
- 43 Слинкин И.В., Чикова О.А.**
Магнитная структура и наномеханические свойства спеченных постоянных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L

Литейное производство

- 53 Никитин В.И., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Биктимиров Р.М.**
Синтезирование алюминиевых сплавов из дисперсных отходов на основе алюминия

Обработка металлов давлением

- 63 Константинов И.Л., Баранов В.Н., Сидельников С.Б., Зенкин Е.Ю., Юрьев П.О., Белоконова И.Н.**
Влияние режимов прокатки и отжига на свойства листовых полуфабрикатов из алюминиевого деформируемого сплава 1580
- 70 Гамин Ю.В., Кошмин А.Н., Долбачев А.П., Галкин С.П., Алешченко А.С., Кадач М.В.**
Изучение влияния режимов радиально-сдвиговой прокатки на температурно-деформационные условия процесса обработки алюминия АД0

Хроника

- 84** Памяти Михаила Иосифовича Алкацева

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Chekushin V.S., Oleynikova N.V., Baksheev S.P., Dontsov A.V.**
Direct reduction of heavy non-ferrous metals from sulfide compounds
- 13 Sokolovskaya L.V., Kenzhaliev B.K., Kvyatkovskiy S.A., Semenova A.S., Seisembayev R.S.**
Physical-chemical transformations during reduction treatment of copper concentrate smelting slags
- 23 Gaibullaeva Z.H., Nasymov G.T., Sharifov A.**
Kinetics and technology of galenite-containing Koni Mansur concentrate processing

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 33 Korolev Yu.M., Timofeev A.N.**
Short fluoride cycle in tungsten technology
- 43 Slinkin I.V., Chikova O.A.**
Magnetic structure and nanomechanical properties of USC-20L Nd–Dy–Fe–B sintered permanent magnets

Foundry

- 53 Nikitin V.I., Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Biktimirov R.M.**
Synthesis of aluminum alloys from aluminum-based dispersed waste

Pressure Treatment of Metals

- 63 Konstantinov I.L., Baranov V.N., Sidelnikov S.B., Zenkin E.Yu., Yuryev P.O., Belokonova I.N.**
Influence of rolling and annealing modes on properties of semi-finished sheet products made of aluminum deformable alloy 1580
- 70 Gamin Yu.V., Koshmin A.N., Dolbachev A.P., Galkin S.P., Aleshchenko A.S., Kadach M.V.**
Studying the influence of radial-shear rolling on the thermo-deformation conditions of aluminum AA1050 processing

Chronicle

- 84** In memory of Mikhail Iosifovich Alkatsev

ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2020 г. В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, С.П. Бакшеев, **А.В. Донцов**

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск», г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 13.01.19 г., доработана 26.11.19 г., подписана в печать 29.11.19 г.

Аннотация: Обобщены результаты многолетней работы авторского коллектива по проблеме прямого восстановления тяжелых цветных металлов непосредственно из сульфидных соединений, содержащихся в концентратах (свинец) и продуктах металлургического производства (медь, никель) – белом матте, медном и никелевом концентратах разделения файнштейна. В современных технологиях восстановительный процесс включает конверсию сульфидов металлов в кислородные соединения (окислительный и агломерирующий обжиг) с восстановлением металлов углеродсодержащими реагентами (уголь, СО), а также восстановление меди и, частично, свинца из расплавов оксидов сульфидами. Операции конверсии сульфидов, а также восстановления связаны с выделением серо- и углеродсодержащих соединений (SO_2 , SO_3 , CO , CO_2) и, следовательно, с необходимостью улавливания и утилизации газообразных и твердых продуктов. Предложен принципиально новый процесс прямого восстановления металлов из сульфидов с использованием в качестве восстановителя собственной сульфидной серы. Осуществление восстановительного процесса происходит через возможное образование короткозамкнутых электродных пар в системе $2\text{Me}^{z+} - z\text{S}^{2-}$, обусловленное реализацией донорно-акцепторных взаимодействий, прежде всего π -связывания. Успешная реализация процесса возможна при отводе продуктов (продукта) электрохимической реакции, в частности S^0 . В качестве такого реагента предложена каустическая сода. На примере ряда вышеприведенных производственных материалов показана возможность восстановления металлов при температурах 550–700 °С с достижением глубокого извлечения их (более 99 %). Продукт окисления сульфидной серы – элементарная сера – взаимодействует с расплавом каустической соды и накапливается в ней в виде нелетучих натриевых соединений.

Ключевые слова: восстановление тяжелых цветных металлов, прямое восстановление металлов из сульфидов, медь, никель, свинец, расплав щелочи, едкий натр, восстановление серой.

Чекушин В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии цветных металлов СФУ (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79). E-mail: doz.008@ Rambler.ru.

Олейникова Н.В. – докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры металлургии цветных металлов СФУ. E-mail: aurumntc@gmail.com.

Бакшеев С.П. – канд. техн. наук, зав. лабораторией пирометаллургических процессов Исследовательского центра АО «Полюс Красноярск» (660118, г. Красноярск, ул. Полигонная, 15).

Донцов А.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов СФУ. E-mail: alexandr.v.dontsov@gmail.com.

Для цитирования: Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Бакшеев С.П., **Донцов А.В.** Прямое восстановление тяжелых цветных металлов из сульфидных соединений. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 4–12.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-4-12.

Direct reduction of heavy non-ferrous metals from sulfide compounds

V.S. Chekushin, N.V. Oleynikova, S.P. Baksheev, **A.V. Dontsov**

Siberian Federal University (SFU), Krasnoyarsk

R&D Centre JSC «Polus Krasnoyarsk», Krasnoyarsk

Received 13.01.2019, revised 26.11.2019, accepted for publication 29.11.2019

Abstract: The paper summarizes the results of work done by the group of authors over many years on the direct reduction of heavy non-ferrous metals directly from sulfide compounds contained in concentrates (lead) and metallurgical products (copper, nickel) – white matte, copper

and nickel concentrates of converter matte separation. In modern technology the recovery process itself includes the conversion of metal sulfides into oxygen compounds (oxidizing and sintering roasting) with the reduction of metals by carbon-containing reagents (coal, CO), as well as the reduction of copper and, partly, lead from oxide melts by sulfides. Sulfide conversion and reduction operations are associated with the release of sulfur- and carbon-containing compounds (SO₂, SO₃, CO, CO₂) and, consequently, with the need to capture and utilize gaseous and solid products. A fundamentally new process of direct reduction of metals from sulfides using their own sulfide sulfur as a reducing agent is proposed. The recovery process is implemented through the possible formation of short-circuited electrode pairs in the $2Me^{z+} - zS^{2-}$ system due to the implementation of donor-acceptor interactions, primarily π -binding. Successful process implementation is possible with the removal of electrochemical reaction products (product), in particular S⁰. Caustic soda is proposed as such a reagent. Using the example of a number of the above production materials, the possibility of metal reduction at temperatures of 550–700 °C is shown with the achievement of their deep extraction (over 99 %). Elemental sulfur, a product of sulfide sulfur oxidation, reacts with the caustic soda melt and accumulates in the form of non-volatile sodium compounds.

Keywords: reduction of heavy non-ferrous metals, direct reduction of metals from sulfides, copper, nickel, lead, caustic soda melt, caustic soda, reduction by sulfur.

Chekushin V.S. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of Siberian Federal University (SFU) (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodnyi pr., 79). E-mail: doz.008@rambler.ru.

Oleynikova N.V. – Dr. Sci. (Eng.), associate prof., prof. of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of SFU. E-mail: aurumntc@gmail.com.

Baksheev S.P. – Cand. Sci. (Eng.), head of pyrometallurgy laboratory, R&D Centre JSC «Polus Krasnoyarsk» (660118, Russia, Krasnoyarsk, Polygonnaya str., 15). E-mail: BaksheevSP@polyus.com.

Dontsov A.V. – postgraduate student of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of SFU. E-mail: alexandr.v.dontsov@gmail.com.

For citation: Chekushin V.S., Oleynikova N.V., Baksheev S.P., Dontsov A.V. Direct reduction of heavy non-ferrous metals from sulfide compounds. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-4-12.

Введение

Технологии производства тяжелых цветных металлов базируются преимущественно на использовании сульфидного сырья. Последнее, после механической подготовки (дробления и измельчения), подвергается обогащению при 8–10-кратном сокращении выхода целевого продукта, содержащего от 10 до 70 % извлекаемых металлов. Концентраты поступают на передел металлургического обогащения сульфидной фазы с получением штейна и двух промпродуктов — газовой фазы, содержащей серный и сернистый ангидриды, и конденсированной фазы — шлака, накапливающего в основном силикаты железа. Обогащенный штейн подвергают конверсии с целью разложения сульфидов и образования кислородных аналогов, а также газовой фазы, содержащей оксиды серы [1–7]. Последующую металлизацию проводят с участием углерода и его монооксида [1, 8–10]. В металлургии меди и, частично, свинца в качестве восстановителя применяют сульфидную серу в условиях неполного окисления соответствующих сульфидов [11–13]. Восстановление ведут при температурах 1200–1450 °C с получением расплавленных металла, шлака и газообразных промпродуктов (оксидов серы и углерода).

Целью исследований являлась разработка процесса восстановления тяжелых металлов, протекающего при пониженных температурах без образования газообразных веществ и традиционных шлаков, исключающего передел конверсии сульфидов, а также использование углеродсодержащих и углеводородных материалов.

Теория вопроса

Теоретические положения восстановления металлов, разработанные акад. А.А. Байковым, подтверждают решающее влияние на эффективность металлизации применения высоких температур (950–1450 °C) [14]. Большое энергопотребление в условиях крупномасштабных производств приводит к значительным теплотерям. Улавливание и переработка газообразных продуктов характеризуются низкой эффективностью и представляют значительную экологическую опасность.

В настоящей работе обсуждается качественно новый подход к решению задачи получения металлических фаз непосредственно из сульфидов с использованием в качестве восстановителя собственной сульфидной серы в условиях,

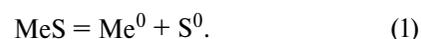
приемлемых для технологической реализации, с накоплением ликвидного конденсированного серосодержащего продукта (сульфата натрия). Температурный интервал осуществления процессов составляет 550—700 °С.

С позиций современных ионоковалентных представлений о природе сил, участвующих в образовании вещества, сульфиды металлов представляются как соединения противозаряженных частиц, образующихся за счет совокупности электростатического и ковалентного связывания. При этом ион-ионные взаимодействия относят к дальним порядкам. В свою очередь, ковалентные (донорно-акцепторные) взаимодействия связаны с перераспределением электронов с иона металла на лиганд (σ -взаимодействие) и с лиганда на металл (π -взаимодействие) с формированием молекулярных орбиталей, т.е. ассоциаций ближних порядков.

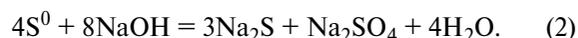
Такой тип связывания может быть ответственным за протекание окислительно-восстановительных процессов, когда ионы металла и лиганды рассматриваются как короткозамкнутая электродная пара внутреннего электролиза. При этом первый выполняет функцию катода, второй — анода. В определенных условиях избыточная отрицательная поляризация иона металла и положительная поляризация лиганда могут ликвидироваться с

появлением незаряженных металла и серы. Данная электрохимическая система работает, когда замкнутая электродная пара сульфида погружена в среду (жидкую или газообразную), обеспечивающую химическое связывание продуктов (в данном случае элементной серы). Предпосылкой для возможности протекания такого внутреннего электролиза служит существенное различие в электронно-донорных и акцепторных возможностях взаимодействующих партнеров. Сульфидная сера, как известно, является выраженным восстановителем [15]. В качестве среды для протекания процесса предложено использовать гидроксид натрия, обеспечивающий протекание реакций диспропорционирования элементной серы [16].

Восстановление металла из сульфида описывается уравнением



Наиболее вероятна реакция диспропорционирования элементной серы в щелочной среде:



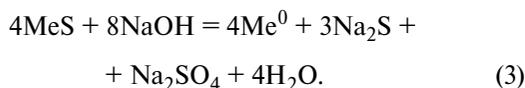
В интервале температур 298—1273 К значение ΔG реакции изменяется от $-58,4$ до -124 кДж/г-атом серы, что позволяет заключить о перспективности предлагаемого.

Таблица 1

 ΔG реакций восстановления металлов из сульфидов в щелочной средеTable 1. ΔG of reactions for metal reduction from sulfides in alkaline medium

Реакция	ΔG , кДж/г-атом Me, при температуре, К							
	598	698	798	898	998	1098	1198	1273
$\text{PbS} + 2\text{NaOH} = \text{Pb} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,75\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	4,9	-3,9	-12,1	-19,8	-27,0	-34,0	-41,2	-46,9
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = 2\text{Cu} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5,7	2,8	0,91	-0,3	-1,22	-1,7	-2,4	-3,4
$\text{CuS} + 2\text{NaOH} = \text{Cu} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-33,8	-40,9	-47,2	-52,9	-58,1	-62,9	-67,8	-71,8
$\text{CuFeS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Cu} + \text{FeO} + 1,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-13,9	-30,1	-44,6	-56,9	-67,3	-76,5	-85,2	-92,1
$\text{NiS} + 2\text{NaOH} = \text{Ni} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-8,8	-16,9	-23,8	-30,1	-36,1	-41,6	-47,3	-51,3
$\text{NiS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Ni} + 1,5\text{Na}_2\text{S} + 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-64,5	-81,9	-97,9	-112,9	-127,2	-140,9	-154,8	-165,9
$0,3\text{Ni}_3\text{S}_2 + 1,3\text{NaOH} = \text{Ni} + 0,5\text{Na}_2\text{S} + 0,17\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,7\text{H}_2\text{O}$	6,6	0,8	-4,6	-8,1	-10,3	-12,1	-13,5	-14,6
$\text{CoS} + 2\text{NaOH} = \text{Co} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	4,5	-3,3	-10,4	-17,1	-23,4	-29,4	-35,5	-40,6
$\text{CoS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Co} + 1,5\text{Na}_2\text{S} + 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-44,6	-62,3	-78,7	-93,9	-108,5	-122,6	-136,9	-148,4

С учетом реакции металлизации (1) и диспропорционирования элементарной серы в щелочной среде (2) процесс описывается уравнением



В табл. 1 приведены результаты расчетов термодинамической вероятности восстановления металлов в широком температурном интервале, выполненных с использованием программного пакета «HSC Chemistry 9.8» [17], которые подтвердили возможность осуществления реакций по схеме (3), начиная с 598—873 К. Возрастание величины отношения $\text{S}^{2-}/\text{Me}^{2+}$ в соединении способствует увеличению вероятности протекания реакций.

Методика лабораторных исследований

Лабораторные исследования выполняли в соответствии с методикой, приведенной в [18]. По сути изучали возможность превращений в системе $\text{MeS}-\text{NaOH}$ в интервале температур 400—700 °С, т.е. когда сульфид металла представлен твердым веществом, а технологическая среда (каустическая сода) — в расплавленном состоянии (температура плавления $\text{NaOH} \sim 322$ °С) [19]. Продукты исследуемых процессов представлены расплавленным металлом (свинец), а также твердыми дисперсными частицами (медь, никель, кобальт). Твердые компоненты системы подвергали элементному и фазовому анализам. Элементный анализ состава осадков проводили рентгеноспектральным методом на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия «Shimadzu XRF-1800» (Япония). Фазовый состав твердых продуктов исследовали на спектрометре «Shimadzu XRD-6000» (Япония) (излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматор) в следующем режиме: диапазон от 5 до 70 по шкале 2, шаг 0,03, скорость сканирования 1,5 град/мин. Рентгенофазовый анализ выполнен по программе ИПС РФА [16] с использованием базы данных рентгенофазовых стандартов минералов PDF2 для идентификации фаз и количественного РФА (КРФА) по мультирефлексионному методу «корундовых чисел» [20, 21].

В водных растворах выщелачивания пластов контролировали содержание щелочи, сульфидной и сульфатной серы (NaOH — титрованием, серы в степенях окисления S^{6+} и S^{2-} — осаждением, со-

ответственно, сульфата бария и сульфида меди по методикам, приведенным в [22]).

Обсуждение результатов

Восстановление свинца. При восстановлении свинца из реактивных сульфидов и галенитов различных месторождений установлено, что оптимальный интервал температур, обеспечивающих эффективную металлизацию и «линзообразование», составляет 550—650 °С. Восстановительная стадия скоротечна и не превышает 5—10 мин контакта фаз в системе, состоящей из твердого сульфидного материала и расплавленной щелочи. Продолжительность формирования компактного металла составляет 35—40 мин при отношении массы каустической соды к массе исходного сульфида свинца, равном 3. Существенный расход щелочи обусловлен возрастанием вязкости щелочного плава по мере уменьшения массы, участвующей в процессе NaOH .

Высокая вязкость расплава тормозит сегрегацию частиц и образование «линзы». Уменьшение массового отношения до 1,5—2,0 приводит к получению однородно заматалличенного щелочного плава при практическом отсутствии зарождающейся новой фазы металла независимо от времени перемешивания системы. Увеличение расхода щелочи до указанного ранее массового отношения способствует существенному повышению скорости формирования легко отделяемого расплава свинца. Общая продолжительность операции составляет 45—50 мин при скорости перемешивания лопастной мешалкой 150 об/мин.

Причины получения вязких щелочных пластов могут быть обусловлены накапливанием в них супертонкой металлической составляющей (коллоидные расплавы), а также изменением свойств расплавов из-за увеличения концентрации серо-содержащих компонентов — сульфатов и сульфидов натрия. При двукратном избытке щелочи (по отношению к массе PbS) содержание в системе коллоидного свинца достигает 61,2 мас.%, Na_2S — 16,5 %, Na_2SO_4 — 12 %.

Экспериментально установлено, что при восстановлении 1 г свинца расходуется 0,4 г каустической соды. При массовом отношении $\text{NaOH} : \text{PbS} = 3$ в результате восстановления 99,3 г свинца содержание NaOH в плаве уменьшается на 39 г (39 % от массы восстановленного металла), т.е. составляет 261 г. При извлечении свинца в «линзу» на

уровне 99,8 % в щелочном плаве содержится 28 г (10,5 %) Na_2S и 17 г (6,5 %) Na_2SO_4 , что находится в согласии со стехиометрическими расчетами.

Активность восстановления свинца из производственных концентратов различна. Она уменьшается в ряду: Дукатский — Дальнегорский — Горевский. Последнее может быть обусловлено явлениями поверхностного «бронирования» участвующих в реакциях зерен галенита. Установлено, что металлизация свинца на уровне 99 % достигается при температуре 600—650 °С, трехкратном избытке щелочи по отношению к концентрату и продолжительности перемешивания 50—60 мин (100 об/мин).

При вовлечении в процесс минеральных концентратов (в том числе Горевского) получается трехфазная система: расплав металла — кек — щелочной плав. В кек переходят компоненты, не взаимодействующие со щелочью в исследуемых условиях. В плаве накапливаются сульфид и сульфат натрия. Повторное использование щелочного плава в восстановительном процессе с новой навеской сульфидного концентрата связано с существенным снижением извлечения свинца (до 93—94 %), что обусловлено увеличением его вязкости. Однако имеется возможность повторного использования 20 мас.% полученного щелочного плава.

Восстановленный из Горевского концентрата свинцовый сплав характеризуется высокой пластичностью при содержании сопутствующих компонентов менее 0,3—0,5 % (основные — висмут и медь). Что касается кека выщелачивания плава, то его выход составил 20—22 % от массы подаваемого концентрата (при содержании FeO и SiO_2 соответственно 70 и 20—25 %).

Перед восстановлением проводили спекание увлажненной шихты со щелочью (расход 50—70 %) при температуре 100—350 °С с дальнейшей подачей спека в расплав NaOH (650 °С). По завершении выкручивания систему отстаивали в течение 10—15 мин с последующим сливом в изложницы сначала свинца, а затем 80 % щелочного плава.

Восстановление меди. Опыты по восстановлению меди проводили на синтетическом сульфиде, содержащем, %: 10,3—11,0 Cu_2S , 10—11 CuS , 49—50 Cu_9S_5 , 29—30 Cu_7S_4 . Суммарные концентрации меди и серы в материале составляли соответственно 78,5 и 21,4 %.

Установлено, что в интервале температур 350—550 °С происходит возрастание содержания металлической меди и ее оксидов. При $t = 550$ °С просле-

жено влияние продолжительности контакта фаз на выход металлической меди. С ее изменением (скорость перемешивания 100 об/мин) от 5 мин до 3,5 ч содержание металлической меди уменьшается с 80 до 14 %. При этом увеличивается количество оксидных соединений с 9—10 до 60 %. В условиях короткого контакта фаз в составе полученного кека присутствует до 11 % халькозина. В целом температура оказывает положительное влияние на имеющее место превращение при двукратном избытке щелочи по отношению к массе сульфидного материала. Повышение температуры восстановления до 650—700 °С способствовало росту выхода металлической фазы с 90 до 98 % при выходе оксидной фазы, не превышающем 3 %.

Элементный состав белого матта — полупродукта конвертирования медных штейнов, %: Cu — 66,08; Ni — 8,6; Co — 0,035; Fe — 3,5; S — 21,8. Фазовый состав, %: Cu_2S — 82,7; $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ — 5,5; Ni_3S_2 — 11,8. Через 60 мин контакта со щелочью (массовое отношение щелочь : концентрат составляет 3 : 1) и температуре 550 °С в твердом продукте восстановления содержится 53 % Cu ; 4,7 % CuO ; 5,6 % NiO . При этом сосуществуют халькозин (26,8 %) и тенорит (6 %). Через 180 мин перемешивания содержание меди увеличивается до 77 % (рис. 1) при существенном присутствии сульфидов (15 %), т.е. после 3-часового контакта материала со щелочью остаточное содержание сульфидов практически не изменяется. В соответствии с этим сделано предположение о присутствии в белом матте чрезвычайно устойчивых форм сульфидов, разрушение которых возможно при участии окислителя. Применение технического кислорода, расход которого составляет 4—5 % от массы серы в материале (2 г O_2 на 100 г белого матта), обеспечивает окисление всей сульфидной серы до сульфатной и извлечение меди в металлическую фазу на уровне 99 %. Полученный при температуре 520 °С продукт содержит, %: 91,5 Cu ; 1,13 CuO ; 0,97 Cu_2O ; 2,34 $(\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{O}$; 4 Ni_3Fe .

Кинетические исследования показали, что при 3-кратном избытке щелочи по отношению к белому мату глубокое восстановление меди (99 %) происходит через 30—35 мин при температуре 520—550 °С и скорости перемешивания 100 об/мин. Химические потери щелочи составляют 55 % от массы меди в белом матте, что не противоречит расчетным данным, выполненным в соответствии с представлениями о химизме.

Состав медного концентрата разделения файн-

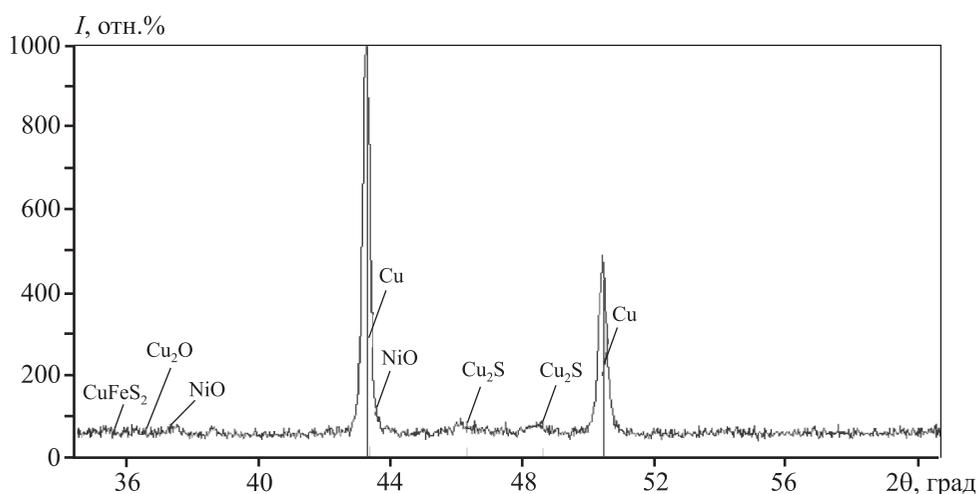


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы кека, полученного после 180 мин контакта белого матта со щелочью
Фазовый состав, %: Cu – 77,2; CuO – 2,21; NiO – 3,78; Cu₂S – 13,1; CuFeS₂ – 2,18; Cu₂O – 0,86

Fig. 1. X-ray pattern fragment of cake obtained after 180 min of white matte contact with alkali
Phase composition, %: Cu – 77.2; CuO – 2.21; NiO – 3.78; Cu₂S – 13.1; CuFeS₂ – 2.18; Cu₂O – 0.86

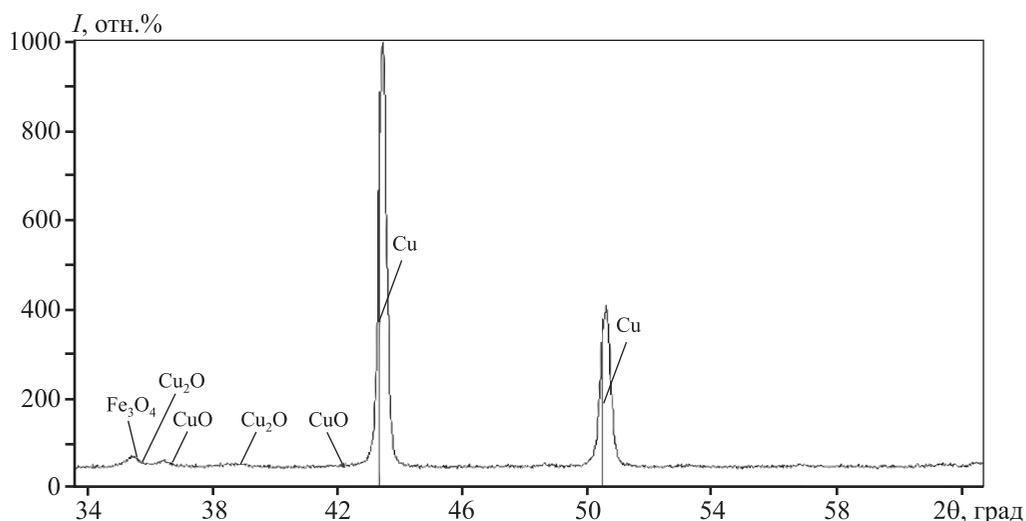


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы осадка после восстановления меди из концентрата разделения фاینштейна при температуре 550 °С и продолжительности 50 мин
Фазовый состав, %: Cu – 90; Cu₂O – 2,2; CuO – 3,2; Fe₃O₄ – 4,7

Fig. 2. X-ray pattern fragment of precipitate after copper reduction from the white matte separation concentrate at 550 °C for 50 min
Phase composition, %: Cu – 90; Cu₂O – 2.2; CuO – 3.2; Fe₃O₄ – 4.7

штейна — элементный, %: Cu — 60,7; Ni — 8,36; Co — 0,3; Fe — 5,9; S — 24,8 и фазовый, %: Cu₂S — 57,9; CuFeS₂ — 9,94; Cu₇S₄ — 9,66; CuS — 5,0; Ni₃S₂ — 11,4; FeS₂ — 6,1; CoS — 0,46 — несущественно отличается от состава белого матта. Для этого материала также проанализирована возможность металлизации меди в условиях, аналогичных опытам с участием белого матта. Показано, что при $t = 550$ °С, массовом отношении щелочь : концентрат, равном

3 : 1, количестве подаваемого кислорода, соответствующем 5 % от массы серы в концентрате и скорости вращения мешалки 100 об/мин возможно получение осадков, содержащих 82 % металлической меди. Помимо меди присутствуют оксиды металлов и до 1,5 % сульфидов меди (Cu₅FeS₄). Увеличение продолжительности перемешивания до 50 мин привело к повышению содержания металлической меди до 90 % при отсутствии сульфидов (рис. 2).

Восстановление никеля. Опыты по прямому восстановлению никеля в исследуемой системе проводили с использованием богатого никелевого концентрата, получаемого при флотационном разделении фанштейна. Он содержит, %: Ni — 69,9; Cu — 1,18; Co — 0,51; Fe — 2,52 и S — 25,9. Никель в концентрате представлен хизлвудитом (97 %), остальной — пентландитом. На основании опыта предыдущих экспериментов по металлизации свинца и меди из соответствующих продуктов, опробована возможность металлизации никеля из производственного сырья в интервале температур от 350 до 700 °С. В условиях 3-кратного избытка щелочи по отношению к массе концентрата и продолжительности 10 мин (100 об/мин) металлизация никеля начинается при $t = 450$ °С (табл. 2). Содержание металлического никеля составило 0,87 %. При $t = 700$ °С содержание металлической фазы достигает 98 %. Установлено, что продолжительность операции, в отличие от температуры, не

оказывает влияния на изменение состава осадков. Восстановительные процессы завершаются в течение 15—20 мин.

Для определения влияния состава сульфидов никеля на эффективность восстановления металла использовали никелевый концентрат, полученный на Талнахской обогатительной фабрике, содержащий в основном пентландит (87,5 %) и дисульфид (5,9 %). Опыты проводили при температурах 650 и 700 °С. Из табл. 3 следует, что фазовый состав продуктов восстановления существенно меняется. С повышением температуры в продукте восстановления закономерно возрастает содержание металлического никеля, а также ферроникеля и оксидных ассоциаций никеля с железом. Химические потери щелочи в расчете на 1 ед. массы восстановленного никеля равны 0,62—0,65 г/г.

В проводимых исследованиях контролировали поведение кобальта, представленного сульфидом.

Таблица 2

Содержание никеля (%) в виде металла и химических соединений, входящих в состав твердого, после взаимодействия никелевого концентрата с NaOH при различных температурах

Table 2. Content of nickel (%) in the form of metal and compounds included in the solid, after nickel concentrate interaction with NaOH at different temperatures

t , °С	Масса твердого, г	Ni	Ni ₃ Fe	NiO	Ni _{0,85} Cu _{0,15} O	Ni ₃ S ₂	Ni _{4,5} Fe _{4,5} S ₈ [*] (Co,Ni,Fe) ₉ S ₈
Исх. материал	40,0	2,76	—	—	—	95,4	0,64 [*]
350	39,5	—	2,5	—	—	97,4	—
450	38,0	0,87	12,23	—	—	85,9	—
550	29,7	91,0	4,86	—	—	2,93	0,9
650	29,5	95,4	2,32	1,0	—	1,32	—
700	29,5	98,0	—	—	1,85	—	—

Таблица 3

Содержание никеля (%) в соединениях, представляющих исходный никелевый концентрат и продукты его восстановления

Table 3. Content of nickel (%) in compounds that are the initial nickel concentrate and products of its reduction

t , °С	Ni	Ni ₃ Fe	Fe _{4,2} Ni _{4,8} S ₉	NiS ₂	NiFe ₂ O ₄
Исх. концентрат	2,54	3,9	87,5	5,8	—
650	71,9	10,8	4,0	—	13,3
700	79,6	3,1	—	—	17,25

Показана аналогия с поведением никеля. Сделано заключение об эффективности применения процесса для восстановления кобальта.

Выводы

1. Современные восстановительные процессы в производстве тяжелых цветных металлов характеризуются энергозатратностью и экологической опасностью, что свидетельствует о необходимости разработки новых подходов к решению проблемы.

2. Предложен вариант восстановления металлов из сульфидных соединений собственной сульфидной серой в условиях осуществления внутреннего электролиза в щелочных средах.

3. Выполнена термодинамическая оценка реакций, обеспечивающих металлизацию непосредственно из сульфидов с получением металлических фаз и конденсированных соединений серы в щелочной среде.

4. Предварительными опытами установлена возможность реализации восстановления металлов в интервале температур 550—700 °С без введения реагента-восстановителя.

5. Восстановление металлов из сульфидных соединений характеризуется сильным разбавлением системы, использующей 300 % NaOH от массы вовлекаемого в переработку материала. Расход щелочи на химические реакции (потери реагента) изменяется от 0,4 до 0,65 г на 1 г восстановленного металла в зависимости от минералогического состава перерабатываемого материала.

6. Достигаемая металлизация составляет около 99 % и несущественно зависит от минералогического состава перерабатываемых концентратов.

Литература/References

1. *Dutta S.K., Lodhari D.R.* Extraction of nuclear and non-ferrous metals. Singapore: Springer, Topics in mining, metallurgy and materials engineering, 2018. DOI: 10.1007/978-981-10-5172-2.
2. *Kapusta J.P.T.* JOM World nonferrous smelters survey. Part I. Copper. *JOM*. 2004. Vol. 56. No. 7. P. 21—27. DOI: 10.1007/s11837-004-0086-6.
3. *Chekushin V.S., Oleinikova N.V., Shubakova M.A.* Modern processes of copper concentration from mineral raw materials. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2015. No. 13. P. 1069—1075. DOI: 10.1134/S0036029515130029.
4. *Warner A.E.M., Díaz C.M., Dalvi A.D., Mackey P.J., Tarasov A.V.* JOM World nonferrous smelter survey. Part III. Nickel: Laterite. *JOM*. 2006. Vol. 58. No. 4. P. 11—20. DOI: 10.1007/s11837-006-0209-3.
5. *Warner A.E.M., Díaz C.M., Dalvi A.D., Mackey P.J., Tarasov A.V., Jones R.T.* JOM World nonferrous smelter survey. Part IV. Nickel: Sulfide. *JOM*. 2007. Vol. 59. No. 4. P. 58—72. DOI: 10.1007/s11837-007-0056-x.
6. Handbook of extractive metallurgy. In 4 vols. Vol. 2: Primary metals, secondary metals, light metals. Ed. Fathi Habashi. Weinheim, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore: Wiley-VCH, 1997.
7. *Gregurek D., Peng Z., Wenzl C.* Lead and zinc metallurgy. *JOM*. 2015. Vol. 67. No. 9. P. 1986—1987. DOI: 10.1007/s11837-015-1556-8.
8. *Li B., Ding Zh., Wei Y., Wang H., Yang Y., Barati M.* Kinetics of reduction of low-grade nickel laterite ore using carbon monoxide. *Metall. Mater. Trans. B*. 2018. Vol. 49. No. 6. P. 3067—3073. DOI: 10.1007/s11663-018-1367-8.
9. *Донцов А.В., Чекушин В.С., Олейникова Н.В.* Восстановительные процессы в металлургии никеля. *Технол. металлов*. 2014. No. 9. С. 3—9.
Dontsov A.V., Chekushin V.S., Oleynikova N.V. Reduction processes in nickel metallurgy. *Tekhnologiya metallov*. 2014. No. 9. P. 3—9 (In Russ.).
10. *Большакова О.В., Белоголовкин И.А., Салимжанова Е.В., Масловский А.Н.* Разработка технологии получения активных никелевых порошков методом твердофазного восстановления оксида никеля полуантрацитом. *Цвет. металлы*. 2015. No. 6. С. 39—43. DOI: 10.17580/tsm.2015.06.08.
Bolshakova O.V., Belogolovkin I.A., Salimzhanova E.V., Maslovskii A.N. Development of the process to produce active Ni powders by means of solid-phase reduction of Ni oxide with semianthracite. *Tsvetnye Metally*. 2015. No. 6. P. 39—43. DOI: 10.17580/tsm.2015.06.08 (In Russ.).
11. *Evans J.W., De Jonghe L.C.* High-temperature processes for the production of metals and glass. In: *The production and processing of inorganic materials*. Springer, The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 2016. P. 241—280. DOI: 10.1007/978-3-319-48163-0_8.
12. *Dutta S.K., Lodhari D.R.* Copper. In: *Extraction of nuclear and non-ferrous metals*. Singapore: Springer, Topics in mining, metallurgy and materials engineering, 2018. P. 85—110. DOI: 10.1007/978-981-10-5172-2_7.
13. *Dutta S.K., Lodhari D.R.* Lead. In: *Extraction of nuclear and non-ferrous metals*. Singapore: Springer, Topics in mining, metallurgy and materials engineering, 2018. P. 137—148. DOI: 10.1007/978-981-10-5172-2_10.

14. *Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б.* Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976.
Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev S.B. The interaction of metal oxides with carbon. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
15. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. В 2 т. Т. 1. М.: Химия, 1973.
Nekrasov B.V. Fundamentals of general chemistry. In 2 vols. Vol. 1. Moscow: Khimiya, 1973 (In Russ.).
16. *Олейникова Н.В., Чекушин В.С., Бакшеев С.П.* Восстановление металлов из сульфидных соединений. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2007. No. 2. С. 7–11.
Oleynikova N.V., Chekushin V.S., Baksheev S.P. Reduction of metals from sulfides. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2007. Vol. 48. No. 2. P. 88–91.
17. *Roine A.* HSC Chemistry 9.8 Database. Outotec Research Oy. 2018.
18. *Бакшеев С.П., Чекушин В.С., Олейникова Н.В.* Извлечение свинца в металлическую фазу из природных сульфидных соединений в щелочной среде. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2007. No. 6. С. 12–17.
Oleynikova N.V., Chekushin V.S., Baksheev S.P. Extraction of lead into a metallic phase from natural sulfide compounds in an alkaline medium. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2007. Vol. 48. No. 6. P. 395–399.
19. Handbook of extractive metallurgy: In 4 vols. Vol. 4: Ferroalloy metals, alkali metals, alkaline earth metals. Name index, subject index. Ed. Fathi Habashi. Weinheim, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore: Wiley-VCH, 1997.
20. *Якимов И.С.* Разработка методов и математического обеспечения рентгенодифракционного структурно-фазового анализа: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2013.
Yakimov I.S. Development of methods and software for X-ray diffraction structural-phase analysis: Abstract of the of dissertation ... Dr. Sci. (Phys.-Math.). Novosibirsk: INKh SO RAN, 2013 (In Russ.).
21. *Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е.* Регуляризованный мультирефлексный метод ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов. *Завод. лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. No. 12. С. 21–26.
Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E. Regularized multireflex reference intensity method for quantitative X-ray phase analysis of polycrystalline materials materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov.* 2010. No. 12. P. 21–26 (In Russ.).
22. *Коростелев П.П.* Химический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1988.
Korostelev P.P. Chemical analysis in metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1988 (In Russ.).



С прискорбием сообщаем, что 9 октября 2020 года не стало Александра Викторовича Донцова – нашего ученика, товарища по работе, доброго друга.

Выражаем искренние соболезнования родным и близким.

Авторы статьи

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ШЛАКОВ ПЛАВКИ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2020 г. Л.В. Соколовская, Б.К. Кенжалиев, С.А. Квятковский, А.С. Семенова, Р.С. Сейсембаев

Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), г. Алматы, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 20.12.19 г., доработана 29.01.20 г., подписана в печать 03.02.20 г.

Аннотация: Внедрение высокоэффективных автогенных способов плавки медных сульфидных концентратов привело к получению больших объемов богатых по меди шлаков. Существующие способы их переработки (такие, как флотационное обогащение, различные восстановительные плавки) в отдельных агрегатах малоэффективны и требуют значительных затрат. Использование печей Ванюкова для переработки медных концентратов позволяет осуществить восстановительную обработку шлаков в самом плавильном агрегате за счет создания отдельной восстановительной зоны. В связи с необходимостью обеднения медьсодержащих шлаков изучалась возможность их восстановительной переработки, для чего была проведена серия окислительных плавков шихты, включающей медные концентраты и кварцевый флюс, при $t = 1280\text{--}1300$ °С. Полученные шлаки подвергались восстановительной переработке и анализировались с использованием термического, рентгенофазового, минералогического, электронно-зондового и химико-аналитического методов. Температуры полного расплавления проб шлаков окислительных плавков отмечены в интервале $t = 1225\text{--}1280$ °С. В соответствии с минералогическими исследованиями основными фазами этих шлаков являются магнетит (Fe_3O_4) и фаялит ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), представленные крупными зернами. Кроме того, в пробах присутствуют сульфидные соединения: халькозин-борнитовые твердые растворы ($\text{Cu}_2\text{S}\text{--}\text{Cu}_3\text{FeS}_4$), сфалерит (ZnS), галенит (PbS). Восстановительная обработка полученных шлаков была проведена при $t = 1300$ °С в присутствии активированного угля, после чего наблюдалось снижение содержания меди в шлаках в среднем на 0,45–0,65 %, содержание магнетита уменьшилось в 3,6–3,8 раз. В пробах шлака сформировались ярко выраженные крупные кристаллы фаялита, содержание которого резко возросло за счет восстановления магнетита, на границе зерен выделились металлизированные фазы с повышенными содержаниями свинца и цинка. Восстановительная обработка интенсифицирует следующие превращения: переход железа из одной степени окисления в другую ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) с образованием фаялита, коалесценция сульфидных включений, формирование штейновой фазы, содержащей медь и железо. Свинец и цинк при восстановительной переработке шлаков могут быть переведены в возгоны с дальнейшим их извлечением.

Ключевые слова: медные концентраты, плавка, шлаки, восстановительная обработка, химический состав, физико-химические превращения, магнетит, фаялит.

Соколовская Л.В. — канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотр. лаборатории пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «ИМиО» (050010, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133). E-mail: l.sokolovskaya@satbayev.university.

Кенжалиев Б.К. — докт. техн. наук, проф., ген. директор, председатель правления АО «ИМиО». E-mail: bagdaulet_k@satbayev.university.

Квятковский С.А. — докт. техн. наук, зав. лабораторией пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «ИМиО». E-mail: s.kwiatkowski@satbayev.university.

Семенова А.С. — магистр, вед. инженер лаборатории пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «ИМиО». E-mail: a.semenova@satbayev.university.

Сейсембаев Р.С. — магистр, инженер лаборатории пирометаллургии тяжелых цветных металлов АО «ИМиО». E-mail: r.seisembayev@satbayev.university.

Для цитирования: Соколовская Л.В., Кенжалиев Б.К., Квятковский С.А., Семенова А.С., Сейсембаев Р.С. Физико-химические превращения при восстановительной обработке шлаков плавки медных концентратов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 13–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-13-22.

Physical-chemical transformations during reduction treatment of copper concentrate smelting slags

L.V. Sokolovskaya, B.K. Kenzhaliev, S.A. Kvyatkovskiy, A.S. Semenova, R.S. Seisembayev

Satbayev University, Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan

Received 20.12.2019, revised 29.01.2020, accepted for publication 03.02.2020

Abstract: Highly efficient autogenous methods introduced for smelting copper sulfide concentrates led to large volumes of copper-rich slags produced. Existing methods for their processing (such as flotation, various methods of reduction smelting) in separate units are ineffective and

require significant costs. The use of Vanyukov furnaces for copper concentrate processing allows for slag reduction treatment in the furnace itself by creating a separate recovery zone. Due to the need for depleting copper-containing slags, the possibility of their reduction treatment was investigated. For these purposes, the feed including copper concentrates and quartz flux was subjected to oxidizing smelting at $t = 1280\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ several times. The resulting slags were subjected to reduction treatment and analyzed using thermal, X-ray phase, mineralogical, electron probe and chemical analysis. The complete melting temperatures of oxidizing smelting slag samples are noted in the range of $t = 1225\text{--}1280\text{ }^{\circ}\text{C}$. According to mineralogical studies, the main phases of these slags are magnetite (Fe_3O_4) and fayalite ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) represented by large grains. In addition, the samples contain sulfide compounds: chalcocite and bornite solid solutions ($\text{Cu}_2\text{S}\text{--}\text{Cu}_5\text{FeS}_4$), sphalerite (ZnS), galena (PbS). Slag reduction treatment was carried out at $t = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the presence of activated carbon following by a decrease in the copper content in slags by an average of 0.45–0.65 % with the magnetite content reduced by 3.6–3.8 times. Slag samples featured strongly pronounced large fayalite crystals where the fayalite content increased sharply due to magnetite reduction with metallized phases reach in lead and zinc concentrated on grain boundaries. Reduction treatment intensifies the following transformations: the transition of iron from one oxidation state to another ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) to form fayalite, coalescence of sulfide inclusions, and formation of a matte phase containing copper and iron. During the reduction treatment of slags, lead and zinc can be sublimed with their further extraction.

Keywords: copper concentrates, smelting, slags, reduction treatment, chemical composition, physical-chemical transformations, magnetite, fayalite.

Sokolovskaya L.V. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., senior researcher of Laboratory pyrometallurgy of heavy non-ferrous metals of Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC (050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133). E-mail: l.sokolovskaya@satbayev.university.

Kenzhaliev B.K. – Dr. Sci. (Eng.), prof., general director – chairman of the board of the Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC. E-mail: bagdaulet_k@satbayev.university.

Kvyatkovskiy S.A. – Dr. Sci. (Eng.), chief of Laboratory pyrometallurgy of heavy non-ferrous metals of Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC. E-mail: s.kwiatkowski@satbayev.university.

Semenova A.S. – master of technical science, lead engineer of Laboratory pyrometallurgy of heavy non-ferrous metals of Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC. E-mail: a.semenova@satbayev.university.

Seisembayev R.S. – master of technical science, engineer of Laboratory pyrometallurgy of heavy non-ferrous metals of Metallurgy and Ore Beneficiation Institute JSC. E-mail: r.seisembayev@satbayev.university.

For citation: Sokolovskaya L.V., Kenzhaliev B.K., Kvyatkovskiy S.A., Semenova A.S., Seisembayev R.S. Physical-chemical transformations during reduction treatment of copper concentrate smelting slags. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 13–22 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-13-22.

Введение

Основной тенденцией развития пирометаллургического производства меди является повышение комплексности использования сырья при постоянном совершенствовании технологий и оборудования, связанных с реконструкцией и модернизацией существующих производств. При этом необходимо учитывать изменение качества рудных материалов: низкое содержание меди и серы, высокая доля вредных примесей, повышенные концентрации свинца, цинка, мышьяка. В таких условиях основное направление развития медного производства — получение товарной продукции высокого качества, более низкое содержание цветных металлов во всех видах шлаков, включая конвертерные и шлаки огневого рафинирования, утилизация потока сернистого газа с минимальными выбросами в атмосферу [1–4].

С целью повышения эффективности и комплексности использования медного сырья разработаны автогенные процессы, широко внедренные в мировой практике медного производства. Автогенные плавки медного сырья в расплавах

(ПВ, Ausmelt, Isasmelt) в последнее время находят все большее применение на металлургических предприятиях [5–7]. Плавка Ванюкова (ПВ), имея высокую удельную производительность, возможность переработки сырья различного гранулометрического состава и влажности, получения богатых штейнов и газов по диоксиду серы и достаточно бедных по цветным металлам шлаков, кроме перечисленных достоинств обладает перспективами разнообразной эксплуатации при незначительных конструктивных усовершенствованиях. В процессе оптимизации технологического режима и конструкции ПВ возможна разработка эффективной технологии переработки сложных медных материалов и получения бедных отвальных шлаков [8–10].

Перспективным направлением при решении этой проблемы является создание зоны восстановительной обработки шлака в печи, имеющей плавильную и восстановительную части, разделенные перегородкой [11–15]. Такая конструкция печи позволит контролировать обеднение шлака,

разрушить магнетит, превратить его в фаялит, повысить извлечение меди в штейн, получить свинцово-цинковые возгоны. Вследствие чего исследования в направлении обеднения шлака по цветным металлам (меди, свинцу, цинку) и получения свинцово-цинковых возгонов в восстановительной зоне представляются актуальными и своевременными.

Целью работы являлось изучение закономерностей физико-химических превращений при окислительной плавке сульфидных медных концентратов и последующей восстановительной обработке шлаков для создания технологии переработки сырья в двухзонной печи ПВ.

Методика исследований

Была проведена серия окислительных и восстановительных плавков. На основании ранее изученных закономерностей зависимости температурного режима плавки, расхода кварцевого флюса, относительных потерь меди, количества отвального шлака от содержания меди в шихте принято содержание SiO_2 в шлаке около 30 % и выбрана температура плавки 1300 °С [16–18].

Условия проведения окислительных плавков были следующие: навеска шихты — 100 г (шихта с различным содержанием меди составлена из медных концентратов с добавлением кварцевого флюса), температура — 1300 °С, выдержка — 1 ч, расход кислородсодержащего дутья — 20 л/ч. Осуществляли плавки в алундовых тиглях с продувкой кислорода через алундовую трубку в течение всего процесса.

Восстановительной обработке подвергали шлаки окислительных плавков, для чего использовали активированный уголь, содержащий, мас. %: 74,3 С, 0,16 S, 1,12 Fe, 0,93 SiO_2 , 1,56 Al_2O_3 , при этом расход кислородсодержащего дутья составлял 5 л/ч, температура была 1300 °С, расход угля определяли по стехиометрии реакции восстановления магнетита, навеска шлака — 100 г, избыток угля — 10-кратный. Активированный уголь находился на поверхности шлака для создания высокого восстановительного потенциала в реакционном пространстве.

Для анализа физико-химических свойств шлаков выполнены термические исследования на приборе термического анализа «STA 449F3 Jupiter» (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия). Нагрев выполняли со скоростью 15 °С/мин в атмосфере

чистого аргона. Для обработки термограмм использовали программное обеспечение «NETZSCH Proteus».

Пробы шлаков также изучались на электронно-зондовом микроанализаторе (Electron Probe Micro-analyzer) марки JXA-8230 (JEOL, Япония). Электронно-зондовые исследования проводились в режимах СОМРО (изображение минералов в отрадно-рассеянных электронах), WDS (волно-дисперсионная спектроскопия) и EDS (энерго-дисперсионная спектроскопия).

Результаты и их обсуждение

Комплексная переработка сложного полиметаллического сырья в двухзонной печи ПВ предполагает наличие окислительной плавки на штейн и восстановительное обеднение шлаков, при этом зоны должны быть разделены так же, как и газовое пространство каждой из них.

Содержание основных компонентов шихты и продуктов окислительных плавков медных концентратов приведены в табл. 1.

Следует отметить, что концентрации свинца и цинка в шихте и шлаках выполненных экспериментов изменяются незначительно: в шихте — 1,8–2,2 % Pb и 2,2–2,8 % Zn; в шлаках — 1,5–1,8 % Pb и 3,0–3,5 % Zn.

Как свидетельствует анализ полученных результатов, доля меди в отвальных шлаках варьируется от 0,94 до 1,4 %, содержание магнетита (Fe_3O_4) в пробах шлака высокое и составляет 7,6–9,6 %. Полученные при окислительной плавке шлаки необходимо обеднять по меди, что предполагает перевод магнетита в фаялит, т.е. переход $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Пробы шлаков (см. табл. 1), полученных при окислительных плавках медных сульфидных концентратов, имеют термограммы, свидетельствующие о том, что последний этап плавления шлаков находится в интервале $t = 1225\div 1280$ °С. На рис. 1 приведена термограмма шлака, содержащего 0,94 % меди.

На кривой ДТА отмечены эндотермические эффекты с максимальным развитием при $t = 979,8$ и 1126,4 °С. В области развития эффекта с экстремумом 979,8 °С на кривой ДТА плавится геденбергит ($\text{FeO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), в области 1126,4 °С плавится основная масса пробы. Эндотермический эффект с экстремумом при $t = 1226,5$ °С на кривой дДТА — проявление последнего этапа плавления

Таблица 1

Содержание основных компонентов в шихте и продуктах окислительных плавков

Table 1. Content of main components in the feed and oxidizing smelting products

Содержание, %											Масса шлака, г
Шихта				Штейн			Шлак				
Cu	Fe	S	SiO ₂	Cu	S	Fe	Cu	SiO ₂	Fe	Fe ₃ O ₄	
17,2	27,3	27,8	14,4	58,7	22,6	16,0	0,94	31,3	39,6	7,6	45,0
18,2	26,8	28,3	14,8	54,9	23,2	18,8	0,96	30,9	39,1	8,2	45,3
18,9	26,4	28,8	14,1	53,2	23,8	19,1	0,98	30,7	39,2	8,7	45,8
19,1	24,3	29,1	14,3	59,9	23,4	15,6	1,02	30,4	39,8	8,8	44,9
19,3	27,4	29,0	13,9	58,8	21,4	17,9	1,04	30,2	39,2	8,9	45,6
19,8	27,2	29,3	13,2	54,6	21,9	19,8	1,15	30,1	38,9	9,0	46,9
20,2	27,1	29,2	13,4	55,7	91,8	19,7	1,20	30,0	39,5	9,2	47,8
20,4	27,5	29,4	12,8	54,2	21,8	20,0	1,25	29,9	39,7	9,4	48,0
20,7	27,2	29,3	12,4	55,1	21,7	17,7	1,40	29,8	39,9	9,6	48,4

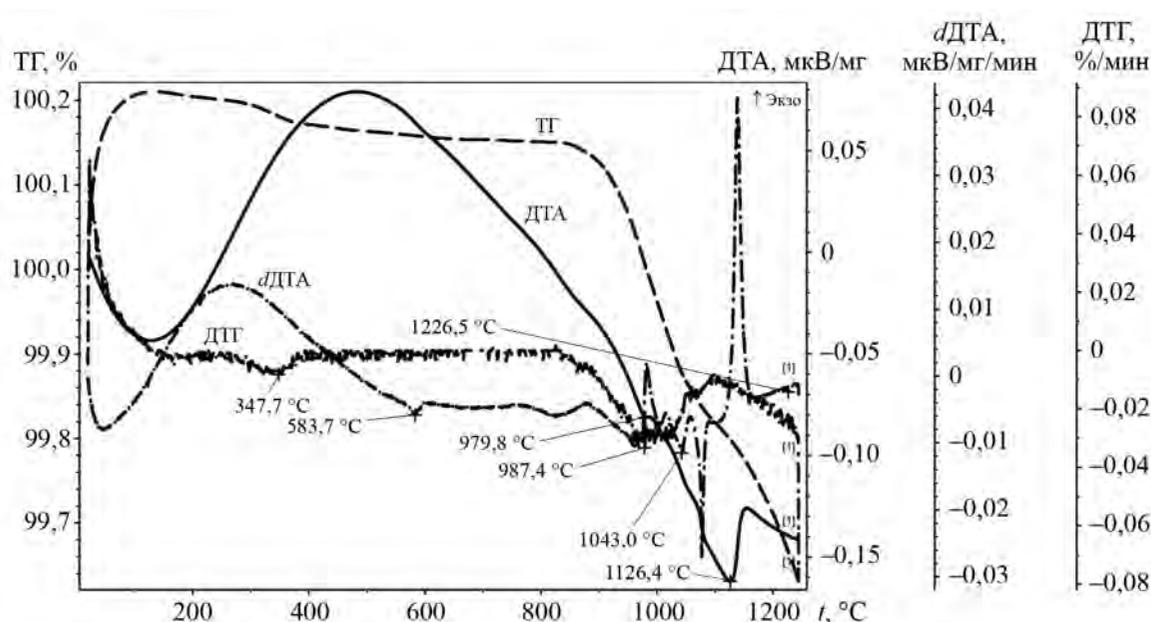


Рис. 1. Термограмма пробы шлака, содержащего 0,94 % меди

Fig. 1. Heat pattern of the slag sample containing 0.94 % copper

шлака. На кривой *dDTA* зафиксированы дополнительные эндотермические эффекты с экстремумами при $t = 583,7$ и 1043 °С. Слабый эндотермический эффект с экстремумом при $t = 583,7$ °С на кривой *dDTA* можно отнести к полиморфному превращению одного из сульфатов, а эндотермический эффект с экстремумом при $t = 1043$ °С связан с полиморфным превращением соединений типа шпинелей. Минимум на кривой *DTG* при $t = 347,7$ °С отражает дегидратацию соединений

железа, при $t = 987,4$ °С происходит разложение сульфата цинка.

Минералогический состав шлаков всех опытов идентичен и включает следующие фазы: магнетит $FeFe_2O_4$, представленный мелкими и крупными зернами, тонкими и крупными дендритоподобными сростками; деляфоссит $CuFeO_2$ в виде тонких иголок; диопсид $CaMgSi_2O_6$; фаялит Fe_2SiO_4 ; кроме того, по всему полю аншлифа присутствуют включения сульфидного состава:

халькозин-борнитовый твердый раствор Cu_2S — Cu_5FeS_4 , галенит PbS , тонкие прожилки металлической меди, мелкие корольки металлического свинца, скопления из мелких зерен сфалерита ZnS (рис. 2, *а*). Увеличение изображения участка аншлифа до $\times 1000$ позволяет уточнить состав зерен и конфигурацию внедрения окисленных и сульфидных фаз (рис. 2, *б*).

Распределение элементов по аншлифу пробы, представленное на рис. 3, свидетельствует о рав-

номерном распределении между зернами оксидов железа, кремния, кальция, а также мелких сульфидных включений меди, свинца, цинка.

Выполненные рентгенофазовые исследования проб шлаков показывают, что основными фазами являются оксиды железа Fe_3O_4 , Fe_2O_3 (более 50 %), фаялит (~20 %), остальное — оксиды цинка, магния, алюминия, свинца.

Для оптимального разделения фаз штейна и шлака необходимо снизить содержание магнети-

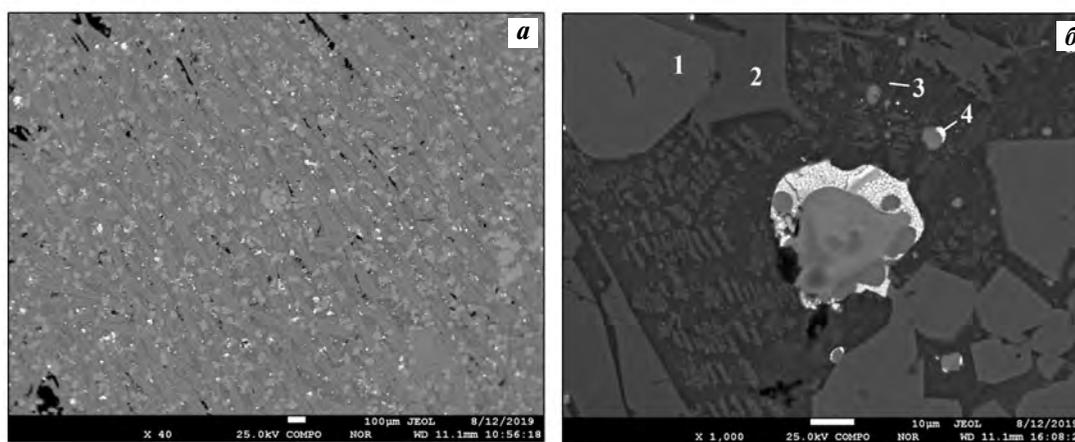


Рис. 2. Микроструктура пробы шлака, содержащего 0,94 % меди (*а*), с точками локального зондирования (*б*), состава, мас. %: 1 — 32,43 O, 59,52 Fe, 3,65 Zn; 2 — 34,77 O, 11,87 Si, 0,66 Ca, 46,51 Fe, 5,02 Zn; 3 — 42,39 O, 14,64 Si, 2,08 S, 4,96 Ca, 18,39 Fe, 7,38 Zn; 4 — 12,10 O, 1,38 Si, 7,64 S, 12,77 Fe, 3,55 Cu, 10,45 Zn, 11,92 Pb

Fig. 2. Microstructure of the slag sample containing 0.94 % copper (*a*), with local probing points (*b*), with the composition, wt. %: 1 — 32.43 O, 59.52 Fe, 3.65 Zn; 2 — 34.77 O, 11.87 Si, 0.66 Ca, 46.51 Fe, 5.02 Zn; 3 — 42.39 O, 14.64 Si, 2.08 S, 4.96 Ca, 18.39 Fe, 7.38 Zn; 4 — 12.10 O, 1.38 Si, 7.64 S, 12.77 Fe, 3.55 Cu, 10.45 Zn, 11.92 Pb

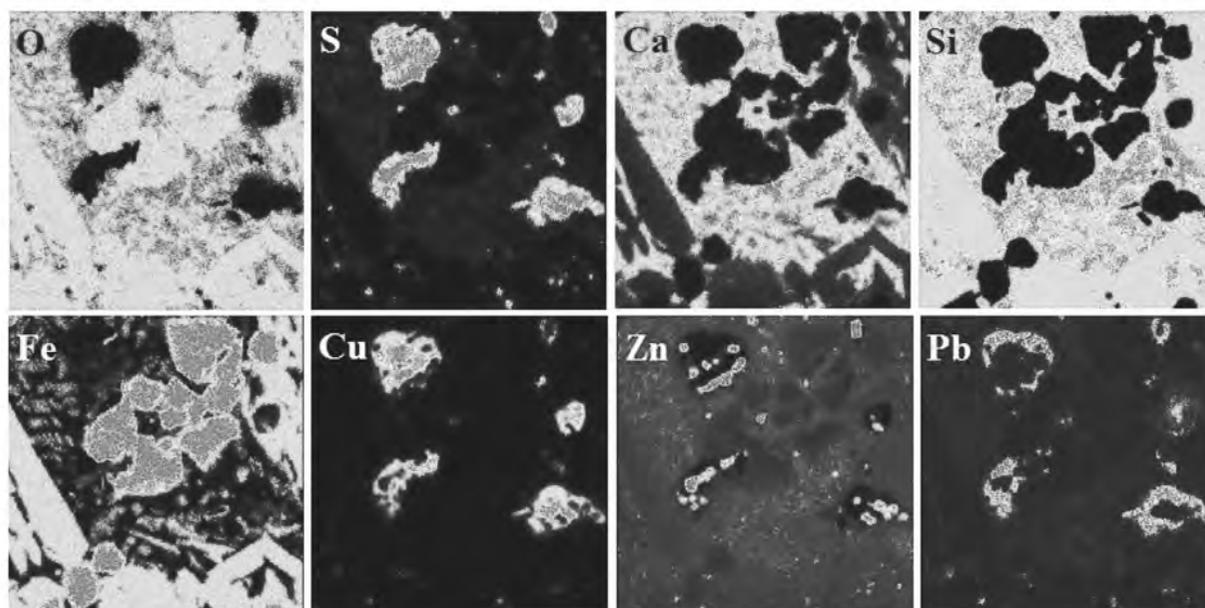


Рис. 3. Распределение элементов в пробе шлака, содержащего 0,94 % меди

Fig. 3. Distribution of elements in the slag sample containing 0.94 % copper

та Fe_3O_4 , повысить температуру до оптимального значения, увеличить поверхностное натяжение и уменьшить вязкость расплава, что возможно при введении восстановителя и создании восстановительной атмосферы, влияющих на перевод трехвалентного железа в двухвалентное [19–21].

В условиях жидкофазного режима степень восстановления твердым углеродом выше, чем оксидом углерода (СО), вследствие чего переход железа из трехвалентного в двухвалентное состояние повлечет процессы образования фаялита, укрупнение тонкой сульфидной взвеси и интенсификацию отстаивания сульфидных частиц в штейновую фазу [22–24]. Для решения этой проблемы проведены эксперименты, направленные на снижение содержания меди в шлаках и перевод магнетита в фаялит. Результаты химического анализа шлака после восстановительной обработки приведены в табл. 2.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что восстановительная обработка шлаков позволила значительно снизить содержание меди в шлаках (на 0,45–0,65 %), а также долю свинца и цинка (на 0,9–1,5 и 2,2–2,6 % соответственно); количество магнетита уменьшилось на 5,6–7,0 %.

Термические исследования показали, что температуры плавления шлаков снизились и находятся в интервале 1125–1180 °С. На рис. 4 приведена термограмма шлака, содержащего 0,4 % Cu. Уста-

новлено, что на кривой ДТА проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при температурах 987,1 и 1129,4 °С. На кривой $d\text{ДТА}$ зафиксирован слабый эндотермический эффект с экстремумом при $t = 576,4$ °С. На кривой ДТГ выявлены минимумы при $t = 345,7$ и 881,7 °С. В области развития эффекта с экстремумом при $t = 987,1$ °С на кривой ДТА отмечено плавление геденбергита ($\text{FeO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), а при $t = 1129,4$ °С плавится основная масса пробы. Минимум на кривой ДТГ при $t = 345,7$ °С отражает выгорание углерода, а при $t = 881,7$ °С — проявление углерода из более глубоких слоев пробы.

По данным рентгенофазового качественного анализа, в пробе значительно возросло количество фаялита (в 3–4 раза), а фазы, содержащей магнетит, не обнаружено.

Минералогический анализ проб шлаков после восстановительной обработки показал, что по всему полю аншлифа расположены крупные зерна фаялита ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), тонкие прожилки металлического свинца, цинка, меди, диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (слегка буроватый, анизотропный), а также стекло бесцветное, изотропное. При изучении проб восстановленного шлака с помощью электронно-зондового микроанализа установлено, что структура шлака изменилась (рис. 5, а) — на границе зерен выделились металлизированные фазы, содержащие повышенное содержание свинца и цинка. Анализ изменения фазового состава проб шлаков

Таблица 2
Содержание основных компонентов в шлаках

Table 2. Content of main components in slags

Содержание, %								Расход угля по стехиометрии (74,3 % С), г
Шлак, полученный при окислительной плавке				Шлак после восстановительной обработки				
Cu	Fe_3O_4	Pb	Zn	Cu	Fe_3O_4	Pb	Zn	
0,94	7,6	1,6	3,1	0,40	2,0	0,3	0,9	0,529
0,96	8,2	1,6	3,2	0,49	2,2	0,6	0,9	0,571
0,98	8,7	1,5	3,1	0,55	2,3	0,5	0,8	0,606
1,02	8,8	1,7	3,3	0,58	2,3	0,4	0,7	0,613
1,04	8,9	1,8	3,0	0,60	2,4	0,3	0,8	0,619
1,15	9,0	1,6	3,4	0,64	2,5	0,5	0,9	0,627
1,20	9,2	1,6	3,5	0,68	2,5	0,7	1,1	0,640
1,25	9,4	1,8	3,3	0,70	2,6	0,6	1,0	0,654
1,40	9,6	1,7	3,5	0,75	2,6	0,7	1,2	0,668

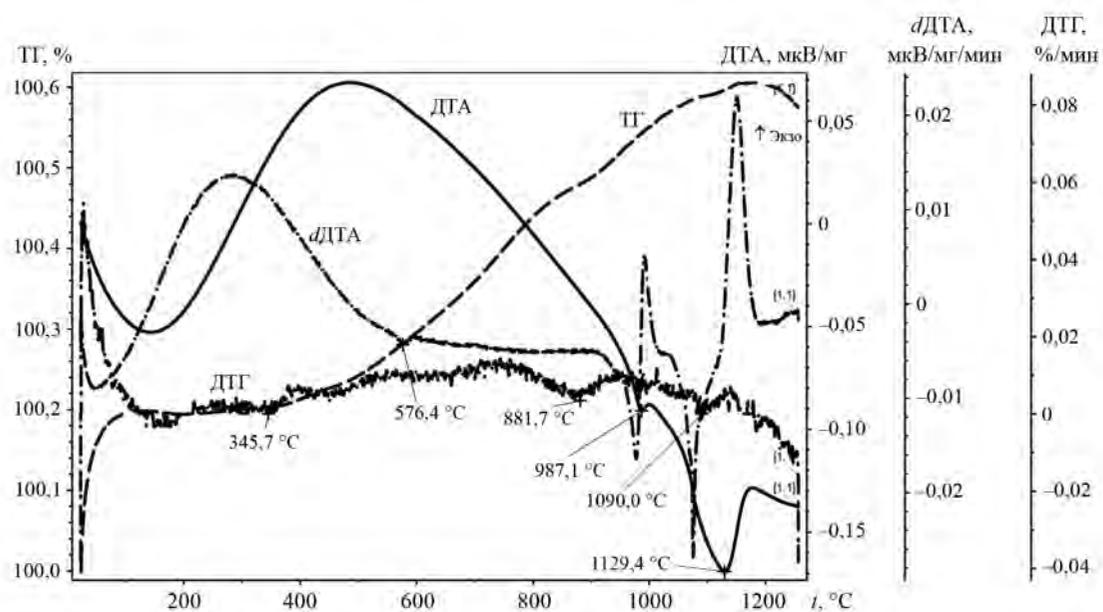


Рис. 4. Термограмма шлака, содержащего 0,4 % меди

Fig. 4. Heat pattern of slag containing 0.4 % copper

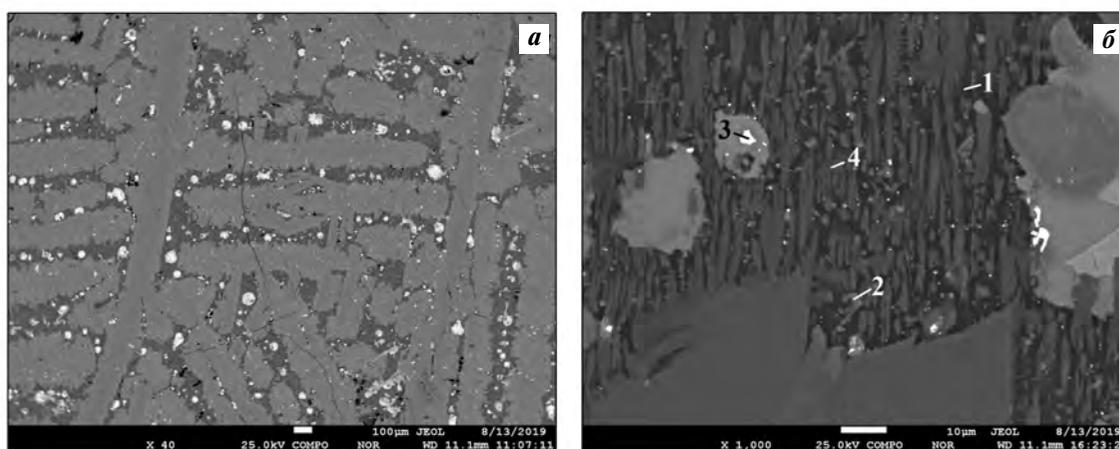


Рис. 5. Микроструктура пробы шлака, содержащего 0,4 % меди (а), с точками локального зондирования (б) состава, мас. %: 1 – 41,81 O, 16,17 Si, 0,94 S, 4,31 Ca, 14,71 Fe, 2,76 Zn; 2 – 19,69 O, 10,54 Si, 10,90 S, 3,43 Ca, 17,47 Fe, 18,81 Zn; 3 – 4,91 S, 4,65 Fe, 13,19 Zn, 58,61 Pb; 4 – 38,47 O, 14,83 Si, 1,53 S, 8,25 Ca, 22,51 Fe, 0,74 Cu, 4,08 Zn

Fig. 5. Microstructure of the slag sample containing 0.4 % copper (a), with local probing points (b) with the composition, wt. %: 1 – 41.81 O, 16.17 Si, 0.94 S, 4.31 Ca, 14.71 Fe, 2.76 Zn; 2 – 19.69 O, 10.54 Si, 10.90 S, 3.43 Ca, 17.47 Fe, 18.81 Zn; 3 – 4.91 S, 4.65 Fe, 13.19 Zn, 58.61 Pb; 4 – 38.47 O, 14.83 Si, 1.53 S, 8.25 Ca, 22.51 Fe, 0.74 Cu, 4.08 Zn

после восстановления при увеличении изображения до $\times 1000$ определяет полноту протекания процесса (рис. 5, б).

Распределение по элементам восстановленных проб шлаков свидетельствует об уменьшении содержания меди в шлаках и увеличении доли таких элементов, как железо, свинец, цинк (рис. 6).

В сравнении с результатами проб шлаков после

окислительной плавки в пробах восстановленного шлака отмечаются ярко выраженные крупные кристаллы фаялита, причем количество его после восстановления возрастает в несколько раз. Отмечаются металлизированные включения с образованием штейновой фазы, которая легко отстаивается от общей массы шлака за счет произошедших фазовых превращений.

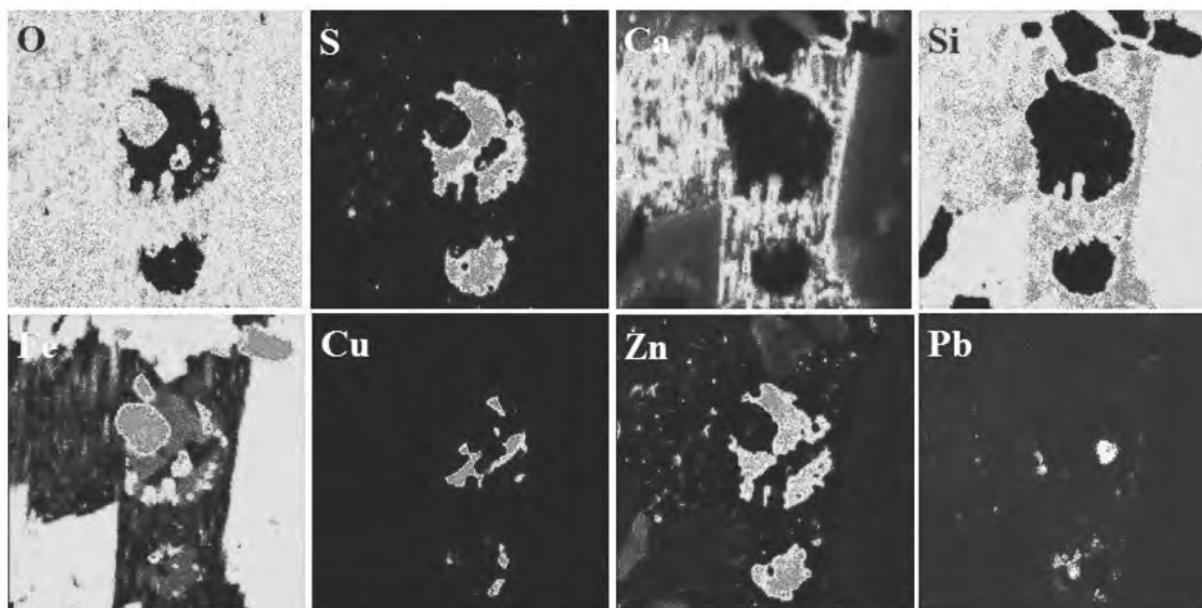


Рис. 6. Распределение элементов в пробе шлака, содержащего 0,4 % меди

Fig. 6. Distribution of elements in the slag sample containing 0.4 % copper

Выводы

1. В связи с тенденцией развития медного производства к повышению содержания цветных металлов в получаемых штейнах возникает проблема обеднения образующихся при этом шлаков. Выполненными исследованиями показана необходимость обеднения шлаков восстановительной обработкой. Получение богатых по меди штейнов (53,2—59,9 % Cu) при окислительной плавке медной сульфидной шихты привело к образованию шлаков, содержащих 0,94—1,40 % Cu и 7,6—9,6 % магнетита.

2. Восстановительная обработка шлака снижает количество трехвалентного железа, т.е. происходит разрушение магнетита, при этом железо переходит в фаялит, содержание магнетита снижается до 2,0—2,6 %, что приводит к уменьшению содержания меди в шлаках до 0,40—0,75 %. Рентгенофазовым и минералогическим методами анализа показано, что ~80÷90 % основного вещества шлака составляет фаялит.

3. Эффективность процесса восстановительной обработки обуславливается температурным режимом, временем восстановления, способом подачи восстановителя. Исследованиями установлено, что оптимальная температура восстановительной обработки, составляющая 1280—1300 °С, обеспечивает полное расплавление шлака. При

восстановлении шлаков наблюдаются разрушение магнетита, образование упорядоченной структуры фаялита и формирование металлизированной фазы, включающей сульфиды меди и железа, которые переходят в штейновую фазу. Кроме того, происходит интенсивная возгонка легколетучих свинца и цинка, содержание которых в шлаках после восстановления снижается в 3—5 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках выполнения программы № BR05236406.

Funding: *The research was funded by the Science Committee under the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan as part of implemented Program № BR05236406.*

Литература/References

1. Bellemans I., De Wilde E., Moelans N., Verbeken K. Metal losses in pyrometallurgical operations — A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 255. P. 47—63. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.08.001>.
2. Guo Z., Pan J., Zhu D., Congcong Y. Mechanism of composite additive in promoting reduction of copper slag to produce direct reduction iron for weathering resistant steel. *Powder Technol.* 2018. Vol. 329. P. 55—64. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.063>.
3. Guo Z., Pan J., Zhu D., Zhang F. Innovative methodolo-

- gy for comprehensive and harmless utilization of waste copper slag via selective reduction-magnetic separation process. *J. Cleaner Product.* 2018. Vol. 187. P. 910–922. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.264>.
4. Sarfo P., Wyss G., Ma G., Das A., Young C. Carbothermal reduction of copper smelter slag for recycling into pig iron and glass. *Miner. Eng.* 2017. Vol. 107. P. 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.006>.
 5. Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш. Развитие автогенных процессов в металлургии меди и никеля. *Цвет. металлы.* 2003. No. 7. С. 58–63.
Ryabko A.G., Tsemekhman L.Sh. The development of autogenous processes in the metallurgy of copper and nickel. *Tsvetnye metally.* 2003. No. 7. P. 58–63 (In Russ.).
 6. Лазарев В.И., Спесивцев А.В., Быстров В.П., Ладин Н.А., Зайцев В.И. Развитие плавки Ванюкова с обеднением шлаков. *Цвет. металлы.* 2000. No. 6. С. 33–36.
Lazarev V.I., Spesivtsev A.V., Bystrov V.P., Ladin N.A., Zaitsev V.I. The development of Vanyukov smelting with depletion of slag. *Tsvetnye metally.* 2000. No. 6. P. 33–36 (In Russ.).
 7. Okanigbe D.O., Popoola A.P.I., Adeleke A.A., Otunniyi I.O., Popoola O.M. Investigating the impact of pretreating a waste copper smelter dust for likely higher recovery of copper. In: *Procedia 2nd Int. conf. on sustainable materials processing and manufacturing (SMPM 2019)* (8–10 March 2019). Johannesburg: University of Johannesburg, 2019. P. 430–435.
 8. Wang Q.-m., Guo X.-y., Tian Q.-h. Copper smelting mechanism in oxygen bottom-blown furnace. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2017. Vol. 27. Iss. 4. P. 946–953. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60110-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60110-9).
 9. Chen C., Zhang L., Jahanshahi S. Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting process. *Metall. Mater. Trans. B.* 2010. Vol. 41. Iss. 6. P. 1175–1185. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9431-z>.
 10. Gonzalea C., Parra R., Klenovcanova A., Imris I., Sanchez M. Reduction of Chilean copper slags: a case of waste management project. *Scand. J. Metall.* 2005. Vol. 34. Iss. 2. P. 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00740.x>.
 11. Мартиросян В.А., Сасунцян М.Э. Исследование шлаков металлургических заводов Армении при тонком измельчении. *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 2019. Т. 62. No. 1. С. 8–14. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-1-8-14>.
Martirosyan V.A., Sasuntsyan M.E. Slags of the metallurgical plants of Armenia at fine grinding. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya.* 2019. Vol. 62. No. 1. P. 8–14 (In Russ.).
 12. Цымбулов Л.Б., Колосова Е.Ю., Князев М.В. Термодинамический анализ равновесия между шлаком и черновой медью в двухзонной конвертерной печи Ванюкова. *Цвет. металлы.* 2009. No. 7. С. 30–35.
Tsybulov L.B., Kolosova E.Yu., Knyazev M.V. The thermodynamic analysis of equilibrium between slag and blister copper in Vanyukov two. *Tsvetnye metally.* 2009. No. 7. P. 30–35 (In Russ.).
 13. Комков А.А., Быстров В.П., Федоров А.Н. Исследование поведения меди и никеля при глубоком окислении штейна в присутствии шлака. *Цвет. металлы.* 2006. No. 9. С. 11–15.
Komkov A.A., Bystrov V.P., Fedorov A.N. Investigation of the behavior of copper and nickel during the deep oxidation of matte in the presence of slag. *Tsvetnye metally.* 2006. No. 9. P. 11–15 (In Russ.).
 14. Комков А.А., Быстров В.П., Рогачев М.Б. Распределение примесей при плавке медного сульфидного сырья в печи Ванюкова. *Цвет. металлы.* 2006. No. 5. С. 17–24.
Komkov A.A., Bystrov V.P., Rogachev M.B. Distribution of impurities during melting of copper sulfide raw materials in Vanyukov furnace. *Tsvetnye metally.* 2006. No. 5. P. 17–24 (In Russ.).
 15. Русаков М.Р. Конструкция обеднительного агрегата для процесса высокоинтенсивного обеднения шлака. *Цвет. металлы.* 2006. No. 10. С. 28–33.
Rusakov M.R. The design of the depletion unit for the process of high-intensity depletion of slag. *Tsvetnye metally.* 2006. No. 10. P. 28–33 (In Russ.).
 16. Кенжалиев Б.К., Квятковский С.А., Кожухметов С.М., Соколовская Л.В., Семенова А.С. Обеднение отвальных шлаков Балхашского медеплавильного завода. *Комплекс. использ. минер. сырья.* 2018. No. 3. С. 45–53. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.16>.
Kenzhaliev B.K., Kvyatkovskii S.A., Kozhakhmetov S.M., Sokolovskaya L.V., Semenova A.S. Depletion of waste slag of Balkhash copper smelter. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya.* 2018. No. 3. P. 45–53 (In Russ.).
 17. Кенжалиев Б.К., Квятковский С.А., Кожухметов С.М., Соколовская Л.В., Кенжалиев Э.Б., Семенова А.С. Отработка технологических параметров обеднения отвальных шлаков Балхашского медеплавильного завода. *Металлург.* 2019. No. 7. С. 78–83.
Kenzhaliev B.K., Kvyatkovskii S.A., Kozhakhmetov S.M., Sokolovskaya L.V., Kenzhaliev E.B., Semenova A.S. Determination of optimum production parameters for depletion of balkhash copper-smelting plant dump slags. *Metallurgist.* 2019. Vol. 63. Iss. 7–8. P. 759–765. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00886-9>.
 18. Бекенов М.С., Соколовская Л.В., Квятковская М.Н., Семенова А.С. Переработка сульфидных концентратов

- в печи Ванюкова с обеднением шлаков по меди. *Комплекс. использ. минер. сырья*. 2010. No. 5. С. 14—20. *Bekenov M.S., Sokolovskaya L.V., Kvyatkovskaya M.N., Setenova A.S.* Processing sulfide concentrates by Vanyukov smelting with decrease content copper in slag. *Комплексное использование минерального сырья*. 2010. No. 5. P. 14—20 (In Russ.).
19. *Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И.* Карботермическое восстановление металлов в системе FeS—Cu_{1,96}S—CaO. *Металлы*. 2019. No. 2. С. 25—32. *Selivanov E.N., Gulyaeva R.I.* Carbothermic reduction of metals in the FeS—Cu_{1,96}S—CaO system. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2019. Iss. 3. P. 216—222. <https://doi.org/10.1134/S003602951903011X>.
20. *Charkin D.O., Sadakov A.V., Omel'yanovskii O.E., Kazakov S.M.* Synthesis, crystal structure, and properties of novel perovskiteoxychalcogenides, Ca₂CuFeO₃Ch (Ch = S, Se). *Mater. Res. Bull.* 2010. Vol. 45. Iss. 12. P. 2012—2016. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.07.023>.
21. *Gulyaeva R., Selivanov E., Mansurova A.* Kinetics of the calcium oxysulfides reduction by carbon monoxide. *Defect Diffusion Forum*. 2009. Vol. 283—286. P. 539—544. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.539>.
22. *Кузнецов Ю.С., Качурина О.И.* Термодинамический анализ процессов восстановления оксидов железа с использованием углерода и паров воды. *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2019. Т. 62. No. 5. С. 394—406. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-394-406>. *Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I.* Thermodynamic analysis of iron oxides reduction using carbon and water vapour. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*. 2019. Vol. 62. No. 5. P. 394—406 (In Russ.).
23. *Avarmaa K., Klemettinen L., O'Brien H., Taskinen P.* Urban mining of precious metals via oxidizing copper smelting. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 133. P. 95—102. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.006>.
24. *Shui L., Cui Z., Ma X., Rhamdhani M.A., Nguen A.V., Zhao B.* Understanding of bath surface wave in bottom blown copper smelting furnace. *Metall. Mater. Trans. B*. 2016. Vol. 47. Iss. 1. P. 135—144. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0466-z>.

КИНЕТИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА КОНИ МАНСУР

© 2020 г. **З.Х. Гайбуллаева, Г.Т. Насимов, А. Шарифов**

Филиал Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСиС»,
г. Душанбе, Респ. Таджикистан

Дангаринский государственный университет, г. Дангара, Респ. Таджикистан

Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, г. Душанбе, Респ. Таджикистан

Статья поступила в редакцию 19.03.20 г., доработана 22.05.20 г., подписана в печать 27.05.20 г.

Аннотация: Приведены характеристики галенитсодержащего концентрата Кони Мансур (Респ. Таджикистан) и результаты кинетических исследований его выщелачивания в растворе азотной кислоты. Основными минералами (фазами) данного концентрата являются галенит (PbS), сфалерит (ZnS), пирит (FeS₂), халькопирит (CuFeS₂), англезит (PbSO₄) и кварц (SiO₂). В исследованиях использована проба концентрата следующего химического состава, мас. %: Pb – 46,56, Zn – 4,01, Fe – 20,55, Cu – 2,03, S – 21,78, Si – 3,78, Al – 1,29. Размер частиц концентрата варьируется в пределах 0,84–148,26 мкм. Оптимальными условиями осуществления азотно-кислотного выщелачивания концентрата являются: температура $t = 55 \pm 65$ °С, концентрация кислоты 1,5–2,0 моль/дм³, время переработки смеси концентрата с кислотой 70–90 мин. Выщелачивание минералов концентрата в растворе кислоты протекает, согласно механизму сокращения поверхности частиц, при температурах 45–65 °С в кинетической области с энергией активации $E = 46,78$ кДж/моль, а при $t < 45$ °С реакция азотно-кислотного выщелачивания концентрата тормозится диффузионным переносом кислоты к поверхности частиц с величиной $E = 12,4$ кДж/моль. Предложена технологическая схема переработки концентрата, основанная на результатах кинетики реакции выщелачивания минералов, и охарактеризованы ее основные стадии, которые не имеют выбросов газов и отходов, экологически чистые, не загрязняют природную среду, выполняются в закрытом циклическом режиме с многократным применением азотной кислоты, что значительно снижает себестоимость процесса выщелачивания концентрата. Образующиеся попутные вещества являются ценным материалом для использования в различных производствах.

Ключевые слова: галенитсодержащий концентрат, выщелачивание, кинетика, температура, раствор азотной кислоты, газы, нитратные соли, электроосаждение, свинец.

Гайбуллаева З.Х. – канд. хим. наук, доцент кафедры «Ресурсосберегающие и энергосберегающие технологии» филиала НИТУ «МИСиС» (734003, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. Назаршоева, 7). E-mail: zumratihabib@rambler.ru.

Насимов Г.Т. – рук-ль центра управления международными проектами и аккредитацией Дангаринского государственного университета (735320, Респ. Таджикистан, г. Дангара, ул. Маркази, 25). E-mail: winnasim@gmail.com.

Шарифов А. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Технологии химического производства» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими (734042, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. акад. Раджабова, 10). E-mail: Sharifov49@mail.ru.

Для цитирования: Гайбуллаева З.Х., Насимов Г.Т., Шарифов А. Кинетика и технология переработки галенитсодержащего концентрата Кони Мансур. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 23–32.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-23-32.

Kinetics and technology of galenite-containing Koni Mansur concentrate processing

Z.H. Gaibullaeva, G.T. Nasymov, A. Sharifov

Branch of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Dushanbe, Republic Tajikistan

Dangara State University, Dangara, Republic Tajikistan

Tajik Technical University, Dushanbe, Republic Tajikistan

Received 19.03.2020, revised 22.05.2020, accepted for publication 27.05.2020

Abstract: This study presents the characteristics of the Koni Mansur (Tajikistan) galena concentrate along with the kinetic study results for its leaching in the nitric acid solution. The main minerals (phases) of this concentrate are galena (PbS), sphalerite (ZnS), pyrite (FeS₂), chalcoc-

pyrite (CuFeS_2), anglesite (PbSO_4) and quartz (SiO_2). The study uses a sample of the concentrate with the following chemical composition, wt. %: Pb – 46.56, Zn – 4.01, Fe – 20.55, Cu – 2.03, S – 21.78, Si – 3.78 and Al – 1.29. The concentrate particle size varies between 0.84 and 148.26 μm . Optimal conditions for the concentrate nitric acid leaching are found to be: temperature $t = 55\text{--}65$ °C, acid concentration 1.5–2.0 M and the time of concentrate and acid mixture processing 70–90 min. The leaching of concentrate minerals in the acid solution follows the shrinking core mechanism, at 45–65 °C within the kinetic region and with activation energy $E = 46.78$ kJ/mol. At temperatures below 45 °C, the concentrate nitric acid leaching reaction is inhibited by acid diffusion transfer to the surface of particles with activation energy $E = 12.4$ kJ/mol. The concentrate processing flow chart is proposed based on the kinetic study results obtained for the mineral leaching process with its main stages described as zero-emission and zero-waste, environmentally friendly, and implemented in a closed cyclic mode with nitric acid regeneration. This results in a significantly cost-effective route for the concentrate leaching process. The resulting associated chemicals are valuable for use in a wide range of industries.

Keywords: galenite concentrate, leaching, kinetics, temperature, nitric acid solution, gases, nitrate salts, electrodeposition, lead.

Gaibullaeva Z.H. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof. of the Department «Resource saving and energy saving technologies» of branch of NUST «MISIS» (734003, Republic Tajikistan, Dushanbe, Nazarshoeva str., 7).
E-mail: zumratihabib@rambler.ru.

Nasymov G.T. – head of the Department of international projects and accreditation of Dangara State University (735320, Republic Tajikistan, Dangara, Markazi str., 25). E-mail: winnasim@gmail.com.

Sharifov A. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department «Chemistry technology» of Tajik Technical University (734042, Republic Tajikistan, Dushanbe, Acad. Rajabov str., 10). E-mail: Sharifov49@mail.ru.

For citation: Gaibullaeva Z.H., Nasymov G.T., Sharifov A. Kinetics and technology of galenite-containing Koni Mansur concentrate processing. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 23–32 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-23-32.

Введение

До недавнего времени переработка свинец-содержащего концентрата в основном осуществлялась пирометаллургическими способами [1]. Однако, как отмечается в работе [2], пирометаллургические методы получения свинца и других металлов из состава свинецсодержащих концентратов имеют ряд недостатков, в том числе: многостадийность производства, относительно низкая степень извлечения металла, большая стоимость процессов переработки сырья, экологическая опасность производства вследствие образования большого количества серосодержащих газов, выбрасываемых в атмосферу. Этим недостаткам отчасти лишены гидрометаллургические способы переработки минерального сырья, поэтому в последние годы они развиваются и применительно к переработке свинецсодержащих концентратов. В работах [3–9] изложены результаты исследований по растворимости свинецсодержащих минералов и веществ в различных растворителях, изучена кинетика химических процессов и рассмотрены наиболее разработанные гидрометаллургические технологии переработки свинцово-цинковых концентратов.

В работе [2] обобщены основные технологические схемы гидрометаллургической переработки свинцовых концентратов, основанные на использовании серной и соляной кислот. Указана также

перспективность применения гидрометаллургических схем с использованием азотной кислоты для получения свинца и его соединений из свинецсодержащего сырья. Отмечается, что азотная кислота, представляя собой активный окислитель сульфидных минералов, в сочетании с высокой растворимостью нитрата свинца позволяет добиться хороших результатов переработки свинецсодержащего сырья с помощью гидрометаллургических схем. При этом степень извлечения свинца в раствор достигает 92–96 % при степени окисления галенита 98,0–99,5 %, однако такое высокое извлечение возможно за счет применения двухстадийного вскрытия сырья с использованием промежуточной карбонизации кеков.

Наиболее оптимальной технологической схемой химического процесса является та, которая основана на результатах кинетических исследований переработки сырья для получения целевого продукта. В работе [10] изучены основные закономерности кинетики взаимодействия сульфида свинца с водными растворами азотной кислоты и составы образующихся продуктов — на их основе проведен поиск приемлемых способов выщелачивания концентрата для гидрометаллургической технологии. В работе [11] исследованием кинетики процесса выщелачивания полиметаллических сульфидных веществ показано, что порядок реак-

ции по отдельным компонентам в среднем составляет 0,54 и скорость реакции лимитируется кинетическими стадиями. Наиболее существенными факторами, влияющими на скорость реакции, являются тип сульфидов и площадь их поверхности, а также концентрация азотной кислоты.

В Таджикистане расположено крупнейшее месторождение свинцово-цинковой руды — Большой Кони Мансур (чаще его называют Кони Мансур) [12]. Разведанные запасы месторождения составляют около 1 млрд т руды со средним содержанием серебра — 49 г/т, свинца — 0,49 %, цинка — 0,38 %. Минеральный состав руды следующий: кварц, полевые шпаты, серецит, глинистые минералы, сульфиды, преимущественно сфалерит (ZnS) и галенит (PbS). Месторождение Кони Мансур признано специалистами как одно из крупнейших в мире месторождений серебра и свинца. Общее количество запасов серебра в данном месторождении составляет более 50 тыс. т [13].

Ранее нами были проведены работы по определению гранулометрического, минералогического и химического составов и свойств галенитсодержащего концентрата данного месторождения, а также кинетические исследования азотно-кислотного выщелачивания концентрата при широком варьировании температуры, концентрации кислоты, времени перемешивания концентрата с раствором HNO_3 [14–16]. Основываясь на результатах данных исследований, нами разработана комплексная технология гидрометаллургического способа переработки галенитсодержащего концентрата Кони Мансур, утилизации попутных продуктов выщелачивания концентрата и электроосаждения металлов его состава. Ниже изложены характеристики гранулометрического и химического составов концентрата, итоговые результаты кинетических исследований и описаны основные стадии предложенной технологии его переработки.

Характеристики состава галенитсодержащего концентрата Кони Мансур

Свинцово-цинковый полиметаллический концентрат Кони Мансур является порошком с характерной зеленовато-черной окраской с легким желтоватым тоном. На рис. 1 для наглядности изображена проба концентрата.

В исследованиях в основном использована

средняя проба концентрата следующего химического состава, мас. %:

Pb.....	46,56	Cu.....	2,03
S.....	21,78	Si.....	3,78
Zn.....	4,01	Al.....	1,29
Fe.....	20,55		

Распределение частиц концентрата по размерам для исследуемой пробы описывается зависимостью, показанной на рис. 2. Размеры частиц концентрата изменяются в диапазоне 0,84–148,26 мкм, однако преобладающими являются фракции от 23,13 до 121,38 мкм, при этом значения D_{10} , D_{50} и D_{90} составляют соответственно 5,13, 35,28 и 76,32 мкм. Расчетное усредненное значение размера частиц в исследованиях принято 53 мкм.

Свинцово-цинковый концентрат Кони Мансур богат железом и, примерно в одинаковых коли-



Рис. 1. Фотографическое изображение пробы свинцово-цинкового концентрата Кони Мансур

Fig. 1. Photographic image of the Koni Mansur lead-zinc concentrate sample

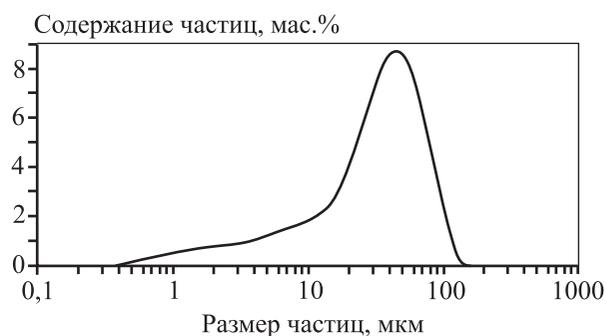


Рис. 2. Распределение частиц концентрата руды месторождения Кони Мансур по размерам

Fig. 2. Particle size distribution of the Koni Mansur deposit ore concentrate

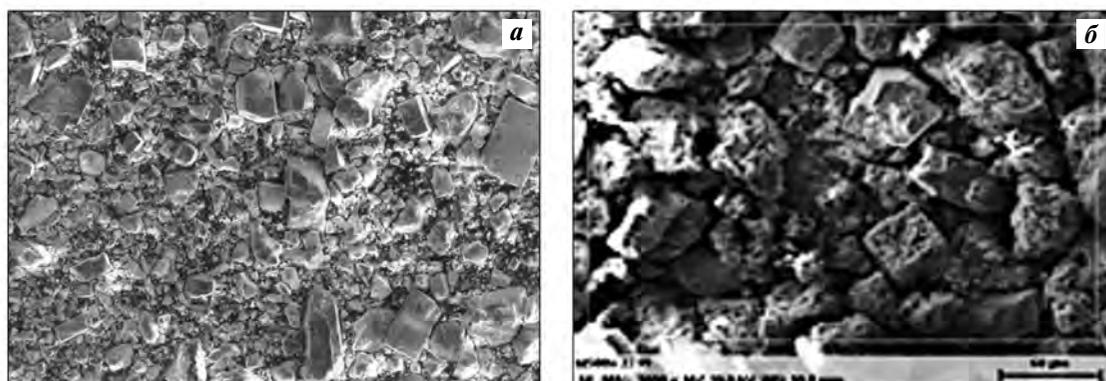


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение свежей пробы концентрата Кони Мансур (*a*) и его твердого остатка после выщелачивания в растворе азотной кислоты с концентрацией 3,0 моль/дм³ при температуре 65 °С (*б*)

Fig. 3. Electron microscope image of the fresh sample of the Koni Mansur concentrate (*a*) and its solid residue after leaching in the nitric acid solution with a concentration of 3.0 mol/dm³ at 65 °C (*b*)

чества, цинком и кремнием, в нем также присутствует алюминий, но его содержание мало по сравнению с другими металлами. Электронно-микроскопическое изображение пробы концентрата до выщелачивания показывает (рис. 3, *a*), что он обладает более проявленной крупногранулированной структурой. Электронное изображение частиц концентрата после выщелачивания (рис. 3, *б*) свидетельствует об образующихся осадках, состоящих в основном из кремнезема.

Из рис. 3 наглядно видно, как изменилась морфология частиц — более крупные частицы раздробляются, и за их счет возрастает содержание мелких частиц, растворение галенита в кислоте происходит с поверхности частиц.

Кинетические результаты выщелачивания галенитсодержащего концентрата Кони Мансур

Кинетические исследования азотно-кислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата Кони Мансур были проведены при варьированиях температуры — от 25 до 65 °С, концентрации кислоты — от 0,5 до 3,0 моль/дм³ и времени выщелачивания — от 5 до 90 мин [15, 16]. Влияние каждого фактора на кинетику реакции определяли изменением его значения при постоянстве значений других факторов. Индивидуальное и совместное влияние параметров на степень извлечения свинца из концентрата оценивали путем моделирования процесса выщелачивания концентрата с применением метода планирования экспе-

римента или полнофакториального дизайна (Full Factorial Design) со статистическим программным обеспечением MINITAB 15.0 [17].

Частное влияние параметров на степень извлечения свинца составило, %: для температуры — 42,8, концентрации кислоты — 31,9, времени выщелачивания — 15,5; совместное влияние всех параметров — всего 9,3 % при ошибке эксперимента 0,5 %. На рис. 4 приведены сравнительные графики результатов распределения частиц концентрата по размерам до и после выщелачивания.

Сравнение полученных результатов позволило определить вид уравнения кинетики и использо-

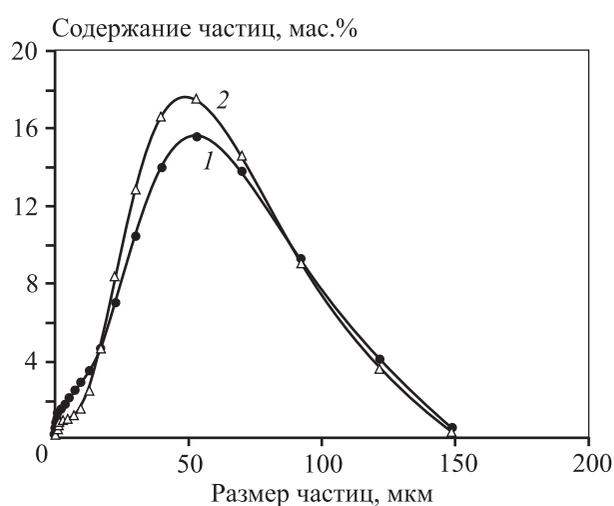


Рис. 4. Распределение по размерам частиц концентрата Кони Мансур до (*1*) и после (*2*) выщелачивания

Fig. 4. Particle size distribution of the Koni Mansur concentrate before (*1*) and after (*2*) leaching

вать механизм сокращения ядра частиц, согласно которому растворение концентрата в кислоте происходит с их поверхности и лимитирующей стадией процесса является кинетика реакции взаимодействия кислоты с галенитом на поверхности каждого слоя частиц. Тогда общая скорость реакции описывается уравнением

$$\bar{r} = -\frac{1}{S} \frac{dN}{d\tau} = bk_S C_A^n, \quad (1)$$

где \bar{r} — скорость реакции, моль/(см²·с); S — площадь поверхности частиц, см²; N — количество реагента в концентрате, моль; τ — время реакции, с; b — стехиометрический коэффициент расхода PbS на 1 моль азотной кислоты; k_S — константа скорости реакции; C_A — концентрация кислоты, моль/дм³; n — порядок реакции.

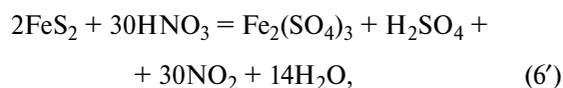
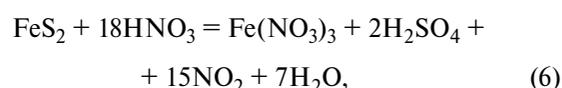
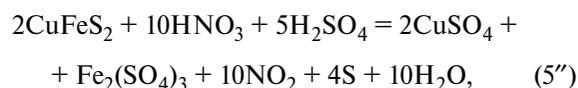
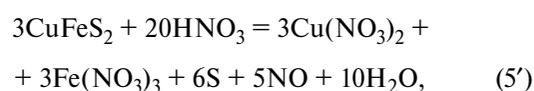
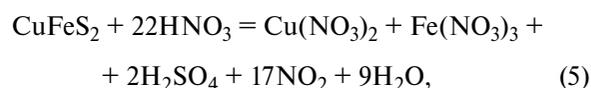
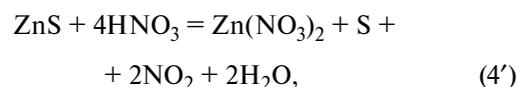
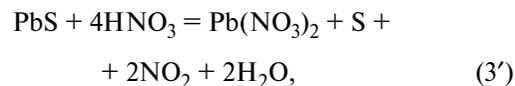
После некоторых преобразований, согласно [15, 17], для частиц концентрата со средним размером 53 мкм, значения $b = 1/2$ и плотности PbS в концентрате Кони Мансур 14786,6 моль/м³ уравнение (1) принимает вид, удобный для расчета времени реакции:

$$\ln \tau = \ln \left(\frac{1,567}{k_S} \right) - n C_A. \quad (2)$$

Согласно кинетическим исследованиям [15], наиболее оптимальный режим переработки галенитсодержащего концентрата обеспечивается при концентрации кислоты 1,5–2,0 моль/дм³, температуре процесса 55–65 °С и времени перемешивания концентрата с кислотой 70–90 мин. При $t = 45 \div 65$ °С реакция выщелачивания минералов концентрата протекает в кинетической области, при этом зависимость константы скорости реакции от температуры имеет прямолинейный характер и подчиняется уравнению Аррениуса с энергией активации $E = 46,8$ кДж/моль. В то же время при $t = 25 \div 45$ °С реакция выщелачивания концентрата тормозится диффузионным переносом кислоты к поверхности частиц с $E = 12,4$ кДж/моль.

Химизм процесса азотно-кислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата Кони Мансур

При выщелачивании вышеприведенного состава галенитсодержащего концентрата раствором азотной кислоты возможно протекание следующих характеристических химических реакций:



Из приведенных реакций следует, что образуется твердожидкогазовая смесь продуктов. При этом нитратные соли металлов, H₂SO₄, CuSO₄, Fe₂(SO₄)₃ переходят в раствор, а H₂S, NO и NO₂ выделяются как газовая смесь, SiO₂ остается нерастворимым в кислоте в виде твердого остатка. Согласно [18, 19], CuSO₄ и Fe₂(SO₄)₃ являются растворимыми веществами в воде, поэтому они тоже будут в составе нитратных растворов.

Из анализа вещественного состава продуктов выщелачивания следует, что, прежде чем использовать их для получения соответствующих металлов методом электроосаждения, необходимо отделить раствор нитратов металлов от SiO₂, H₂SO₄, CuSO₄, Fe₂(SO₄)₃, H₂S и NO₂, NO. Кремнезем и газы можно отделить от раствора на выходах реактора выщелачивания, однако при этом сульфатсодержащие вещества остаются в растворе с нитратными солями.

Технологические стадии переработки концентрата

Основываясь на результатах кинетики азотно-кислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата Кони Мансур нами предложена комплексная технология его переработки до получения отдельных компонентов его состава. Данную технологию можно разделить на стадии, схематически показанные на рис. 5.

Подготовка концентрата к выщелачиванию. Согласно [17], растворение частиц со средним размером 53 мкм в растворе кислоты протекает в кинетической области. На данной стадии технологической схемы осуществляется дозировка частиц концентрата как по размеру, так и по количеству для дальнейшего их выщелачивания раствором азотной кислоты.

Выщелачивание концентрата. Этот процесс осуществляется в терморегулируемом двухступенчатом реакторе, обеспечивающем температурный режим в пределах 55–65 °С с учетом выделения

тепла вышеуказанных экзотермических реакций. Ступени реактора разделены мембранным фильтром для отделения газов и гомогенного раствора продуктов выщелачивания от нерастворившихся частиц концентрата.

В нижней ступени реактора, куда подается раствор азотной кислоты и фракция концентрата, осуществляется их турбулентное перемешивание в течение до 90 мин при $t = 55 \div 65$ °С. По мере удаления от центра перемешивания, в верхних слоях смеси устанавливается ламинарный режим с однородным составом раствора продуктов выщелачивания концентрата. Через мембранный фильтр раствор продуктов реакции и газы пропускаются в верхнюю ступень реактора, при этом предотвращается прохождение нерастворившихся частиц концентрата. Рекомендуется изготавливать мембранный фильтр из керамического материала как более устойчивого в растворе азотной кислоты. Размеры пор фильтра должны выбираться таким образом, чтобы пропускать только газы и гомогенный раствор выщелачен-

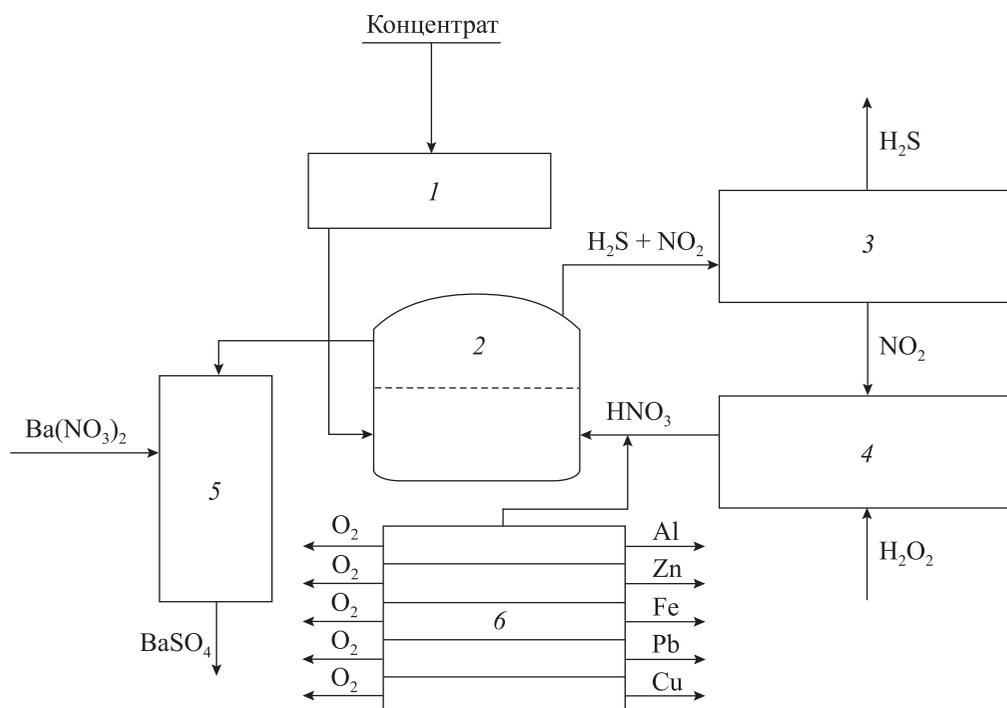


Рис. 5. Технологические стадии переработки галенитсодержащего концентрата

1 – подготовка концентрата, 2 – выщелачивание концентрата, 3 – мембранное разделение газов, 4 – получение азотной кислоты, 5 – осаждение сульфат-иона из раствора нитратных солей, 6 – электроосаждение металлов

Fig. 5. Process stages of galena concentrate processing

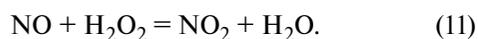
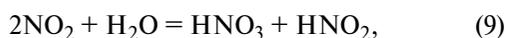
1 – concentrate preparation, 2 – concentrate leaching, 3 – membrane separation of gases, 4 – nitric acid obtaining, 5 – sulfate ion deposition from the solution of nitrate salts, 6 – metal electroplating

ных продуктов из состава концентрата без нерастворившихся частиц.

Из верхней ступени реактора газы направляются в отделение их утилизации, а раствор отводится в отделение осаждения сульфат-иона. Из нижней части реактора выводится для утилизации оставшийся твердый остаток выщелачивания галенитсодержащего концентрата.

Утилизация образующихся газов. Эта стадия осуществляется после мембранного разделения образующихся газов на отдельные газы. В настоящее время мембранный метод разделения газов широко применяется в химической промышленности. Так, например, в работе [20] разработан способ получения мембраны для разделения смесей H_2S и CO_2 . Мембранное разделение газовых смесей позволяет получить сравнительно чистые газы.

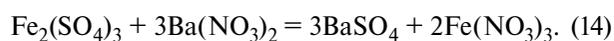
Сероводород (H_2S) используется в производствах серы, серной кислоты или других серосодержащих веществ, а из NO_2 и NO рациональнее получить HNO_3 согласно реакциям



Применение перекиси водорода (H_2O_2) для получения HNO_3 экономически оправданно, поскольку азотная кислота примерно в 2—3 раза дороже H_2O_2 . Образовавшаяся азотная кислота используется для выщелачивания концентрата.

Протекание реакций (9)—(11) осуществляется по циклической схеме в пределах всего технологического процесса переработки галенитсодержащего концентрата.

Осаждение сульфат-иона. Чтобы очистить нитратный раствор от сульфатсодержащих продуктов выщелачивания концентрата, более технологическим является осаждение сульфат-иона раствором нитрата бария — $Ba(NO_3)_2$. При взаимодействии $Ba(NO_3)_2$ с сульфатсодержащими веществами раствора протекают реакции



Сульфат бария ($BaSO_4$) выпадает в осадок, его отделяют от раствора фильтрованием. Для осаж-

дения сульфат-иона 1 кг H_2SO_4 расходуется 2,7 кг $Ba(NO_3)_2$, но при этом образуются 2,4 кг $BaSO_4$ и 1,3 кг HNO_3 . Кислота используется в технологическом цикле, а $BaSO_4$ является ценным химическим веществом.

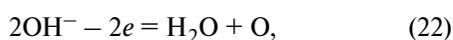
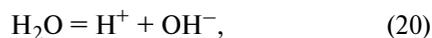
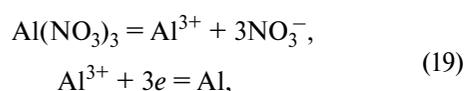
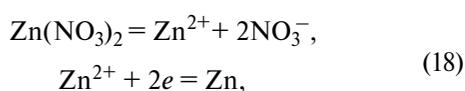
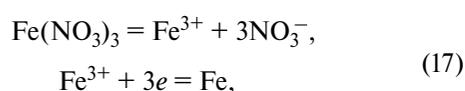
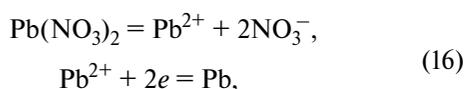
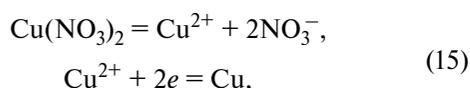
Осуществление реакций (12)—(14) для удаления сульфат-иона из раствора нитратных соединений при переработке галенитсодержащего концентрата приемлемо и по экономическим, и по технологическим соображениям, поскольку $BaSO_4$ выпадает в осадок и его можно будет легко выделить от раствора нитратных солей. Образующаяся при этом азотная кислота также используется в самом производстве, а сульфат бария находит широкое применение в качестве белого пигмента и для других назначений.

Электроосаждение металлов. Очищенный от сульфат-иона и насыщенный азотной кислотой раствор нитратных солей металлов используется для электролитического выделения металлов. Для электроосаждения металлов предлагается применять сеть последовательно расположенных электролизеров с графитовым анодом и металлическим катодом. Каждый электролизер предназначен для выделения определенного металла, поэтому его катод следует делать из того же металла, что выделяется на данном электролизере. Электроосаждение металлов осуществляется по следующему принципу: первым выделяется металл с наибольшим электродным потенциалом, а далее последовательно, согласно порядку уменьшения значений электродного потенциала, проводится осаждение металлов на соответствующих электролизерах с одноименными металлическими катодами. В последнем электролизере на катоде осаждается металл с самым наименьшим электродным потенциалом.

Электродные потенциалы выделяемых металлов расположены в следующем порядке [21]: $Cu = +0,34$ В, $Pb = -0,126$ В, $Fe = -0,44$ В, $Zn = -0,76$ В и $Al = -1,66$ В. Следовательно, согласно этим значениям, восстановление катионов из раствора азотно-кислотного выщелачивания свинцового концентрата Кони Мансур проходит на катодах в соответствующей последовательности: Cu , Pb , Fe , Zn , Al . Чтобы предотвратить образование дендритов металлического свинца, в электролит добавляется до 440 г муравьиной кислоты на 1 т катодного свинца [22].

При электролизе нитратных солей на графитовом аноде образуется газообразный кислород, а в

электролитической среде при взаимодействии ионов водорода H^+ и нитрата NO_3^- образуется азотная кислота, которая будет усиливать электролитический процесс получения соответствующих веществ. В общем протекают следующие электролитические реакции:



Возврат раствора азотной кислоты в реактор выщелачивания галенитсодержащего концентрата. Отработанный раствор азотной кислоты после

выведения из последнего электролизера, очистки от примесей и добавления необходимого количества свежей HNO_3 возвращается в реактор выщелачивания галенитсодержащего концентрата. При этом общий расход кислоты корректируется с учетом количества кислоты, подаваемого от стадии утилизации газов в реактор выщелачивания концентрата.

Заключение

Результаты общего материального баланса процесса переработки галенитсодержащего концентрата Кони Мансур для выщелачивания приведены в таблице. При переработке 1 т концентрата количество образующихся попутных продуктов выщелачивания в 10 раз больше массы металлов. Однако все эти попутные продукты переработки концентрата являются ценными химическими веществами, применяемыми для разных назначений. С учетом использования нитрата бария количество образуемой азотной кислоты больше, чем необходимо для выщелачивания галенитсодержащего концентрата. Это означает, что по предложенной технологии переработки галенитсодержащего концентрата потребность в азотной кислоте, кроме первоначального расхода, будет покрываться за счет образования попутной кислоты, и до 20 % образуемой кислоты будет использовано в других производствах.

Таким образом, предложенная комплексная технологическая схема переработки галенитсодержащего концентрата Кони Мансур, показатели которой основаны на результатах кинетических

Материальный баланс переработки приведенного состава концентрата Кони Мансур

Material balance for the processing of corrected Koni Mansur concentrate composition

№	Расходные материалы		№	Образующиеся материалы	
	Наименование	Количество, кг		Наименование	Количество, кг
1	Концентрат Кони Мансур	1000,0	1	Металлы	638,2
2	Азотная кислота	4040,6	2	Сероводород	83,3
3	Нитрат бария	1652,1	3	Кремнезем	71,2
4	Перекись водорода	815,5	4	Сульфат бария	1475,8
			5	Азотная кислота	4836,6
			6	Кислород	129,3
			7	Вода	273,8
	Всего	7508,2		Всего	7508,2

исследований реакций, позволяет получать все компоненты состава свинцового концентрата в виде чистых веществ, пригодных для использования по их назначениям. Данная технология не имеет выбросов газов и отходов, экологически чистая и не загрязняет природную среду. Она выполняется в закрытом циклическом режиме с многократным применением азотной кислоты, что значительно снижает себестоимость процесса выщелачивания концентрата. Образующиеся попутные вещества являются ценными продуктами для использования в различных производствах.

Литература/References

1. Тяжелые цветные металлы и сплавы: Справочник. Т. 1. М.: ЦНИИЭИцветмет, 1999.
Heavy non-ferrous metals and alloys: Handbook. Vol. 1. Moscow: TsNIEIsvetmet, 1999 (In Russ.).
2. Струнников С.Г., Козьмин Ю.А. Гидрометаллургические схемы переработки свинцовых концентратов. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13. No. 4. С. 483—490.
Strunnikov S.G., Koz'min Yu.A. Hydrometallurgical schemes for the processing of lead concentrates. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2005. Vol. 13. No. 4. P. 483—490 (In Russ.).
3. Aydoğan S., Erdemoğlu M., Uçar G., Aras A. Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 88. P. 52—57.
4. Aydogan S., Aras A., Ucar G., Erdemoglu M. Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 89. P. 189—195.
5. Холмогоров А.Г., Пашков Г.Л., Михлина Е.В., Шашина Л.В., Жижжаев А.М. Активация гидрометаллургического вскрытия PbS в азотнокислых растворах. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2003. Т. 11. No. 6. С. 889—891.
Kholmogorov A.G., Pashkov G.L., Mikhlina E.V., Shashina L.V., Zhizhaev A.M. PbS activation by hydrometallurgical treatment in nitric acid solution. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2003. Vol. 11. No. 6. P. 889—891 (In Russ.).
6. Baba A.A., Adekola F.A. A study of dissolution kinetics of a Nigerian galena ore in hydrochloric acid. *J. Saudi Chem. Soc.* 2012. Vol. 16 (4). P. 377—386.
7. Warren G.W., Kim S., Henein H. The effect of chloride ion on the ferric chlo-ride leaching of galena concentrate. *Metall. Trans.* 1987. Vol. 15B. P. 59—69.
8. Dutrizac J.E., Chen T.T. The leaching of galena in ferric sulphate media. *Metall. Mater. Trans. B.* 2004. Vol. 26B (4). P. 61—69.
9. Khalique A., Akram A., Ahmed A.S., Hamid N. Effect of sodium chloride on dissolution of galena in aqueous acid solution. *Pak. J. Sci. Ind. Res.* 2005. No. 48(4). P. 236—239.
10. Михлина Е.В. Взаимодействие сульфида свинца с азотно-кислотными растворами: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2004.
Mikhlina E.V. The interaction of lead sulfide with nitric acid solutions: Dissertation of PhD. Krasnoyarsk: IKhKhT SO RAN, 2004 (In Russ.).
11. Рогожников Д.А. Комплексная гидрометаллургическая технология переработки многокомпонентных сульфидных промпродуктов: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2013.
Rogozhnikov D.A. Integrated hydrometallurgical technology for processing multicomponent sulfide intermediate products: Diss. of PhD. Yekaterinburg: Ural Federal University, 2013 (In Russ.).
12. Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г., Тронева Н.В., Лапутина И.П., Раздолина Н.В. Химический состав и условия образования Ag—Cu—Pb—Bi-сульфосолей в Кони Мансурском рудном поле. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1985. No. 9. С. 65—75.
Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Safonov Yu.G., Troneva N.V., Laputina I.P., Razdolina N.V. Chemical composition and conditions for the formation of Ag—Cu—Pb—Bi-sulfosalts in the Koni Mansur ore field. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Ser. geol.* 1985. No. 9. P. 65—75 (In Russ.).
13. Саидов З.Ш. Состояние и перспектива развития горной и металлургической промышленности Республики Таджикистан. *Горн. журн.* 2003. No. 11. С. 13—16.
Saidov Z.Sh. The state and prospects of development of the mining and metallurgical industries of the Republic of Tajikistan. *Gornyi zhurnal*. 2003. No. 11. P. 13—16 (In Russ.).
14. Гайбуллаева З.Х., Насымов Г.Т. Изучение кинетики выщелачивания свинца из концентратов месторождения Кони Мансур. *Вестн. Тадж. технич. ун-та им. акад. М.С. Осими*. 2015. No. 2(30). С. 47—53.
Gaibullaeva Z.H., Nasymov G.T. Study of the kinetics of lead leaching from concentrates of the Kony Mansur deposit. *Vestnik Tadzhijskogo tekhnicheskogo universiteta imeni akademika M.S. Osimi*. 2015. No. 2(30). P. 47—53 (In Russ.).
15. Гайбуллаева З.Х., Насымов Г.Т. Воздействие температуры на кинетику выщелачивания полиметаллических сульфидных концентратов месторождения Кони Мансур. *Вестн. Тадж. технич. ун-та им. акад.*

- М.С. Осими. Сер. Инж. исследования.* 2016. No. 2(34). С. 50—57.
- Gaibullaeva Z.H., Nasymov G.T.* Study of the kinetics of lead leaching from concentrates of the Kony Mansur deposit. *Vestnik Tadzhikskogo tekhnicheskogo universiteta imeni akademika M.S. Osimi.* 2016. No. 2(34). P. 50—57 (In Russ.).
16. *Nasymov G., Gaibullaeva Z., Ay N., Smirnova A.* Chemical, morphological, and kinetic study of lead extraction from the Koni Mansur polycrystalline deposit. *Hydrometallurgy.* 2019. Vol. 183. P. 159—165.
 17. *Montgomery D.C.* Design and analysis of experiments. 8th ed. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 2012.
 18. Copper (II) — sulfate. URL: <https://www.sciencemadness.org/smwiki/index.php> (accessed: 25.12.2019).
 19. Ferric-III-sulfate. URL: <https://periodic-table.ru/Solubility/index.php> (accessed: 25.12.2019).
 20. *Тихомиров Л.А., Крицкая Д.А., Пилюгин В.В.* Способ получения разделительных мембран: Пат. 2014878 (РФ). 1994.
Tikhomirov L.A., Kritskaya D.A., Pilyugin V.V. A method of obtaining separation membranes: Pat. 2014878 (RF). 1994 (In Russ.).
 21. Электролитический ряд напряжений. URL: <https://www.powerinfo.ru/potentials> (дата обращения: 25.12.2019).
Electrical voltage discharge. URL: <https://www.powerinfo.ru/potentials> (accessed: 25.12.2019) (In Russ.).
 22. *Астапчук С.В.* Электроэкстракция свинца из азотнокислых электролитов: Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2007.
Astapchuk S.V. Electroextraction of lead from nitric acid electrolytes: Diss. of PhD. Krasnoyarsk: IKhKhT SO RAN, 2007.

КОРОТКИЙ ФТОРИДНЫЙ ЦИКЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

© 2020 г. Ю.М. Королев, А.Н. Тимофеев

Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия», г. Москва

АО «Композит», г. Королев

Статья поступила в редакцию 26.03.20 г., доработана 16.04.20 г., подписана в печать 25.06.20 г.

Аннотация: Установлено, что при электрохимическом растворении вольфрамового анода в расплаве кислых фторидов щелочных металлов $(K,Na)H_2F_3$ и фтористого водорода при температуре $t \sim 37^\circ C$ выделяющийся атомарный фтор полностью реагирует с вольфрамом с образованием гексафторида вольфрама (WF_6). Последний растворяется в расплаве, образуя комплексные соединения $(K,Na)_2WF_8$ и $(K,Na)WF_7$, что сопровождается повышением температуры плавления электролита. Добавка до 23 мол.% LiF и насыщение электролита WF_6 снижают температуру его плавления ниже $18^\circ C$, что позволяет в электрохимическом процессе при $t = 35 \div 40^\circ C$ и анодной плотности тока $0,3-0,5 A/cm^2$ получить одновременно газообразные WF_6 на аноде и H_2 на катоде. При газофазном осаждении вольфрама из полученной газообразной смеси со стехиометрическим соотношением компонентов формируются плотные слои при $t = 550 \div 600^\circ C$, а полученный HF улавливается электролитом и используется для получения смеси $WF_6 + H_2$, обеспечивая кругооборот реагентов и отсутствие складированных отходов. На основе полученных результатов представлен короткий фторидный цикл в технологии вольфрама, основанный на двух операциях: электрохимическом синтезе газообразной смеси $WF_6 + H_2$ в электролизере с насыпным анодом из фрагментов металлического вольфрама и восстановлении WF_6 водородом с улавливанием образующегося HF, позволяющий сократить цепочку технологических аппаратов в цикле почти в 2 раза при соответствующем уменьшении капиталовложений и значительном снижении производственных затрат. Приведена аппаратно-технологическая схема производственной цепочки для экологически чистого получения вольфрамовой продукции производительностью $\sim 48,5$ т/год, которую можно тиражировать и модифицировать для выпуска необходимых изделий.

Ключевые слова: вольфрам, фтор, фторирование, гексафторид вольфрама, водород, восстановление, фтористый водород, комплексные фториды щелочных металлов, электрохимическое растворение, кругооборот реагентов, экологическая безопасность, вольфрамовые изделия, производительность, энергозатраты, себестоимость.

Королев Ю.М. — докт. техн. наук, проф., президент Науч.-техн. ассоциации «Порошковая металлургия» (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 9/23). E-mail: starm@mail.ru.

Тимофеев А.Н. — докт. техн. наук, первый зам. ген. директора АО «Композит» (141079, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: a_timofeev@mail.ru.

Для цитирования: Королев Ю.М., Тимофеев А.Н. Короткий фторидный цикл в технологии вольфрама. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 5. С. 33–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-33-42.

Short fluoride cycle in tungsten technology

Yu.M. Korolev, A.N. Timofeev

Scientific-Technical Association «Powder metallurgy», Moscow

JSC «Kompozite», Moscow

Received 26.03.2020, revised 16.04.2020, accepted for publication 25.06.2020

Abstract: It was found that when the tungsten anode is electrochemically dissolved in a melt of acidic alkali metal fluorides $(K,Na)H_2F_3$ and hydrogen fluoride at $t \sim 37^\circ C$, the resulting atomic fluorine reacts completely with tungsten to form tungsten hexafluoride (WF_6). The latter dissolves in the melt to form complex compounds $(K,Na)_2WF_8$ and $(K,Na)WF_7$, which is accompanied by an increase in the melting electrolyte point. Adding up to 23 mol.% LiF and WF_6 electrolyte saturation lower the electrolyte melting point below $18^\circ C$ making it possible to obtain simultaneously gaseous WF_6 at the anode and H_2 at the cathode in an electrochemical process at $t = 35 \div 40^\circ C$ and an anode current density of $0.3-0.5 A/cm^2$. During gas-phase deposition of tungsten, dense layers are formed from the resulting gas-containing mixture with a stoichiometric ratio of components at $t = 550 \div 600^\circ C$, and the resulting HF is captured by an electrolyte and used to produce a mixture of $WF_6 + H_2$, ensuring the circulation of reagents and the absence of stored waste. A short fluoride cycle in the tungsten technology is presented based on the results obtained. It uses two operations: electrochemical synthesis of the $WF_6 + H_2$ gaseous mixture in an electrolyzer with a bulk anode made of metal tungsten fragments, and WF_6 reduction by hydrogen with capture the resulting HF. This cycle reduces the chain of process

units in the cycle by almost 2 times with a corresponding investment reduction and significant production cost saving. The paper provides process flow diagram of the production chain for environmentally friendly tungsten production with a capacity of ~48.5 tons per year, which can be replicated and modified to produce the necessary products.

Keywords: tungsten, fluorine, fluorination, tungsten hexafluoride, hydrogen, reduction, hydrogen fluoride, complex alkali metal fluorides, electrochemical dissolution, reagent cycle, ecological safety, tungsten products, productivity, energy consumption, cost.

Korolev Yu.M. – Dr. Sci. (Eng.), prof., president of Scientific-Technical Association «Powder metallurgy» (105005, Russia, Moscow, Second Bauman str., 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

Timofeev A.N. – Dr. Sci. (Eng.), first deputy of general director of JSC «Kompozite» (141079, Russia, Moscow region, Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: a_timofeev@mail.ru.

For citation: Korolev Yu.M., Timofeev A.N. Short fluoride cycle in tungsten technology. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 33–42 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-33-42.

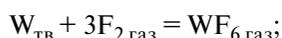
Введение

Наиболее перспективным направлением модернизации производства вольфрама является использование фторидного передела [1–3], который основан на трех химических процессах, осуществляемых при атмосферном давлении:

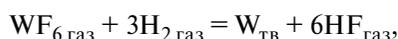
— электрохимическое разложение HF в расплаве $(K,Na)HF_2 + HF$ при температуре $t = 40 \div 50$ °C с отдельным выделением фтора и водорода:



— фторирование вольфрамового порошка или отходов фтором при $t = 300 \div 400$ °C с конденсацией образовавшегося гексафторида вольфрама (WF_6) при $t = 2,5 \div 3,0$ °C:



— восстановление газообразного WF_6 водородом при стехиометрическом соотношении компонентов на поверхности подложки с $t = 580 \div 600$ °C:



обеспечивающее получение плотных изделий из вольфрама заданной формы.

Взаимные связи между этими процессами показаны на рис. 1.

Аппаратурно-технологическая схема для промышленной реализации описанного передела представлена на рис. 2 [1], где показаны конструкции используемых аппаратов, технологические параметры и газовые потоки, обеспечивающие экологическую безопасность процесса.

В электрохимическом реакторе (ЭХР) осуществляется электролиз расплава $(K,Na)HF_2 + HF$. Фтористый водород под действием постоянного электрического тока при $t = 40 \div 50$ °C и напряжении 10–12 В разлагается на водород, выделяющийся на стальном катоде, и фтор, выделяющийся на угольном аноде. Фтор поступает на фторирование вольфрама, загруженного в лодки, помещенные в цилиндрические реакторы из никеля $\varnothing 360$ мм и длиной 1 м. Образующийся гексафторид вольфрама (WF_6) конденсируется в жидком виде при $t = 2,5 \div 3,0$ °C в теплообменнике из нержавеющей стали с 7 трубами $\varnothing 80$ мм и длиной 800 мм. Для достижения высокой эффективности процесс фторирования проводится в две стадии с проме-

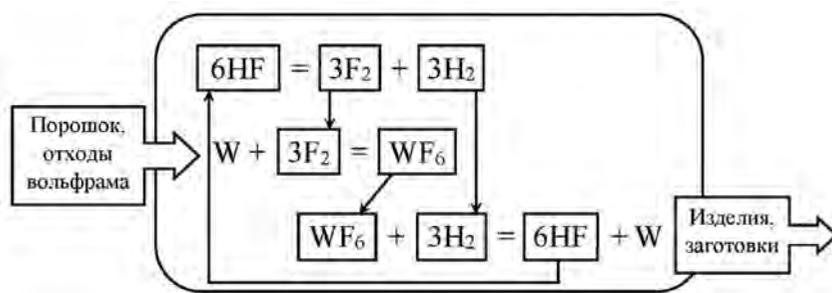


Рис. 1. Экологически чистая фторидная схема получения плотных вольфрамовых изделий из порошка и металлических отходов [1]

Fig. 1. Environmentally friendly fluoride scheme for obtaining dense tungsten compounds from powder and metal waste [1]

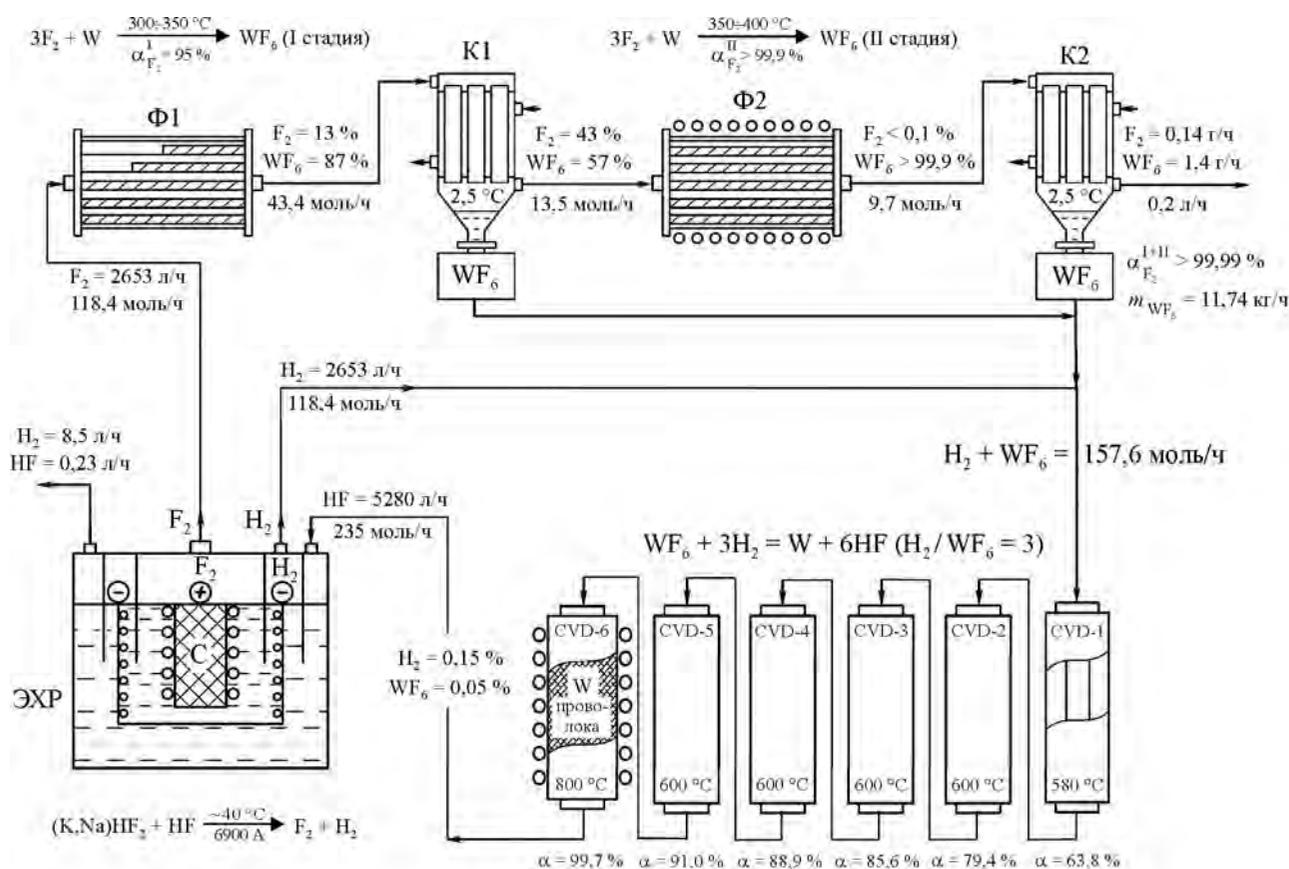


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема фторидного передела в технологии вольфрама для фторатора с развитой поверхностью теплодачи $\varnothing 360$ мм с 5 ярусами лодок с вольфрамом при расходе фтора 4,5 кг/ч

Fig. 2. Process flow and instrumentation diagram of the fluoride process stage in the tungsten technology for the fторатор with a developed heat transfer surface of $\varnothing 360$ mm with 5 tiers of boats with tungsten at fluorine flow rate 4.5 kg/h

жучочной конденсацией WF_6 между ними, что обеспечивает минимальные выбросы газов в вентиляцию [1, 4]. Сконденсированный WF_6 передается на восстановление водородом, генерируемым в ЭХР.

Процесс восстановления WF_6 водородом на нагретой поверхности осуществляется при стехиометрическом соотношении компонентов [1, 5]. Сначала происходит целевое осаждение плотного слоя вольфрама на подложках заданной формы при $t = 580-600^\circ C$ для получения требуемых изделий, при этом газовая смесь проходит через несколько последовательно соединенных аппаратов до достижения полноты использования реагентов $\sim 90\%$. С целью достижения более полного реагирования компонентов газовая смесь после целевого осаждения вольфрама направляется в аппарат с температурой реакционной поверхности $\sim 800^\circ C$, где полнота реагирования компонентов достигает $>99\%$. Полученный при восстановлении фтористый водород (HF) направляется в ЭХР для погло-

щения электролитом, а затем для получения фтора и водорода. В результате создается кругооборот используемых реагентов [1–3].

В цикл входят металлический порошок и отходы, а выходят готовые изделия или полуфабрикаты из плотного вольфрама. Работающий цикл не требует расхода реагентов (необходимо лишь восполнение потерь) и не создает складированных отходов [1].

Непрерывная работа описанного технологического цикла при потреблении в ЭХР электрического тока силой 6900 А позволяет фторировать ~ 58 т/год вольфрама и выпускать $\sim 48,5$ т/год готовой продукции при соблюдении всех экологических требований, обеспечивая одновременно расширение номенклатуры и повышение качества продукции, а также снижение ее себестоимости [1]. Для увеличения производительности цепочка технологических аппаратов может тиражироваться и модифицироваться под выпуск необходимой продукции.

В литературе описано получение продукции из вольфрама как широкого применения (прутков, пластин, труб, тиглей), так и уникальных изделий разнообразных форм и размеров, которые затруднительно или невозможно изготовить существующими методами [6–21]. Подробное описание физико-химических основ обсуждаемых процессов представлено в монографии [22].

Несмотря на очевидные преимущества новой технологии производства вольфрамовой продукции по сравнению с существующей и накопленный опыт использования аналогичных процессов в производстве урана [23, 24], принятие решений о модернизации действующих производств тормозится из-за консервативной осторожности, возникающей в связи с наличием в цикле фтора.

Поэтому настоящая работа направлена на упрощение описанного цикла за счет синтеза WF_6 на вольфрамовом аноде ЭХР в результате взаимодействия выделяющегося атомарного фтора с вольфрамом. В этом случае исключаются из цикла получение фтора, аппараты фторирования вольфрама и конденсации WF_6 .

Методика исследований

Для исследований использовали электролизер, показанный на рис. 3.

Корпус электролизера 1, выполненный из нержавеющей стали в виде цилиндра $\varnothing 100$ мм и высотой 100 мм, являлся катодом электрохимической ячейки. В качестве анода 6 применялись вольфрамовые прутки $\varnothing 3,5$ или 8 мм, укрепленные на крышке 3 по оси электролизера в сальниковом уплотнении 5, допускающем их вертикальное перемещение. Для предотвращения короткого замыкания при опускании анода на дне электролизера размещалась прокладка 2 из фторопласта. Электролит состоял из расплава солей KHF_2 , $NaHF_2$ и HF . Герметичность электролизера обеспечивалась прокладкой 9 из фторокаучука. До начала процесса электролизер подогревался электроплиткой, а после начала электролиза температура поддерживалась за счет выделяющегося при электролизе тепла. В ряде экспериментов для поддержания требуемой температуры использовали воздушное охлаждение.

На первом этапе определялась полнота взаимодействия выделяющегося на аноде атомарного фтора с вольфрамом, так как присутствие в образующемся WF_6 непрореагировавшего газообразного

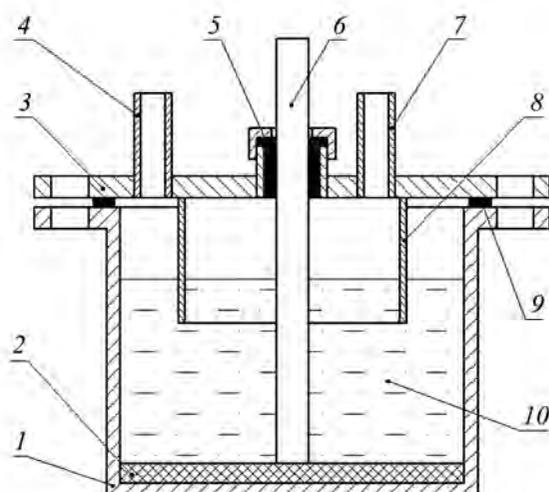


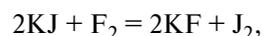
Рис. 3. Электролизер для синтеза газовой смеси $WF_6 + H_2$

1 – корпус; 2 – донная электроизолирующая прокладка; 3 – крышка; 4 – патрубок для выхода водорода; 5 – электроизолирующее уплотнение; 6 – вольфрамовый анод; 7 – патрубок для выхода фтора; 8 – перегородка между катодным и анодным пространствами; 9 – прокладка; 10 – электролит

Fig. 3. Electrolyzer for $WF_6 + H_2$ gaseous mixture synthesis

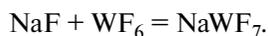
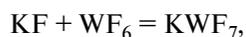
1 – body; 2 – bottom electrically-insulating gasket; 3 – cover; 4 – hydrogen outlet pipe; 5 – electrically-insulating seal; 6 – tungsten anode; 7 – fluorine outlet pipe; 8 – partition separating cathode and anode spaces; 9 – gasket; 10 – electrolyte

фтора может приводить к хлопкам при смешении с водородом. В этих экспериментах на крышке электролизера присутствовала герметично приваренная концентрическая перегородка 8, нижний край которой погружался в расплавленный электролит, обеспечивая разделение катодного и анодного пространств электролизера. При неполном взаимодействии атомарного фтора с вольфрамовым анодом газообразный фтор должен выделяться в анодное пространство электролизера и выходить из него через патрубок 7. Для обнаружения фтора в анодном газе использовали полоски фильтрованной бумаги, смоченной водным раствором КJ. При контакте фтора с КJ происходит реакция



которая сопровождается характерным окрашиванием тестовой полоски в бурый цвет [23]. Многократные испытания анодного газа в процессе электролиза при различных условиях показали отсутствие элементарного фтора в нем, что свидетельствует о полном взаимодействии выделяющегося на аноде фтора с вольфрамом, которое сопровождается образованием WF_6 .

Однако получаемый WF_6 не выделялся из расплавленного электролита в газообразном виде, а взаимодействовал с фторидами калия и натрия, образуя комплексные соединения по реакциям [25–27]:



Очевидно, что выделение газообразного WF_6 возможно только после превращения основной массы фторидов калия и натрия в комплексное соединение $(K,Na)WF_7$, но при этом повышается температура плавления электролита.

Поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием электролита на основе $(0,5KF + 0,5NaF)HF$ с добавкой LiF , который снижает температуру плавления электролита и повышает его электропроводность [28, 29]. Электролит дополнительно подпитывался фтористым водородом. Далее выполнялся электролиз с образованием WF_6 , а затем комплексных соединений KWF_7 и $NaWF_7$. После многократного повторения описанных циклов был получен электролит, содержащий 2,45 моль $(K,Na)F$ [30,8 мол.%] + 1,0 моль LiF [12,6 мол.%] + 2,18 моль WF_6 [27,4 мол.%] + 2,32 моль HF [29,2 мол.%]. Его формульный состав приведен в таблице (строка 1, левый столбец).

Электрический ток через электролит проходил при температуре $18\text{ }^\circ\text{C}$, что свидетельствует о наличии в нем жидкой фазы, т.е. температура его плавления находится ниже $18\text{ }^\circ\text{C}$. Этот электролит был использован в эксперименте по электрохимическому синтезу газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 до металла, который осуществлялся на установке, схематически показанной на рис. 4.

Газовая смесь из электролизера 1 по трубопроводу 2 поступала внутрь медной трубки-подложки 3 ($\varnothing 6 \times 1$ мм, длина 700 мм), обогреваемой снаружи электрической печью 4 с длиной зоны нагрева 250 мм. Температура измерялась термопарой, привязанной к трубке снаружи. Восстановление WF_6 водородом происходило на внутренней поверхности медной трубки и сопровождалось осаждением на ней слоя металлического вольфрама 5.

После этого электролит дополнительно насыщался WF_6 до формульного состава, приведенного в таблице (строка 1, правый столбец), и снова использовался для электрохимического синтеза смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 до металла. Основные параметры и результаты электрохимического синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением полученного WF_6 водородом до металла приведены в таблице.

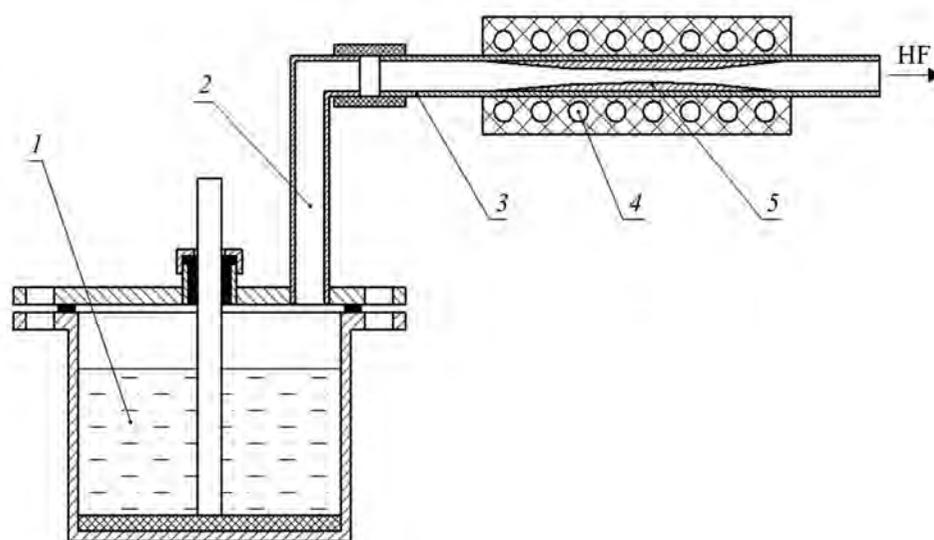


Рис. 4. Установка для электрохимического синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 водородом до металла

1 – электролизер; 2 – трубопровод; 3 – медная трубка-подложка; 4 – электрическая печь; 5 – слой осажденного вольфрама

Fig. 4. Unit for electrochemical synthesis of $WF_6 + H_2$ gaseous mixture with subsequent WF_6 reduction by hydrogen to metal

1 – electrolyzer; 2 – pipeline; 3 – copper pipe-substrate; 4 – electric furnace; 5 – deposited tungsten layer

Параметры и результаты электрохимического синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$ с последующим восстановлением WF_6 до металла

Parameters and results of $WF_6 + H_2$ gaseous mixture electrochemical synthesis with subsequent WF_6 reduction to metal

1	Формульный состав электролита, моль	2,18 (K,Na)WF ₇ 0,27 (K,Na)H ₂ F ₃ 1,0 LiHF ₂ 0,78 HF	2,34 (K,Na)WF ₇ 0,11 (K,Na)H ₂ F ₃ 1,0 LiHF ₂ 2,79 HF
2	Содержание HF, мол.%	18	45
3	Насыщение электролита WF_6 , %	89	95,5
4	Температура электролиза, °C	38 ± 4	37 ± 1
5	Напряжение, В	7,2 ± 0,5	7,8
6	Сила электрического тока, А	1,2 ± 0,2	2,0
7	Время процесса, ч	8,0	4,5
	Диаметр, мм:		
8	анода	3,5	8,0
9	катода	100	100
10	Высота расплава, мм	44	48
	Плотность тока, А/см ² :		
11	анодная	0,51	0,34
12	катодная	0,01	0,01
13	Температура восстановления WF_6 водородом, °C	570 ± 4	550 ± 5
14	Убыль массы электролита, г (за процесс/за 1 ч)	13,9/1,7	20,7/4,6
15	Масса осажденного вольфрама, г (за процесс)	2,8	3,4
16	Масса полученного WF_6 , г (за процесс/за 1 ч)	16,0/2,0	15,0/3,3
17	Доля WF_6 , % (в расплаве/в газовой фазе)	72/28	54/46
18	Масса испарившегося HF, г (за процесс/за 1 ч)	9,5/1,2	13,8/3,0

Обсуждение результатов

Как следует из таблицы, электрохимическое растворение вольфрамового анода в расплаве комплексных фторидов щелочных металлов и фтористого водорода сопровождается выделением из расплава газообразных WF_6 и H_2 , которые затем взаимодействуют при $t = 550\div 570$ °C с выделением металлического вольфрама. После разрезки медной подложки с вольфрамовым осадком на мерные отрезки и растворения меди в азотной кислоте были получены вольфрамовые трубочки диаметром 4 мм и длиной 20 мм с толщиной стенки 0,1—0,3 мм. Измерение плотности осадка и его рентгенофазовые исследования показали, что он является чистым вольфрамом с плотностью, близкой к теоретической.

При степени насыщения электролита гексафторидом вольфрама, равной 89 %, только 28 % образовавшегося WF_6 переходит в газовую фазу, а при повышении степени насыщения электролита до 95,5 % доля WF_6 , переходящего в газовую фазу, увеличивается до 46 %. Из этого следует, что при полном насыщении электролита весь образующийся WF_6 вместе с водородом будет выходить из расплава. В газовой фазе будет постоянное соотношение компонентов $H_2/WF_6 = 3$, что необходимо для эффективного и экологически чистого осуществления процесса восстановления [5].

Одновременно с образованием H_2 и WF_6 в электрохимическом реакторе происходит испарение «свободного» HF (в таблице строка 18), интенсивность которого, согласно закону Рауля,

пропорциональна его содержанию в электролите (строка 2). Это не создает непреодолимых трудностей для промышленной реализации процесса, так как испарившийся HF проходит через аппараты восстановления, смешивается с образующимся HF и поглощается электролитом. Наличие повышенного содержания HF в газовой смеси при восстановлении WF_6 водородом ведет к снижению скорости осаждения вольфрама за счет уменьшения концентрации реагирующих компонентов, но одновременно позволяет повысить температуру процесса (без ухудшения качества осажденного вольфрама), что ведет к увеличению скорости осаждения вольфрама.

В процессе насыщения электролита WF_6 его электрохимический синтез проводился при температуре ~ 32 °С и содержании «свободного» HF, равном ~ 1 %. В этом случае скорость испарения HF составляла $< 0,1$ г/ч. Увеличение диаметра анода до 30 мм и высоты расплавленного электролита до 72 мм при полном его насыщении и анодной плотности тока $\sim 0,3$ А/см² позволяет получать ~ 17 г/ч (0,057 моль/ч) WF_6 и 0,171 моль/ч H_2 при той же скорости испарения HF $\sim 0,1$ г/ч (0,005 моль/ч). Образующаяся газовая смесь содержит (мол.%): WF_6 (24,5), H_2 (73,5) и HF (2,0), что является желаемым результатом. Это дает основание рекомендовать для практического использования следующий состав электролита (мол.%): KWF_7 (38) + $NaWF_7$ (38) + $LiHF_2$ (22) + HF (2). Плотность такого электролита составляет ~ 3 г/см³.

Для промышленной реализации описанного процесса целесообразно использовать электролизер с насыпным анодом, показанным на рис. 5 [30], который представляет собой конус из фрагментов металлического вольфрама размерами 3–30 мм, полученных измельчением отходов или специально приготовленных для этого. Такой анод имеет большую поверхность растворения вольфрама и меньшую вероятность пассивации пузырьками выделяющегося газа.

Для синтеза газовой смеси в том количестве, которое требуется согласно рис. 2, насыпной анод должен иметь основание конуса $\varnothing 1,2$ м, высоту $\sim 0,6$ м и массу $\sim 2,2$ т. Размеры электролизера должны быть: $\varnothing 1,5$ м и высота $\sim 0,9$ м (без учета устройства для дозагрузки вольфрама), масса электролита в нем равна ~ 3 т. Подобно показанному на рис. 2, в электролизере между катодом и корпусом необходимо предусмотреть газоход для прохождения газовой смеси после довосстановления WF_6

водородом, чтобы улавливать образовавшийся HF и непрореагировавший WF_6 . Аппаратурно-технологическая схема короткого фторидного цикла в технологии вольфрама с такой же производительностью, как на рис. 2, показана на рис. 5. Он состоит из электрохимического синтеза газообразной смеси $WF_6 + H_2$ стехиометрического состава в результате растворения насыпного вольфрамового анода в расплаве, содержащем (мол.%): KWF_7 (38) + $NaWF_7$ (38) + $LiHF_2$ (22) + HF (2), и газофазного осаждения из полученной смеси полуфабрикатов и готовых изделий из плотного вольфрама. Образующийся в результате HF возвращается в электролизер для синтеза WF_6 и H_2 , т.е. (так же, как и на рис. 2) происходит кругооборот используемых реагентов, выполняются экологические нормы, и в вентиляцию поступает небольшое количество (< 1 г/ч) вредных веществ, что не может привести к превышению ПДК в выходящих газах [31].

При возникновении аварийных ситуаций процесс является практически безопасным для операторов, так как при выключении электропитания электролизера выделение WF_6 прекращается.

Для продувки аппаратов восстановления до и после процессов осаждения вольфрама используется водород из баллонов (дополнительный источник), который затем целесообразно направить в аппарат довосстановления WF_6 . Это способствует повышению полноты восстановления WF_6 , но одновременно увеличивает поток водорода, выходящий из электролизера и уносящий с собой HF и WF_6 . Поэтому газы, выходящие из газохода электролизера, после поглощения HF и WF_6 , необходимо направить в конденсатор объемом ~ 10 л, охлаждаемый «сухим льдом» (твердым CO_2) до температуры -78 °С. Равновесное давление паров HF и WF_6 при этой температуре равно 0,6 и 0,06 кПа соответственно [26, 28], что обеспечивает практически полную их конденсацию. Их выделение в вентиляцию (< 1 г/ч) не может привести к превышению ПДК. Сконденсированный при этой температуре продукт необходимо испарить и направить в аппарат довосстановления WF_6 одновременно с водородом после продувки аппаратов целевого осаждения вольфрама.

Улавливание HF и WF_6 из газов, направляемых в вентиляцию, может также осуществляться сорбцией на гранулированном NaF при $t = 60 \pm 70$ °С. Полученный продукт можно использовать при плановой замене электролита.

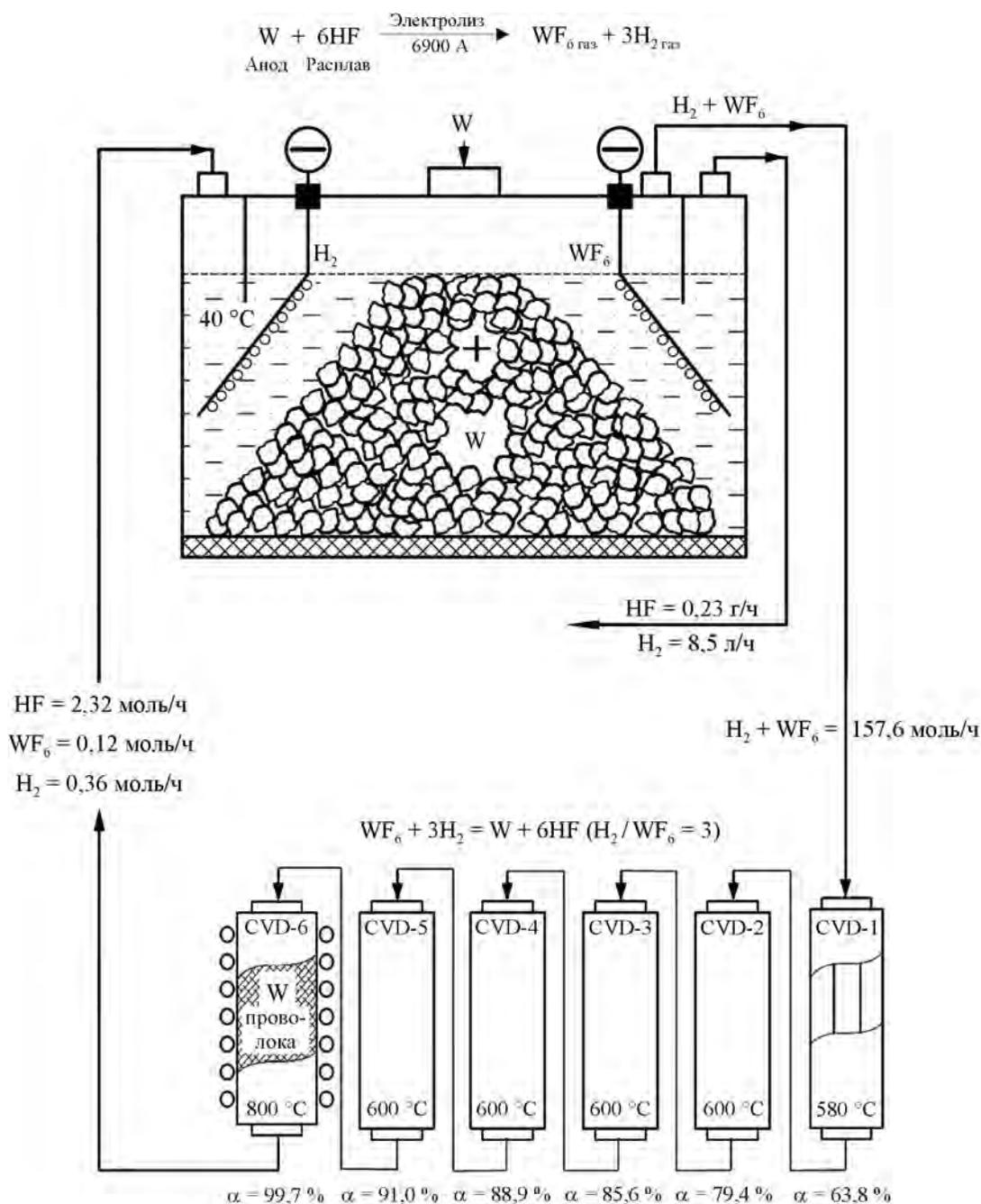


Рис. 5. Аппаратно-технологическая схема короткого фторидного цикла в технологии вольфрама с производительностью 6,6 кг/ч

Fig. 5. Process flow and instrumentation diagram of the short fluoride cycle in tungsten technology with a capacity of 6.6 kg/h

Заключение

Электрохимическое растворение вольфрамового анода в расплаве комплексных фторидов щелочных металлов и фтористого водорода позволяет синтезировать в промышленных масштабах газообразную смесь $\text{WF}_6 + \text{H}_2$ стехиометрического

состава, предназначенную для производства полуфабрикатов и готовых изделий из плотного вольфрама, что открывает возможность исключить из ранее описанного фторидного передела в технологии вольфрама (см. рис. 2) [1] получение фтора, аппараты фторирования вольфрама и конденсации полученного WF_6 . В результате цепочка техноло-

гических аппаратов сокращается почти в 2 раза, что, соответственно, уменьшает капиталовложения при создании производства, а также затраты и амортизационные отчисления в себестоимости продукции.

Учитывая, что описанный технологический цикл базируется на относительно низкотемпературных процессах (≤ 800 °С), прямые затраты электроэнергии на производство 1 кг осажденного вольфрама составляют 18–20 кВт·ч, что значительно меньше по сравнению с существующей технологией, основанной на методах порошковой металлургии [1–3]. Вовлечение в цикл металлических отходов также снижает себестоимость продукции.

Литература/References

1. *Королев Ю.М.* Фторидный передел в технологии вольфрама. М.: Спутник+, 2018. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
Korolev Yu.M. Fluoride conversion in tungsten technology. Moscow: Sputnik+, 2018 (In Russ.).
2. *Королев Ю.М.* Экологически чистый фторидный цикл в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругооборотом фтора и водорода. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2016. No. 6. С. 29–41. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
Korolev Yu.M. Environmentally safe fluoride cycle in tungsten technology. Substantiation of the production cycle with fluorine and hydrogen recycle. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 1. P. 44–54. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
3. *Korolev Yu.M., Levashov E.A.* Ecologically clean fluoride conversion — new technology of tungsten production instead powder metallurgy. *Proc. 19 Plansee Seminar 2017, Intern. Conf. on refractory metals and hard materials* (Austria, Reutte, 29 May–2 June 2017). RC 10/1 — RC 10/19. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
4. *Королев Ю.М.* Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2016. No. 4. С. 23–33. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
Korolev Yu.M. Optimization of fluorination of tungsten powder with fluorine in a fixed bed reactor with provision of environmental requirement. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 6. P. 544–554. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
5. *Королев Ю.М.* Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 1. С. 22–27. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
Korolev Yu.M. Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149–154. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
6. *Neiberlein V.A., Kenworthy N.* Report of investigation. *US Bureau of mines.* 1959. No. 5539. P. 1–27.
7. *Reid W.E., Brenner A.* Tungsten for high-temperature coating. *U.S. Bureau of standards. Tech. News Bull.* 1960. Vol. 44. No. 2. P. 32–33.
8. *Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A.* Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing. *Proc. Conf. on chemical vapor deposition of refractory metals, alloys and compounds* (USA, Tennessee, Gatlinburg, 12–14 Sept. 1967). P. 303–311.
9. *Лазарчук В.В., Ледовских А.К., Мамеев А.А., Галата А.А., Мурлышов А.П., Волчков В.С., Синкин И.М.* Комплексная безотходная технология получения изделий из металлического вольфрама методом газофазного восстановления. В сб.: *Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности:* Тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. (Томск, 7–8 июня 2010 г.). Томск: Изд. ТПУ, 2010. Секц. 3. С. 102.
Lazarchuk V.V., Ledovskikh A.K., Matveev A.A., Galata A.A., Murlyshov A.P., Volchkov V.S., Sinkin I.M. Complex waste-free technology of producing of tungsten objects by gas-phase deposition. In: *Physical and technical problems of atomic energy and industry: Abstracts of the V Intern. scientific and practical conf.* (Tomsk, 7–8 June 2010). Tomsk: Izd. TPU, 2010. Section 3. P. 102 (In Russ.).
10. *Гузеева Т.И., Андреев Г.Г., Красильников В.А., Макаров Ф.В.* Комплексная переработка солей, концентратов, отходов тугоплавких металлов с использованием элементарного фтора. В сб.: *Фторидные технологии:* Тез. докл. Всеросс. конф. (Томск, 24–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 47.
Guzeeva T.I., Andreev G.G., Krasil'nikov V.A., Makarov F.V. Complex processing of salts, concentrates, wastes of refractory metals with using fluorine. In: *Fluoride technology: Abstracts of the all-Russian conf.* (Tomsk, 24–26 June 2009). Tomsk: Izd. TPU, 2009. P. 47 (In Russ.).
11. *Brenner A., Chase C., Reid W.E., Connor J.H.* Production of tungsten objects: Pat. 3139658 (USA). 1964.
12. *Выбыванец В.И., Косухин В.В., Черенков А.В., Шилкин Г.С.* Фторидная технология получения высоко-

- чистых вольфрамовых изделий. В сб.: *Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности*: Тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. (Томск, 7—8 июня 2010 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2010. Секц. 3. С. 129.
- Ybyvanets V.I., Kosukhin V.V., Cherenkov A.V., Shilkin G.S.* Fluoride technology of producing pure tungsten objects. In: *Physical and technical problems of atomic energy and industry*: Abstracts of the V Intern. scientific and practical conf. (Tomsk, 7—8 June 2010) Tomsk: Izd. TPU, 2010. Section 3. P. 129 (In Russ.).
13. *Shroff A.M., Deival G.* Recent development in the chemical vapor deposition of tungsten and molybdenum. *High Temp. High Press.* 1971. Vol. 3. P. 695—712.
 14. *Heestand R.L., Leitten C.F.* Parameters for the production refractory-metal tubing by the vapor deposition process. *Refractory metals and alloys III. Applied aspects*: Proc. 3-rd Intern. techn. conf. (Los-Angeles, Dec. 1966). N.-Y.—London-Paris, 1966. P. 113—125.
 15. *Weinberg A.F., Lindgren J.R., Mills R.G.* Vapor deposited tungsten for application as a thermionic emitter material: *Proc. Intern. conf. on thermionic electrical power generation* (London, 20—24 Sept. 1965). London, 1965. P. 542—553.
 16. Thin wall tungsten tubing produced by vapor deposition. *Mater. Design Eng.* 1966. Vol. 64. No. 2. P. 19.
 17. *Lewin R.H.* Chemical vapor coating. *Engineering.* 1970. Vol. 209. No. 5429. P. 535—538.
 18. *Martin W.R.* Chemical vapor deposition makes dense tungsten part. *Metal. Progress.* 1968. Vol. 97. No. 5. P. 93.
 19. *Spruiell J.E., Shuler B.F., Patterso F.H.* Deformation studies of thermochemically deposited tungsten sheet. *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* 1967. Vol. 239. No. 11. P. 1763—1767.
 20. *Tuffias R., Gard A., Kuplan R.* Large seamless tungsten crucible made by CVD. *Int. J. Refract. Hard Met.* 1984. Vol. 3. No. 3. P. 175.
 21. *Cuomo J.J., Ziegler J.F., Woodal J.M.* Tungsten for solar energy. *IAMI.* 1975. August. P. 26.
 22. *Королев Ю.М., Столяров В.И.* Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Металлургиздат, 1981.
 - Korolev Yu.M., Stolyarov V.I.* Reduction of refractory metals fluorides with hydrogen. Moscow: Metallurgizdat, 1981 (In Russ.).
 23. *Галкин Н.П., Крутиков А.Б.* Технология фтора. М.: Госатомиздат, 1968.
 - Galkin N.P., Krutikov A.B.* Technology of fluorine. Moscow: Gosatomizdat, 1968 (In Russ.).
 24. *Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин В.У., Судариков Б.Н., Николаев Н.С., Шишков Ю.Д., Крутиков А.Б.* Химия и технология фтористых соединений урана. М.: Госатомиздат, 1961.
 - Galkin N.P., Maiorov A.A., Veryatin V.U., Sudarikov B.N., Nikolaev N.S., Shishkov Yu.D., Krutikov A.B.* Chemistry and technology of uranium fluoride compounds. Moscow: Gosatomizdat, 1961 (In Russ.).
 25. *Barber E.J., Cady G.H.* Some physical properties of tungsten hexafluoride. *J. Phys. Chem. Soc.* 1956. Vol. 60. No. 4. P. 505—506.
 26. *Cady G.H., Hargreaves G.B.* Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides. *J. Chem. Soc.* 1961. Vol. 58. P. 1563—1574.
 27. Properties of fluorides. *Reactor Fuel Proceeding.* 1964—1965. Vol. 8. No. 1. P. 24—26.
 28. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.
 - Ryss I.G.* Chemistry of fluorine and its inorganic compounds. Moscow: Goskhimizdat, 1956 (In Russ.).
 29. *Bergman A.G., Dergunov E.P.* General phase diagram for KF—LiF—NaF system. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1941. Vol. 31. P. 753—755.
 30. *Зеликман А.Н., Никитина Л.С.* Вольфрам. М.: Металлургия, 1978.
 - Zelikman A.N., Nikitina L.S.* Tungsten. Moscow: Metallurgiya, 1978 (In Russ.).
 31. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986.
 - Guidance on measuring the concentration of harmful substances in the air of the working area. Issue XXI. Moscow: Ministry of health of the USSR, 1986 (In Russ.).

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И НАНОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd–Dy–Fe–B МАРКИ USC-20L

© 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 12.02.20 г., доработана 16.02.20 г., подписана в печать 18.02.20 г.

Аннотация: Средствами растровой электронной силовой микроскопии (EDS-анализ), магнитной силовой микроскопии (МСМ) и наноиндентирования проведено металлографическое исследование магнитной структуры и наномеханических свойств спеченных редкоземельных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L (технология «Ural Strip Casting»). Микроструктура спеченного магнита Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L включает зерна фазы Nd₂Fe₁₄B, разделенные ламелями фаз, обогащенных неодимом. Включения Nd–29,1%Fe–6,2%С–2,2%О–1,4%Dy дислоцированы в тройных стыках зерен Nd₂Fe₁₄B. Включения Nd–4,5%Fe–9,1%О–6,7%С–4,5%Fe–2%Dy расположены по границам зерен и содержат оксиды неодима и диспрозия. Химический состав зерен: Fe–25%Nd–6,9%С–1,6%Dy–1,4%B. Обнаружено, что из-за нерегулярного роста зерен прослойки фазы, обогащенной неодимом, соединяются друг с другом в области стыков зерен, вызывая концентрацию внутренних напряжений и появление трещины. Трещина распространяется по границе зерен от одного смоченного стыка зерен к другому благодаря возникающим механическим напряжениям. Наблюдается явление межзеренного смачивания фазой, обогащенной неодимом, границ зерен Nd₂Fe₁₄B/Nd₂Fe₁₄B. Установлено, что фазы, обогащенные Nd, могут псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смачивать такие границы зерен, т.е. образуют ненулевой контактный угол по границам зерен и в тройных стыках. По результатам МСМ сделано заключение о наличии одномерной доменной структуры, домены пересекают границы зерен. Обращает внимание факт наличия пор и включений оксидов неодима и диспрозия, локализованных по границам зерен. Средний поперечный размер домена полосчатой структуры составляет ~1 мкм, энергия доменной стенки $\gamma \sim 14$ кДж/м², ширина доменной стенки $\delta \sim 0,6 \cdot 10^{-9}$ м. Методом наноиндентирования измерены величины нанотвердости (H , ГПа), модуля упругости (E , ГПа), контактной жесткости (S , Н/м), работы упругой деформации (W_e , нДж) и работы пластической деформации (W_p , нДж) в субмикроробьемах зерен Nd₂Fe₁₄B. По результатам измерений оценили минимальное значение адгезии Nd₂Fe₁₄B-зерен: $K_{int} = 0,539$ МПа·м^{0,5}.

Ключевые слова: редкоземельные магниты, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, магнитная структура, магнитная силовая микроскопия, наноиндентирование, твердость, модуль Юнга, контактная жесткость, работа упругой деформации, работа пластической деформации.

Слинкин И.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов Института 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 и наномеханические свойства спеченных постоянных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 43–52.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-43-52.

Magnetic structure and nanomechanical properties of USC-20L Nd–Dy–Fe–B sintered permanent magnets

I.V. Slinkin, O.A. Chikova

Ural Federal University (UrFU), Yekaterinburg

Received 12.02.2020, revised 16.02.2020, accepted for publication 18.02.2020

Abstract: Scanning electron microscopy (EDS analysis), magnetic force microscopy (MFM) and nanoindentation were used in the metallographic study of the magnetic structure and nanomechanical properties of sintered USC-20L Nd–Dy–Fe–B rare-earth magnets (Ural Strip Casting Technology). The microstructure of the sintered USC-20L Nd–Dy–Fe–B magnet includes the Nd₂Fe₁₄B phase grains separated by lamellas of neodymium-rich phases. Nd–29.1%Fe–6.2%С–2.2%О–1.4%Dy inclusions are located at the triple junctions of Nd₂Fe₁₄B grains.

Nd–4.5%Fe–9.1%O–6.7%C–4.5%Fe–2%Dy inclusions are located along grain boundaries and contain neodymium and dysprosium oxides. The chemical composition of grains: Fe–25%Nd–6.9%C–1.6%Dy–1.4%B. It was found that due to irregular grain growth, the neodymium-rich phase interlayers are connected to each other in the region of grain junctions causing internal stress concentration and cracking. A crack propagates along the grain boundary from one wetted grain joint to another due to the occurring mechanical stresses. A phenomenon of intergranular wetting by the neodymium-rich phase is observed at $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain boundaries. It was found that Nd-riched phases can pseudo-incompletely (or pseudo-partially) wet such grain boundaries, i.e. form a non-zero contact angle along the grain boundaries and in triple joints. Based on the magnetic force microscopy results, a conclusion was made about the presence of a one-dimensional domain structure; domains cross grain boundaries. The presence of pores and inclusions of Nd and Dy oxides localized along grain boundaries is noteworthy. The average transverse size of the banded-structure domain is $\sim 1 \mu\text{m}$, domain wall energy is $\gamma \sim 14 \text{ kJ/m}^2$, domain wall width is $\delta \sim 0.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. The nanoindentation method was used to measure the values of nanohardness (H , GPa), elastic modulus (E , GPa), contact stiffness (S , N/m), elastic strain energy (W_e , nJ) and plastic strain energy (W_p , nJ) in submicrovolumes of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains. According to the measurement results, the minimum value of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain adhesion was estimated: $K_{\text{int}} = 0.539 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$.

Keywords: rare earth magnets, microstructure, scanning electron microscopy, energy dispersive microanalysis, magnetic structure, magnetic force microscopy, nanoindentation, hardness, Young's modulus, contact stiffness, elastic strain energy, plastic strain energy.

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.

For citation: Slinkin I.V., Chikova O.A. Magnetic structure and nanomechanical properties of USC-20L Nd–Dy–Fe–B sintered permanent magnets. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 43–52 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-43-52.

Введение

Спеченные редкоземельные магниты Nd–Fe–B обладают уникальными магнитными свойствами благодаря высокому энергетическому произведению $(BH)_{\text{max}} \geq 50 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$ основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1]. Магниты Nd–Fe–B как магнитотвердые материалы представляют собой естественные гетерогенные системы, их перемагничивание осуществляется путем задержки роста зародышей обратной магнитной фазы. Перемагничивание происходит путем необратимого вращения вектора намагниченности, поскольку размеры зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в частицах порошка, как правило, незначительно превышают размер абсолютной однодоменности интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Однако коэрцитивность реализует только 12 % анизотропии соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2]. Чтобы повысить коэрцитивность, используются такие элементы, как диспрозий Dy, поскольку соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ демонстрируют более высокую анизотропию поля, чем соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Добавление Dy уменьшает намагниченность насыщения и значение $(BH)_{\text{max}}$ [3].

Существуют два способа повышения коэрцитивной силы для магнитов Nd–Fe–B:

1) получение равномерного распределения фазы, богатой неодимом, которая играет важную роль для очистки поверхности зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и уменьшения областей для зарождения обратных доменов;

2) обеспечение размера зерна меньшего, чем размер одного домена ($\sim 0,3 \text{ мкм}$) [4].

На микроструктуру и магнитные свойства спеченных магнитов Nd–Fe–B влияет каждый производственный процесс: плавка, литье, обработка водородом (HD), измельчение, магнитное прессование, спекание и термообработка. Величину $(BH)_{\text{max}}$ магнитов Nd–Fe–B повышают уменьшением содержания неодима в сплавах и смещением их состава ближе к стехиометрическому, отвечающему соединению $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В сплаве Nd–Fe–B, содержащем 33 мас.% неодима, основная магнитотвердая фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ кристаллизуется непосредственно из расплава; при концентрации 32 мас.% Nd эта фаза начинает образовываться по перитектической реакции первичных кристаллов Fe с жидкостью, что сопровождается появлением грубой дендритной структуры $\alpha\text{-Fe}$ в слитках. Кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ невозможно полностью удалить даже при длительном гомогенизирующем отжиге слитков. Остатки пластичной и магнитно-мягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$ усложняют производство порошков, препятствуют образованию высокой текстуры в магнитном поле и служат центрами инициирования перемагничивания в спеченных магнитах, что существенно снижает коэрцитивную силу [4]. Низкое содержание избытка неодима в сплаве по отношению к составу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ также усложняет

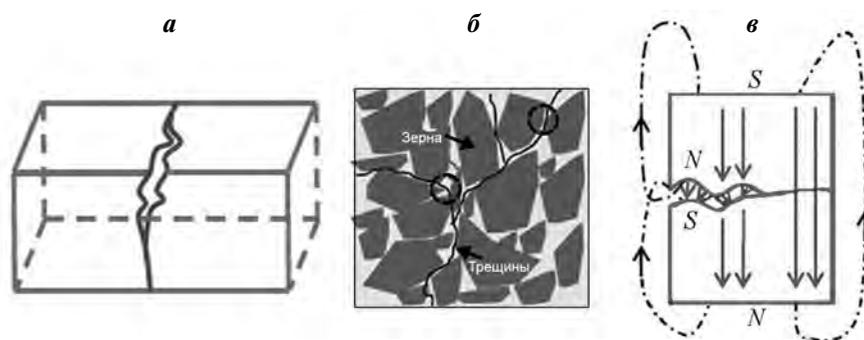


Рис. 1. Модель разрушения спеченного магнита NdFeB из-за возникновения трещин [9]

Fig. 1. Model of NdFeB sintered magnet destruction due to cracking [9]

процесс жидкофазного спекания порошков. Чтобы подавить образование дендритной структуры α -Fe в сплавах системы Nd—Fe—B, используется способ быстрого охлаждения расплава на медном барабане, охлаждаемая поверхность которого вращается со скоростью 1,0 м/с, известный как «strip casting» (SC) [4—8]. В сплавах Nd—Fe—B, изготовленных способом SC, кристаллы α -Fe не появляются до содержания неодима 28 мас.%. Кроме того, поперечный размер столбчатых кристаллов основной фазы Nd₂Fe₁₄B колеблется в пределах 5—60 мкм, а распределение избыточных неодимовых ламелей внутри них создает благоприятные условия для формирования оптимальной микроструктуры в спеченных магнитах. Когда сплав Nd—Fe—B, полученный по технологии «strip casting», измельчают, практически все частицы порошка со средним размером около 3 мкм содержат фрагменты обогащенной неодимом фазы. Это облегчает твердофазное спекание и способствует формированию непрерывных, обогащенных неодимом наноструктурированных слоев на поверхности зерен Nd₂Fe₁₄B, что необходимо для создания состояния высокой коэрцитивности в спеченном магните. Технология литейного производства «strip casting» является одним из лучших способов получения слитков Nd—Fe—B с равномерным распределением фазы, богатой неодимом, и малым размером зерна. Ввиду высокой скорости охлаждения во время затвердевания сплавы Nd—Fe—B имеют мелкие зерна Nd₂Fe₁₄B, декорированные ламелями, богатыми Nd. Но при обработке водородом богатая неодимом фаза легко поглощает водород и увеличивает объем, что приводит к появлению и развитию микротрещин на границах зерен [9].

Настоящая работа является продолжением работы [4], в которой изучены особенности микроструктуры сплавов Nd—Fe—B и Nd—Dy—Fe—B, полученных методом литья на водоохлаждаемый, вращающийся со скоростью 1 м/с медный барабан (технология «Ural Strip Casting» (USC)). Основная цель нашего исследования — выявление природы разрушения готовых спеченных редкоземельных магнитов Nd—Dy—Fe—B марки USC-20L при механическом нагружении в процессе производства, которое происходит, например, при электроэрозионной обработке [10—12].

Ранее был исследован механизм разрушения спеченных магнитов Nd—Fe—B при охлаждении от температуры спекания, изучены особенности микроструктуры и распределения трещин по отношению к границам зерен [9]. Обнаружено, что из-за нерегулярного роста зерен прослойки обогащенной неодимом фазы соединяются друг с другом в области стыков зерен, вызывая концентрацию внутренних напряжений и появление трещины. Трещина распространяется по границе зерен от одного смоченного стыка зерен к другому благодаря возникающим механическим напряжениям. Плотность магнитного потока в сечении с трещиной снижается. Авторами [9] на основании описанных выше экспериментальных результатов построена модель разрушения магнитов, которая проясняет механизм этого явления из-за трещин по границам зерен (рис. 1).

В настоящей работе средствами растровой электронной силовой микроскопии (EDS-анализ), магнитной силовой микроскопии (МСМ) и наноиндентирования проведено металлографическое исследование зеренной структуры, магнитной структуры и механических свойств отдельных зерен готовых спеченных редкоземельных магни-

тов Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L, полученных с использованием технологии USC.

Методика и материалы

Образцы для исследования были отобраны от готовых спеченных магнитов Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L, полученных с использованием технологии USC, подробно описанной в работе [4]. Химический состав изучаемых образцов, мас. %: Nd — 28,3, Dy — 1,7, Cu — 0,2, В — 1,1, Al — 0,2, Co — 1,0, Fe — ост. Перед металлографическим исследованием поверхность образцов шлифовали и полировали на конечной стадии алмазной пастой (размер зерна алмаза 1/0,5 мкм) и коллоидной суспензией Al₂O₃ в течение 20 мин.

Исследование микроструктуры поверхности проводили с помощью 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 — посредством 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 вертикальной составляющей магнитного поля по поверхности образца. При магнитных измерениях применялась двухпроходная методика, согласно которой «магнитные» изображения отделялись от изображений рельефа, чтобы минимизировать его влияние на изображение распределения магнитных сил. На первом проходе определялся рельеф поверхности по прерывисто-контактному методу. На втором проходе сканирование осуществлялось в соответствии с полученным ранее рельефом. В результате получали изображения рельефа поверхности (топографию) и магнитной (доменной) структуры на поверхности образца. При прохождении кантилевера над доменной стенкой наблюдается скачок фазы и амплитуды резонансных колебаний, что соответствует изменению силы [13, 14].

Измерения модуля Юнга (E , ГПа) и твердости (HV , ГПа) зерен готовых спеченных магнитов Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L проводили методом

наноиндентирования с помощью нанотвердомера «НаноСкан-4D» (ТИСНУМ, г. Троицк) в соответствии с требованиями ГОСТ Р8.748-2011(ISO 14577) [15, 16]. Для управления работой «НаноСкан-4D» использовали программное обеспечение (ПО) «NanoScan Device», для получения, хранения и статистической обработки результатов измерений — ПО «NanoScan Viewer». Измерения проводили в условиях линейно нарастающего нагружения до 50 мН при комнатной температуре. Выполнили 50 измерений. Учитывая сопоставимость максимального размера отпечатка при нагрузке до 50 мН с масштабом зерен, считали, что результат измерений для каждого отпечатка относится к объему, заключенному внутри одного зерна, и не включает вклад от границ. Для обработки результатов измерений твердости и модуля Юнга использовали метод Оливера и Фара [17, 18].

Результаты исследования и их анализ

Исследование микроструктуры поверхности магнита Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L обнаружило наличие характерной для полученных данным способом сплавов структуры, в которой зерна фазы Nd₂Fe₁₄В разделены ламелями фаз, обогащенных неодимом (рис. 2). Включения Nd—29,1%Fe—6,2%С—2,2%О—1,4%Dy дислоцированы в тройных стыках зерен Nd₂Fe₁₄В. Включения Nd—4,5%Fe—9,1%О—6,7%С—4,5%Fe—2%Dy, видимо, содержат оксиды Nd и Dy, так как редкоземельные металлы Nd и Dy обладают наибольшим сродством к кислороду. Химический состав зерен следующий: Fe—25%Nd—6,9%С—1,6%Dy—1,4%В.

Результаты металлографического исследования зеренной и магнитной структур готовых спеченных магнитов Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L средствами сканирующей электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии представлены на рис. 3. Сравнивая изображения зеренной и магнитной структур, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа «Asylum MFP 3D SA» (рис. 3, б и в), и изображения зеренной структуры в обратно-рассеянных электронах, выполненные на микроскопе «Merlin» (рис. 3, а), можно заключить о наличии одноразмерной доменной структуры (домены пересекают границы зерен). Обращает внимание присутствие пор и включений оксидов Nd и Dy, локализованных в ламелях (рис. 3, а).

Результаты исследования магнитной структуры спеченных постоянных магнитов на поверхностях, перпендикулярных оси намагничивания, средствами магнитно-силовой микроскопии представлены на рис. 3, в. Наблюдение распре-

ления намагниченности у поверхности образца методом МСМ дает представление о размерах доменов, типе и свойствах доменных стенок, намагниченности зерен и ориентации ее главных осей. Метод МСМ в режиме сканирования позволяет

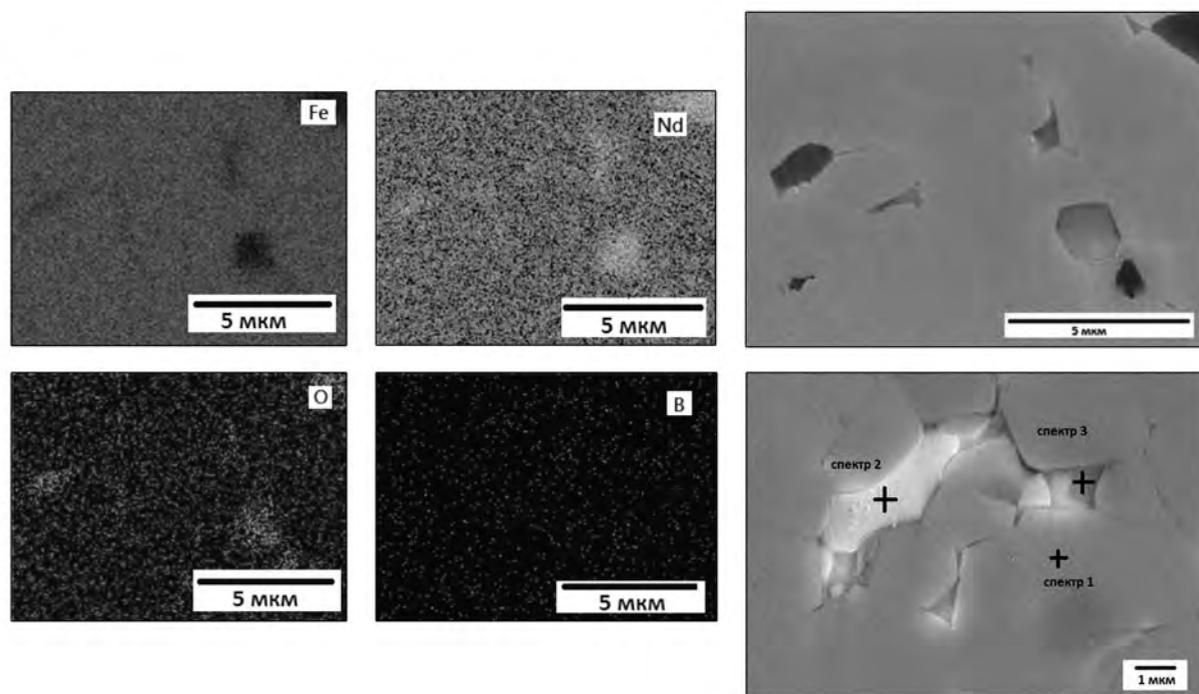


Рис. 2. Микроструктура поверхности спеченных редкоземельных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L (растровая электронная микроскопия)

EDS-анализ в виде карт распределения элементов и идентификация фаз по химическому составу (мас.%):
 спектр 1: Fe–25,2%Nd–7,5%С–1,5%Dy–1,1%B; спектр 2: Nd–4,3%Fe–8,6%O–6,6%С–4,5%Co–2,1%Dy;
 спектр 3: Nd–38,0%Fe–6,4%С–1,7%O–1,7%Dy

Fig. 2. Surface microstructure of sintered USC-20L Nd–Dy–Fe–B rare-earth magnets (scanning electron microscopy)

EDS analysis as element distribution maps and phase identification by chemical composition (wt.%):
 Spectrum 1: Fe–25.2%Nd–7.5%С–1.5%Dy–1.1%B; Spectrum 2: Nd–4.3%Fe–8.6%O–6.6%С–4.5%Co–2.1%Dy;
 Spectrum 3: Nd–38.0%Fe–6.4%С–1.7%O–1.7%Dy

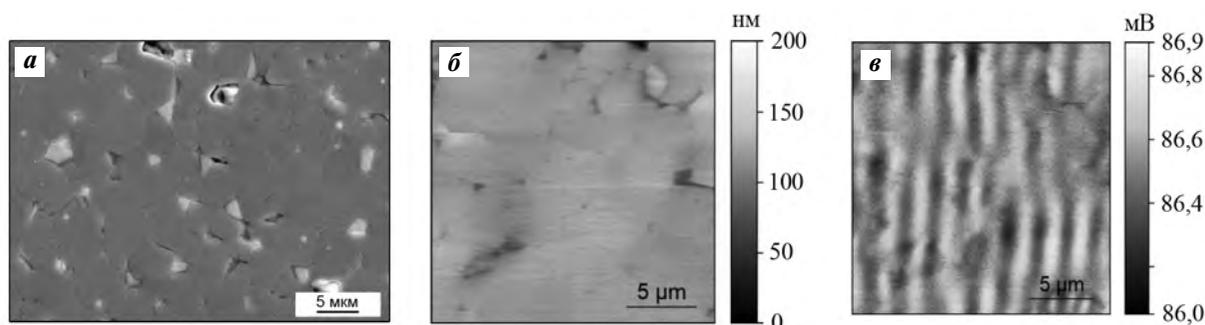


Рис. 3. Микроструктура и магнитная структура поверхности спеченных редкоземельных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L

а – электронно-микроскопическое изображение; *б* – рельеф поверхности (СЗМ-изображение);
в – доменная структура (МСМ-изображение, амплитуда)

Fig. 3. Surface microstructure and magnetic structure of sintered USC-20L Nd–Dy–Fe–B rare-earth magnets

а – electron microscopy image; *б* – surface relief (scanning probe microscopy); *в* – domain pattern (magnetic force microscopy, amplitude)

получить поле распределения величины второй производной вертикальной компоненты магнитного поля образца (dH_z^2/dz^2) вблизи его поверхности. Оттенками серого цвета передается величина амплитуды осцилляций магнитного кантилевера. На рис. 3 видны границы равноосных зерен и доменная структура со средним поперечным размером домена около 1–2 мкм. Домены пересекают границы зерен, которые отчетливо различимы в виде областей со средним диаметром $\sim 2 \div 10$ мкм. Доменная структура зерен в виде полос (поперечный размер 1–2 мкм) объясняется уменьшением магнитостатической энергии за счет большей энергии доменной стенки.

Известна связь между шириной домена и внутренней коэрцитивностью: если ширина домена уменьшается, энергия доменной стенки также уменьшается, а внутренняя коэрцитивность увеличивается [19]. Характеристики магнитной структуры определяют магнитную энергию: $(\text{ВН})_{\text{max}} = 1/4 \mu_0 M_s^2$ и коэрцитивную силу: $H_c = 2K_1/(\mu_0 M_s)$, где K_1 — постоянная одноосной анизотропии, M_s — намагниченность, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная. Соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ демонстрирует невысокую одноосную анизотропию: $K_1 = 4,9$ МДж/м³, $M_s = 1280$ кА/м, что больше, чем у феррита [20]. Коэрцитивная сила H_c связана со средним размером доменов D и энергией доменной стенки γ [21]:

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

В исследованных образцах средний поперечный размер домена полосчатой структуры составляет ~ 1 мкм (см. рис. 3, в). Энергию доменной стенки можно определить по формуле, предложенной в работе [22]:

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

где β — коэффициент, зависящий от микроструктуры магнита. Для магнитов Nd-Fe-B с явной магнитокристаллической анизотропией $\beta = 0,31$ [23] и величина энергии доменной стенки составляет ~ 14 кДж/м².

Домены как объемы материала, в которых магнитные моменты атомов ориентированы в одном направлении, разделены доменными стенками. Формирование доменов определяется обменным взаимодействием соседних атомов, наличием магнитокристаллической анизотропии, полем рас-

яния и внешним магнитным полем [24]. Ширина доменной стенки (δ) зависит от энергий обменного взаимодействия и магнитной анизотропии: $\gamma = 4\sqrt{AK_1}$, $\delta = \pi\gamma/(4K_1)$, где A — константа обменного взаимодействия. Если за расчетное значение энергии доменной стенки исследуемого магнита принять величину 14 мДж/м², то получим $\delta = 0,6 \cdot 10^{-9}$ м, $A = 2 \cdot 10^{-5}$ м².

С целью выявления природы разрушения готовых спеченных редкоземельных магнитов Nd-Dy-Fe-B марки USC-20L при механическом нагружении в процессе производства и на основании результатов исследования микроструктуры их поверхности было принято решение измерить механические свойства — твердость и модуль Юнга отдельных зерен методом наноиндентирования [25]. Результаты измерения нанотвердости (H), модуля упругости (E), контактной жесткости (S), работы упругой деформации (W_e) и работы пластической деформации (W_p) в субмикроразмерах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ представлены на рис. 4 и в таблице. Плотность распределения вероятностей величин x (H , E , W_p и W_e) аппроксимирована функцией Гаусса:

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}\right].$$

Параметры аппроксимации: среднеквадратическое отклонение распределения σ (σ^2 — дисперсия) и математическое ожидание распределения (x_c — среднее значение величины) приведены в таблице.

Выполнена оценка минимального значения адгезии зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (K_{int}) с использованием следующих уравнений [26]:

$$K_{\text{int}} = 0,015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left(\frac{E}{H}\right)_{\text{int}}^{1/2},$$

$$\left(\frac{E}{H}\right)_{\text{int}}^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_S^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_S}{H_R}\right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_R^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_R}{H_S}\right)^{1/2}},$$

где H и E — твердость и модуль Юнга зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, индексы S и R соответствуют максимальным и минимальным значениям этих характеристик: $H = 10,02$ ГПа, $E = 183,01$ ГПа и $H = 6,09$ ГПа, $E = 136,21$ ГПа. Значения нагрузки ($P_c = 52$ мН) и длины трещины ($a_c = 350$ нм) опре-

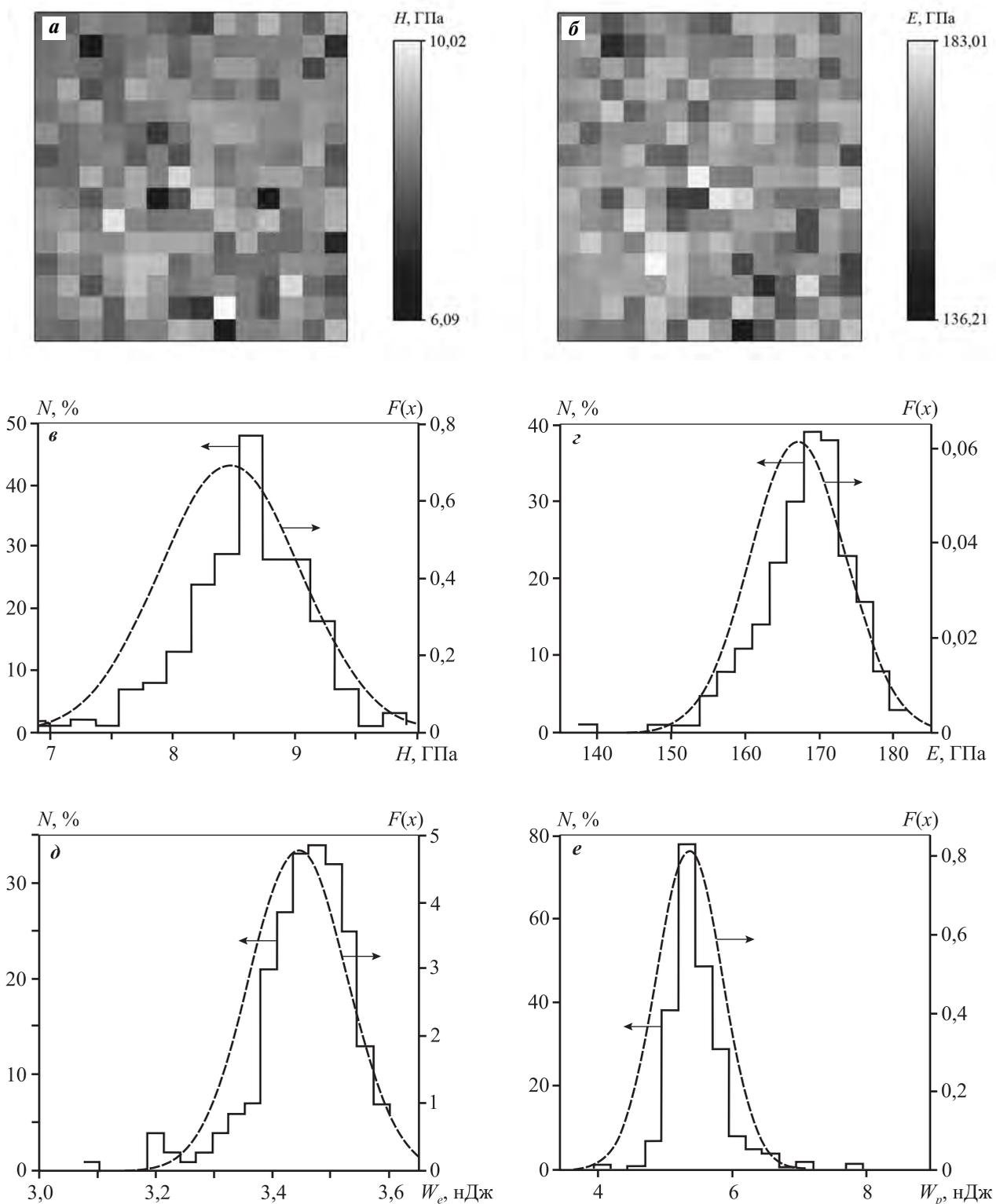


Рис. 4. Карты твердости (а) и модуля упругости (б), гистограммы распределения твердости (е), модуля упругости (z), работы упругой деформации (д) и работы пластической деформации (е) в субмикрообъемах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 $F(x)$ – функция Гаусса; N – относительная частота

Fig. 4. Hardness (a) and Young's modulus (b) maps, distribution histograms of hardness (e), Young's modulus (z), elastic strain energy (d) and plastic strain energy (e) in submicrovolumes of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains
 $F(x)$ – Gaussian function; N – relative frequency

Параметры аппроксимации распределения модуля упругости (E), твердости (H), контактной жесткости (S), работы упругой деформации (W_e) и работы пластической деформации (W_p)Distribution approximation parameters of Young's modulus (E), hardness (H), contact stiffness (S), elastic strain energy (W_e) and plastic strain energy (W_p)

H , ГПа		E , ГПа		S , Н/м		W_e , нДж		W_p , нДж	
x_c	σ	x_c	σ	x_c	σ	x_c	σ	x_c	σ
8,46	0,58	167,08	6,53	461506	14039	3,44	0,08	5,42	0,49
Абсолютная погрешность									
0,05	—	0,57	—	1229,08	—	0,01	—	0,04	—
Относительная погрешность									
0,6	—	0,34	—	0,27	—	0,21	—	0,8	—

делили по излому на кривых $\ln a(\ln P)$ при индентировании. Получили $K_{\text{int}} = 0,539 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$.

Спеченные магниты на основе системы Nd—Fe—В обычно получают размолом литого сплава Nd—Fe—В в порошок (размер частиц — несколько мкм). Затем частицы порошка ориентируют в приложенном магнитном поле и спекают при температурах около 1000 °С [4]. В ходе этого процесса, который обычно завершают дополнительным коротким отжигом при $t \sim 600$ °С, получают мелкие зерна магнитоупругой фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которые магнитно изолированы друг от друга межзеренными прослойками промежуточной фазы, богатой неодимом. Эти зернограничные прослойки остаются жидкими при температуре спекания, а при затвердевании по эвтектической реакции при $t = 655$ °С приобретают сложную микроструктуру. Именно эти зернограничные прослойки играют ключевую роль в достижении исключительных свойств постоянных магнитов на основе системы Nd—Fe—В.

Целостность образцов при прессовании и спекании сохраняется, поскольку трещины между частицами немедленно заполняются жидкой фазой, обогащенной неодимом [27, 28]. Диспрозий преимущественно распределен по границам зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в следующих фазах: обогащенной неодимом, оксидах Nd и Dy и частицах, обогащенных Dy. Процесс старения способствует последовательно уменьшению содержания Dy в этих фазах.

Согласно представлениям физической химии о явлении межзеренного смачивания фазой, обогащенной неодимом, границ зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, установлено, что фазы, обогащенные Nd, могут псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смачивать такие границы зерен, т.е. образуют

ненулевой контактный угол по границам зерен и в тройных стыках [29, 30]. Псевдо-неполное смачивание отличается от полного смачивания тем, что в этом случае на границе зерен формируется тонкая (несколько нанометров) жидкая прослойка смачивающей фазы постоянной толщины. В случае полного смачивания на границах зерен образуется сплошная прослойка жидкой фазы переменной толщины. Распределение фазы, обогащенной неодимом, по границам зерен в магнитах NdFeB ответственно за их превосходные магнитные свойства, поскольку эти слои на границах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обеспечивают магнитную изоляцию между ними, необходимую для создания высокой коэрцитивности [30]. Опубликованные к настоящему времени результаты исследований показывают, что не все границы зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после спекания полностью смочены жидкой фазой, богатой неодимом [29, 30], и потому зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не полностью отделены друг от друга, — в связи с этим возникает интерес к дальнейшему изучению явления смачиваемости границ зерен в сплавах Nb—Fe—В.

Металлографическое изучение микроструктуры поверхности магнита Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L показало, что включения Nd—29,1%Fe—6,2%С—2,2%О—1,4%Dy полностью смачивают границы и тройные стыки зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (см. рис. 2, рис. 3, а). Включения Nd—4,5%Fe—9,1%О—6,7%С—4,5%Fe—2%Dy, содержащие оксиды Nd и Dy, также располагаются по границам зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, но не образуют непрерывные или прерывистые пограничные слои между ними (см. рис. 2). Включения Nd—4,5%Fe—9,1%О—6,7%С—4,5%Fe—2%Dy, содержащие оксиды Nd и Dy, препятствуют формированию непрерывных просло-

ек фазы, богатой неодимом, на границах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, отсюда ухудшается магнитная изоляция между зернами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которая необходима для обеспечения высокой коэрцитивности магнита Nd—Dy—Fe—B.

Заключение

Изучены особенности микроструктуры и магнитной структуры готовых спеченных редкоземельных магнитов Nd—Dy—Fe—B марки USC-20L для выявления природы разрушения при механическом нагружении в процессе производства. Обнаружено, что из-за нерегулярного роста зерен прослойки обогащенной неодимом фазы соединяются друг с другом в области стыков зерен, вызывая концентрацию внутренних напряжений и появление трещины. Трещина распространяется по границе зерен от одного смоченного стыка зерен к другому благодаря возникающим механическим напряжениям. Плотность магнитного потока в сечении с трещиной снижается. Согласно представлениям физической химии о явлении межзеренного смачивания фазой, обогащенной неодимом, границ зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ установлено, что фазы, обогащенные неодимом, могут псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смачивать такие границы зерен, т.е. образуют ненулевой контактный угол по границам зерен и в тройных стыках.

Микроструктура спеченного магнита Nd—Dy—Fe—B марки USC-20L включает следующие составляющие: зерна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ разделены ламелями фаз, обогащенных неодимом. Включения Nd—29,1%Fe—6,2%C—2,2%O—1,4%Dy дислоцированы в тройных стыках зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Включения Nd—4,5%Fe—9,1%O—6,7%C—4,5%Fe—2%Dy расположены по границам зерен и содержат оксиды Nd и Dy. Химический состав зерен — Fe—25%Nd—6,9%C—1,6%Dy—1,4%B. По результатам МСМ сделано заключение о наличии однородной доменной структуры, домены пересекают границы зерен. Следует отметить наличие пор и включений оксидов Nd и Dy, локализованных по границам зерен. Средний поперечный размер домена полосчатой структуры составляет ~1 мкм, энергия доменной стенки $\gamma \sim 14$ кДж/м², ширина доменной стенки $\delta \sim 0,6 \cdot 10^{-9}$ м.

Методом наноиндентирования определены нанотвердость, модуль упругости, контактная жесткость, работа упругой деформации и пластической

деформации в субмикрообъемах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Минимальное значение адгезии зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составило $K_{\text{int}} = 0,539$ МПа·м^{0,5}.

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

Acknowledgements: *The research was conducted using the equipment of the «Modern Technologies» Ural Common Use Center at the Institute of Natural Science and Mathematics of the Ural Federal University.*

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. Hattori T., Fukamachi N., Goto R., Tezuka N., Sugimoto S. Microstructural evaluation of Nd—Fe—B strip cast alloys. *Mater. Trans.* 2009. P. 0901300661—0901300661.
3. Wang Xiaoli, Zhao Lina, Ding Kaihong, Cui Shengli, Sun Yongcong, Li Musen. Influence of dysprosium distribution on properties of sintered and aged Dy-doped NdFeB permanent magnets. *Rare Met. Mater. Eng.* 2016. Vol. 45. No. 2. P. 0309—0314.
4. Vasilenko D.Yu., Shitov A.V., Vlasyuga A.V., Popov A.G., Kudrevatykh N.V., Pechishcheva N.V. Microstructure and properties of Nd—Fe—B alloys produced by strip casting and of permanent magnets fabricated from them. *Met. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 56. No. 11—12. P. 585—590.
5. Bernardi J., Filer J., Sagawa M., Hirose Y. Microstructural analysis of strip cast Nd—Fe—B alloys for high (BH)_{max} magnets. *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83. No. 11. P. 6396—6398.
6. Глебов В.А., Глебов А.В., Бакулина А.С., Ефремов И.В., Иванов С.И., Сафронов Б.В., Шингарев Э.Н., Вяткин В.П., Василенко Д.Ю., Братушев Д.Ю., Попов А.Г., Пузанова Т.З., Кудреватых Н.В. Исследование первых отечественных магнитных сплавов, полученных по технологии «strip casting». *Физика и химия обраб. материалов*. 2011. No. 3. С. 16—20.
Glebov V.A., Glebov A.V., Bakulina A.S., Efremov I.V., Ivanov S.I., Safronov B.V., Shingarev E.N., Vyatkin V.P., Vasilenko D.Yu., Bratushev D.Yu., Popov A.G., Puzanova T.Z., Kudrevatykh N.V. Investigation of the first domestic magnetic alloys produced by «strip casting» technology. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2011. No. 3. P. 16—20 (In Russ.).

7. Popov A.G., Vasilenko D.Y., Puzanova T.Z., Vlasyuga A.V., Vyatkin V.P. Highly coercive sintered magnets from (Nd, Dy)—Fe—B alloys fabricated by the method of strip casting. *Met. Sci. Heat Treat.* 2013. Vol. 55. No. 1—2. P. 78—82.
8. Öztürk S., İcin K., Öztürk B., Topal U., Enstitüsü T.U.M., Kaftelen H. Structural, thermal and magnetic characterization of rapidly solidified Nd—Fe—B hard magnetic alloy powder. In: *UEMK 2016 Conference Proceedings: Int. Mater. Sci. Technol. Conf. Cappadocia (IMSTEC'16) (Nevşehir, Turkey, 6—9 April 2016)*. 2016. P. 67—79.
9. Zhou T., Xie W., Liu R., Rehman S.U., Zhong Z., Zhong M., Huang R. Fracture behavior of sintered NdFeB magnets during cooling from sintering temperature. *Mater. Res. Express.* 2019. Vol. 6. No. 12. Art. 126106.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. ГОСТ Р 8.748-2011. ГСИ. Металлы и сплавы. Изменение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний.
GOST R 8.748-2011. GSI. Metals and alloys. Measurement of hardness and other characteristics of materials during in tool indentation. Pt. 1. Test method (In Russ.).
16. Нанотвердомеры НаноСкан-4D. Технические условия. ТУ 4271-049-48786949-2014 (НУМК.421452.002 ТУ).
Nanohardness testers NanoSkan-4D. Technical conditions. TU 4271-049-48786949-2014 (NUMK.421452.002 TU) (In Russ.).
17. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в наномасштабе (обзор). *Физика тв. тела.* 2008. Т. 50. No. 12. С. 2113—2142.
Golovin Yu.I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A review. *Phys. Solid State.* 2008. Vol. 50. No. 12. P. 2205—2236.
18. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. No. 6. P. 1564—1583.
19. 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.
20. Coey J.M.D. Hard magnetic materials: A perspective. *IEEE Trans. Magn.* 2011. Vol. 47. No. 12. P. 4671—4681.
21. 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. Invest.* 2018. Vol. 12. No. 5. P. 939—943.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. Chikova O., Sinitin N., Vyukhin V., Chezganov D. Microheterogeneity and crystallization conditions of Fe—Mn melts. *J. Cryst. Growth.* 2019. Vol. 527. Art. 125239.
26. Zhang C., Zhou H., Liu L. Lamellar Fe-based amorphous composite coatings with enhanced bonding strength and impact resistance. *Acta. Mater.* 2014. Vol. 72. P. 239—251.
27. Chia F., Wiefner L., Gröbb T., Bruderer E., Sawatzki S., Löwec K., Gassmann J., Müller C., Durst K., Gutfleisch O., Grochea P. Towards manufacturing of Nd—Fe—B magnets by continuous rotary swaging of cast alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 490. Art. 165405.
28. Li W.F., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hase N., Hono K. Distribution of Dy in high-coercivity (Nd, Dy)—Fe—B sintered magnet. *Acta. Mater.* 2011. Vol. 59. No. 8. P. 3061—3069.
29. Mazilkin A., Straumal B., Protasova S., Baretzky B. Grain boundary wetting in the Nd—Fe—B-based alloy. *Defect Diffus. Forum.* 2017. Vol. 380. P. 173—180.
30. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Gusak A.M., Bulatov M.F., Straumal A.B., Baretzky B. Grain boundary phenomena in NdFeB-based hard magnetic alloys. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. Vol. 38. No. 1. P. 17—28.

СИНТЕЗИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

© 2020 г. **В.И. Никитин, К.В. Никитин, И.Ю. Тимошкин, Р.М. Биктимиров**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара

Статья поступила в редакцию 12.05.20 г., доработана 16.06.20 г., подписана в печать 18.06.20 г.

Аннотация: Представлены результаты исследований по синтезированию алюминиевых сплавов систем Al–Si–Mg (AK7ч), Al–Si–Mn (AK12), Al–Si–Cu–Mg (AK6M2) и Al–Mg–Mn (AMg5) с использованием дисперсных отходов: банки из под напитков (система Al–Mn–Mg), опилки литейного сплава (система Al–Si–Mg), витая стружка деформируемых сплавов систем Al–Cu–Mg и Al–Mg–Mn. Изучены микроструктуры отходов в исходном состоянии, определены типичные размеры основных фаз. Определены основные критерии качества рециклируемых отходов: критерии чистоты (k_p), контакта с атмосферой (k_a), максимального извлечения металла (M_{Mc}). На основании предложенных критериев выполнена градация отходов по эффективности рециклирования. Наименьший суммарный балл присвоен баночным отходам, наибольший – опилкам сплава АК9ч. Эксперименты по синтезированию сплавов Al–Si–Mg (AK7ч), Al–Si–Mn (AK12), Al–Si–Cu–Mg (AK6M2) и Al–Mg–Mn (AMg5) показали, что выход годного варьируется от 82 до 96 %. Минимальный выход годного установлен для сплава АК12, в составе шихты которого преобладали баночные отходы. Химические составы сплавов по содержанию основных легирующих и примесных элементов соответствовали требованиям нормативной документации. При испытаниях механических свойств установлено, что синтезированные сплавы имеют гарантированный запас прочности и пластичности по сравнению с требованиями нормативной документации. На основании металлографических исследований выявлено, что в микроструктуре синтезированных сплавов отсутствуют неметаллические включения и газовая пористость. Немодифицированные и модифицированные образцы из сплава Al–Mg–Mn (AMg5) подвергали прокатке в холодном состоянии в несколько проходов до образования трещин. На образце из немодифицированного сплава трещины появились после 10-го прохода. Образец из модифицированного сплава выдержал 12 проходов до образования трещин. Степень деформации по толщине образца из немодифицированного сплава составила 60,5 %, для модифицированного – 67,2 %.

Ключевые слова: алюминиевые отходы, рециклинг, синтезирование сплавов, выход годного, микроструктура, механические свойства.

Никитин В.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета (СамГТУ) (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244).
E-mail: tlp@samgtu.ru.

Никитин К.В. – докт. техн. наук, проф., декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта СамГТУ.
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

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

Биктимиров Р.М. – инженер, ассистент той же кафедры. E-mail: r.biktimirov1995@gmail.com.

Для цитирования: Никитин В.И., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Биктимиров Р.М. Синтезирование алюминиевых сплавов из дисперсных отходов на основе алюминия. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 53–62.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-53-62.

Synthesis of aluminum alloys from aluminum-based dispersed waste

V.I. Nikitin, K.V. Nikitin, I.Yu. Timoshkin, R.M. Biktimirov

Samara State Technical University (SSTU), Samara

Received 12.05.2020, revised 16.06.2020, accepted for publication 18.06.2020

Abstract: The paper presents the results of research on the synthesis of Al–Si–Mg (AK7ch), Al–Si–Mn (AK12), Al–Si–Cu–Mg (AK6M2) and Al–Mg–Mn (AMg5) aluminum alloys using dispersed waste: beverage cans (Al–Mn–Mg system), cast alloy sawdust (Al–Si–Mg system), twisted chips of Al–Cu–Mg and Al–Mg–Mn deformable alloys. The waste microstructure was studied in the initial state, and the typical sizes of main phases were determined. The main criteria for the quality of recyclable waste were determined: purity (k_p), contact with the atmosphere (k_a) and maximum metal recovery (M_{Mc}). Based on the proposed criteria, the waste was graded according to recycling efficiency. Can

waste received the lowest total score, and AK9ch alloy sawdust had the highest score. Experiments on the synthesis of Al–Si–Mg (AK7ch), Al–Si–Mn (AK12), Al–Si–Cu–Mg (AK6M2) and Al–Mg–Mn (AMg5) alloys demonstrated that the yield varies from 82 to 96 %. The minimum yield was observed for the AK12 alloy with can waste predominating in the charge composition. The chemical compositions of alloys in terms of the content of the main alloying and impurity elements met the regulatory documentation requirements. Mechanical tests showed that synthesized alloys have a guaranteed margin of strength and plasticity in comparison with regulatory documentation requirements. Metallographic studies revealed that the microstructure of synthesized alloys is free from non-metallic inclusions and gas porosity. Non-modified and modified Al–Mg–Mn (AMg5) alloy samples were subjected to cold rolling in several passes until cracking. The non-modified alloy sample began to crack after the 10th pass. The modified alloy sample withstood 12 passes before cracking. The degree of deformation over the sample thickness was 60.5 % for the non-modified alloy, and 67.2 % for the modified alloy.

Keywords: aluminum waste, recycling, alloy synthesis, yield, microstructure, mechanical properties.

Nikitin V.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of foundry and high-efficiency technologies, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244). E-mail: tlp@samgtu.ru.

Nikitin K.V. – Dr. Sci. (Eng.), prof., dean of the Faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport, SSTU. E-mail: kvn-6411@mail.ru.

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

Biktimirov R.M. – engineer, assistant, Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.

For citation: Nikitin V.I., Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Biktimirov R.M. Synthesis of aluminum alloys from aluminum-based dispersed waste. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 53–62 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-53-62.

Введение

В связи с сокращением запасов невозобновляемых природных ресурсов и, как следствие, увеличивающимся дефицитом первичных металлов возрастает актуальность исследований, направленных на повышение доли рециклируемых металлоотходов в металлургическом и литейном производствах. При этом на первое место выходят проблемы обеспечения требуемого качества так называемых «вторичных» сплавов.

Сплавы на основе алюминия широко применяются для изготовления изделий практически для всех отраслей мировой промышленности: электроэнергетики, строительства, автомобилестроения, оборудования, тары и упаковки и т.д. Так, на долю алюминиевых сплавов в транспортном машиностроении приходится 40–48 % от общего потребления во всех отраслях промышленности [1, 2].

Неуклонно растет потребление алюминиевых сплавов в производстве алюминиевой тары под напитки.

В связи с ростом производства и потребления продукции из алюминиевых сплавов увеличивается доля различных отходов, образующихся как в процессе производства, так и при эксплуатации изделий.

Например, только в 2004 г. в США было рециклировано 51,5 млрд шт. алюминиевых банок [3]. При этом коэффициент извлечения металла составил 51,2 %.

Развитие автомобилестроения также инициирует увеличение количества исследований, направленных на разработку технологий по эффективному рециклингу алюмосодержащих отходов [4, 5]. Это прежде всего связано с тем, что на производство вторичного алюминия и сплавов на его основе, по мнению одних экспертов, затрачивается всего 5 % энергии, требуемой на получение первичного алюминия [6–8]. Из других экспертных оценок известно, что на производство первичного алюминия расходуется около 174 ГДж/т энергии, а на выпуск алюминия из рециклируемых отходов — 20 ГДж/т [9].

Анализ открытых источников информации показывает, что наибольшую долю в процессах вторичной цветной металлургии занимают такие дефицитные металлы, как алюминий и медь, а также сплавы на их основе. Отходы на основе железа, титана, свинца, никеля и т.д. представлены в меньшей степени.

Качество продукции из вторичных алюминиевых сплавов во многом зависит от технологий их приготовления. В первую очередь это касается управления логистическими потоками в процессах сбора и сортировки ломов [10], а также рециклинга [11].

В технологиях получения алюминиевых сплавов из рециклируемых отходов присутствуют, в основном, следующие основные процессы: сортировка ломов и отходов по группам; разделка и

подготовка к плавлению; плавление и приготовление сплава, включающие фильтрацию и дегазацию расплава от нерастворимых и растворимых неметаллических включений, а также доведение химического состава до требований нормативной документации; заливка расплава в формы (как правило, в изложницы различного объема) [3, 8, 12–19].

Следует отметить, что основные исследования направлены на поиск новых решений в технологиях переплава отходов, составов более эффективных реагентов для очистки расплавов от растворимых и нерастворимых неметаллических включений и т.д.

Однако при решении вопросов получения качественных вторичных сплавов практически не рассматривается управление структурообразованием алюминиевых сплавов на стадии их получения из рециклируемых материалов. Тем не менее дополнительным ресурсом повышения качества вторичных алюминиевых сплавов являются селективный выбор рециклируемых отходов и целенаправленное воздействие на структурные элементы сплавов в жидком и кристаллизующемся состояниях. Данный подход основан на природном свойстве большинства известных промышленных металлов и сплавов — явлении структурной наследственности (ЯСН) [20–22].

В связи с вышесказанным изучение явления структурной наследственности в технологиях получения качественных алюминиевых сплавов из рециклируемых отходов представляет научный и

практический интерес. Целью настоящей работы являлось исследование влияния вида дисперсных алюминиевых отходов на структуру и свойства сплавов систем Al–Mg и Al–Si.

Материалы и методика экспериментов

Исследования проводили в Центре литейных технологий СамГТУ.

В работе были использованы виды отходов и первичных шихтовых материалов, представленные в табл. 1.

С применением указанных шихтовых материалов синтезировали марочные сплавы на основе алюминия (табл. 2).

Сплавы готовили в печи сопротивления в графитошамотном тигле.

Все отходы предварительно подготавливали к плавке: опилки (АК9ч) и витую стружку (Д16, АМг6) подвергали просушиванию от остатков смазочно-охлаждающей жидкости в сушильном шкафу при температуре $t = 100 \div 150$ °С; витую стружку и баночные отходы прессовали.

Кремний кристаллический использовали для приготовления лигатуры AlSi20 с целью обеспечения требуемого содержания данного элемента в силуминах; стружку АМг6 и магний чушковый — для необходимого содержания магния в сплаве АМг5; стружку Д16 и электротехнические отходы меди — для приготовления сплава АК6М2 с требуемым содержанием меди.

Таблица 1

Основные шихтовые материалы

Table 1. Main charge materials

№ п/п	Марка сплава (система)	Вид, характеристика
1	3104 (Al–Mn–Mg)	Отходы банок под напитки
2	АК9ч (Al–Si–Mg)	Опилки, получаемые при механической обработке отливок, чешуйки
3	Д16 (Al–Cu–Mg)	Витая стружка, получаемая при механической обработке деформированных полуфабрикатов
4	АМг6 (Al–Mg–Mn)	
5	A7 (Al)	Электротехнические отходы алюминия в виде проволоки диаметром 2–5 мм
6	M1 (Cu)	Электротехнические отходы меди в виде проволоки диаметром 2–5 мм
7	Mг90 (Mg)	Магний чушковый
8	AlSi20	Микрокристаллическая легирующая лигатура, полученная кристаллизацией в водоохлаждаемой чугунной изложнице
9	AlSc2	Микрокристаллическая модифицирующая лигатура, полученная кристаллизацией в водоохлаждаемом валковом кристаллизаторе
10	AlTi5	

Таблица 2

Химический состав алюминиевых сплавов

Table 2. Chemical composition of aluminum alloys

№ п/п	Марка сплава	Стандарт	Содержание элементов, %						
			Si	Cu	Mg	Mn	Ti	Fe	Прочие
1	АК7ч		6,0–8,0	<0,2	0,25–0,45	<0,5	<0,15	<0,5	<1,0
2	АК12	ГОСТ 1583-93	10,0–13,0	<0,6	<0,1	0,01–0,5	<0,1	<0,7	<2,1
3	АК6М2		5,5–6,5	1,8–2,3	0,35–0,50	<0,1	0,1–0,2	<0,5	<0,7
4	АМг5	ГОСТ 4784-97	<0,5	<0,1	4,8–5,8	0,3–0,8	0,02–0,1	<0,5	<0,2

Загрузку шихтовых компонентов по расчету осуществляли в предварительно подготовленный расплав из электротехнических отходов алюминия при $t = 720 \div 730$ °С. Лигатуры (AlSi20, AlSc2, AlTi5) загружали в расплав в последнюю очередь. Модифицирующую лигатуру AlSc2 применяли для модифицирования сплава АМг5; AlTi5 — для модифицирования сплава АК6М2.

В процессе приготовления силуминов использовали флюсовую комплексную композицию (ФКК) «Эвтектика» (ТУ ВУ 100196035.018-2010) для металлургического переплава мелкодисперсных алюминийсодержащих материалов. Дегазацию производили дегазирующей таблеткой для деформируемых и литейных сплавов на основе алюминия (ТУ РБ 14744129.004-98). Сплав АМг5 рафинировали карналлитовым флюсом (ТУ 1714-470-05785388-2011), дегазацию осуществляли аналогично силуминам. Приготовление сплавов выполняли под слоем жидкого флюса. Дегазирующие таблетки вводили в перфорированном стакане на дно жидкой ванны. Обработку расплавов производили при $t = 730 \div 740$ °С.

Силумины заливали при $t = 720 \div 730$ °С в кокиль, получая опытные отливки «Пластина» толщиной 15 мм. Пластины толщиной 6 мм из сплава АМг5 получали способом погружения металлической формы специальной конструкции в расплав при $t = 710 \div 720$ °С [23].

Химический состав сплавов определяли спектральным методом на спектроанализаторе ARL 3460 (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария). Механические испытания (σ_B — предел прочности при растяжении и δ — относительное удлинение) выполняли на вырезанных образцах в литом состоянии (ГОСТ 1497-84: тип 3 номер 8; тип 5 номер 5) на разрывной машине «Testometric» модели FS150kN-AX (Testometric Company

Ltd., Великобритания). Металлографический анализ выполняли с помощью программно-аппаратного комплекса (ПАК) SIAMS-800 (ООО «СИАМС», г. Екатеринбург).

Опытные слитки из сплава АМг5 в литом состоянии подвергали холодной прокатке на лабораторном комбинированном реверсивном стане 300 DIMA (DIMA, Германия). Прокатку осуществляли в несколько проходов до появления трещин на образцах. Степень деформации (%) определяли по формуле

$$\varepsilon = \frac{h_c - h_n}{h_c} \cdot 100, \quad (1)$$

где h_c — толщина слитка, h_n — толщина ленты после 1-го прохода.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлены микроструктуры дисперсных рециклируемых отходов.

По микроструктуре баночных отходов до переплава (рис. 1, а) видно, что в алюминиевой матрице распределена β -фаза Al_3Mg_2 , средний размер которой составляет 1–3 мкм. После переплава (рис. 1, б) β -фаза Al_3Mg_2 сохраняет измельченное состояние и равномерно рассредоточена по границам дендритов α -Al. В микроструктуре опилок сплава АК9ч (рис. 1, в, г) размеры видимых включений эвтектического Si составляют 0,3–3,0 мкм. Структура опилок сильно деформирована и вытянута по направлению резания. В микроструктуре витой стружки сплава АМг6 (рис. 1, д, е) наблюдается деформация β -фазы Al_3Mg_2 по направлению резания. Размеры β -фазы составляют 2–10 мкм. В микроструктуре витой стружки сплава Д16 (рис. 1, ж, з) также заметна деформация θ -фазы (Al_2Cu)

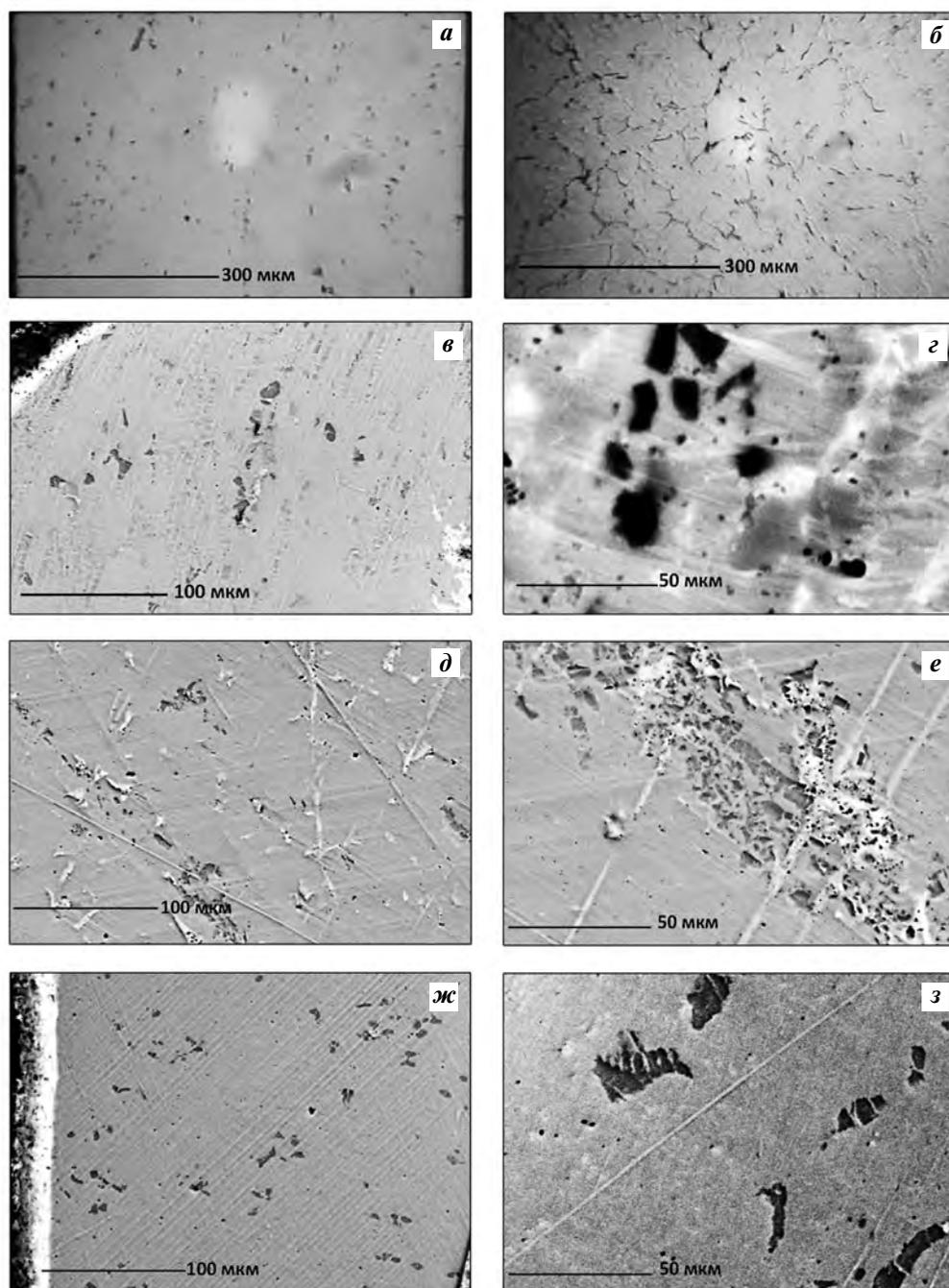


Рис. 1. Микроструктура рециклируемых отходов

a, б – баночные отходы в исходном и переплавленном состояниях соответственно; *в, г* – опилки сплава АК9ч; *д, е* – стружка сплава АМг6; *ж, з* – стружка сплава Д16

Fig. 1. Microstructure of recyclable waste

a, б – can waste in the initial and remelted states, respectively; *в, г* – AK9ch alloy sawdust; *д, е* – AMg6 alloy chips; *ж, з* – D16 alloy chips

по направлению резания, а ее средние размеры составляют 3–8 мкм.

Микроструктура вышеперечисленных отходов характеризуется явно выраженной структурной информацией, заложенной на предыдущих техно-

логических этапах. Так, микроструктура баночных отходов наследует признаки, обусловленные деформационными воздействиями. Данные признаки сохраняются и после однократного переплава. Опилки сплава АК9ч в процессе резания

испытали деформационное и термическое воздействие. Кроме того, при механической обработке фасонных отливок из литейных сплавов снимается литая корочка, которая имеет мелкокристаллическую структуру. Витая стружка деформируемых сплавов АМг6 и Д16 также унаследовала особенности комплексных воздействий: деформационное — в процессе получения полуфабриката; деформационное и термическое — в процессе механической обработки деформированного полуфабриката. Согласно [21], данные отходы можно классифицировать как специально обработанные шихтовые материалы, обладающие положительной структурной информацией.

С целью качественной и количественной характеристики отходов ввели ряд критериев, учитывающих засоренность отходов инородными материалами, наличие следов лакового покрытия (для баночных отходов) и смазочно-охлаждающей жидкости (для опилок и стружки), а также площадь поверхности контакта с атмосферой.

Коэффициент вероятного засора баночных отходов (%) был определен на основании выборки из 300 банок:

$$i_{\text{б}} = p_i i_m, \quad (2)$$

где p_i — вероятность наличия засора в банке, %; i_m — средний засор алюминиевой банки, %.

Термическая обработка баночных отходов приводит к потере их массы за счет выгорания лакокрасочного покрытия. В связи с этим общую загрязненность баночных отходов (%) можно вычислить по формуле

$$I_{\text{б}} = i_{\text{б}} + v_i, \quad (3)$$

где $i_{\text{б}}$ — средний вероятный засор алюминиевых банок, %; v_i — потери массы отходов банок после термической обработки, %.

Общую загрязненность опилок и стружки ($I_{\text{с}}$) определяли следующим образом: отходы взвешивали, промывали в мыльной теплой воде, проводили сушку и снова взвешивали.

Критерий чистоты баночных отходов, опилок и стружки (%) находили следующим образом:

$$k_{\text{ч}} = 1 - \frac{I}{100}, \quad (4)$$

где I — общая загрязненность определенного вида отходов ($I_{\text{б}}$ — банок; $I_{\text{с}}$ — опилок и стружки).

Зная общую загрязненность отходов (неметаллической части), максимальное извлечение метал-

ла (критерий $M_{\text{Ме}}$) при переплаве рассчитывали как

$$M_{\text{Ме}} = (M_{\text{п}}/M_{\text{о}})k_{\text{ч}}, \quad (5)$$

где $M_{\text{п}}$ — масса полученного переплава, кг; $M_{\text{о}}$ — масса рециклированных отходов, кг; $k_{\text{ч}}$ — критерий чистоты отходов, %.

Таким образом, выход годного при рециклинге алюминиевых отходов не может быть выше значения $k_{\text{ч}}$ для определенного вида отходов.

Известно, что чем выше площадь поверхности шихты и меньше ее объем, тем быстрее происходят процессы плавления и окисления. По численному отношению площади поверхности к объему шихты можно косвенно судить о скорости плавления и окисления такой шихты при переплаве. Дополнительной качественной характеристикой рециклирования является критерий контакта отходов с атмосферой (мм^{-1}):

$$k_{\text{а}} = S/V, \quad (6)$$

где S — площадь поверхности отхода; V — объем отхода.

Площадь и объем исследуемых отходов, зная их толщину, габаритные размеры и геометрию, рассчитывали с применением программы КОМПАС-3D LT. Трехмерные модели отходов представлены на рис. 2.

По критерию $k_{\text{а}}$ баночные отходы, опилки АК9ч, стружку Д16 и АМг6 можно отнести к дисперсным отходам с развитой удельной поверхностью.

Далее провели отдельный переплав каждого вида отходов. Предварительно подготовленные отходы загружали в расплав электротехнических отходов алюминия при температуре 740–750 °С. Плавку вели под слоем ФКК «Эвтектика». При определении критерия $M_{\text{Ме}}$ массу электротехнических отходов и ФКК не учитывали.

На основании вышеприведенных качественных критериев выполнили ранжирование каждого вида отходов: чем выше балл, тем более высокую качественную характеристику имеет определенный вид отходов (табл. 3).

По совокупности критериев качества наиболее качественными отходами можно считать опилки сплава АК9ч: средний размер вторичных фаз 0,3–3,0 мкм, $k_{\text{ч}} = 0,955$, $k_{\text{а}} = 17 \div 20 \text{ мм}^{-1}$, $M_{\text{Ме}} = 0,94$ (см. табл. 3). Равному количеству баллов у стружки сплавов АМг6 и Д16 способствовало наличие более высоких показателей по нескольким кри-

Таблица 3
Критерии качества рециклируемых алюминиевых отходов

Table 3. Quality criteria of recyclable aluminum waste

Вид отходов	Средний размер вторичных фаз, мкм	$k_{\text{ч}}$	$k_{\text{а}}, \text{мм}^{-1}$	$M_{\text{Ме}}$	Балл
Баночные отходы 3104	2,0	0,91	19,3	0,86	4–5
Опилки АК9ч	1,65	0,96	17–20	0,94	9
Стружка АМг6	6,0	0,99	10–15	0,92	6
Стружка Д16	5,5	0,94	100–150	0,92	6

Таблица 4
Шихтовые материалы

Table 4. Charge materials

Марка сплава	Вид шихтового материала									
	Баночные отходы	Опилки АК9ч	Стружка		Электротехнические отходы		Лигатуры			Магний Мг90
			Д16	АМг6	Al	Cu	AlSi20	AlTi5	AlSc2	
АК7ч	–	+	–	+	+	–	+	–	–	–
АК12	+	–	–	–	+	–	+	–	–	–
АК6М2	+	–	+	+	+	+	+	+	–	–
АМг5	+	–	–	+	+	–	–	–	+	+

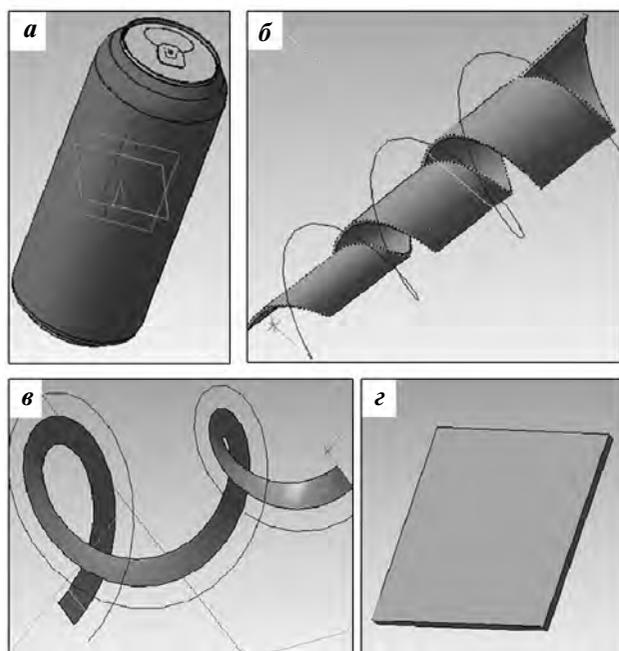


Рис. 2. Трехмерные модели исследуемых отходов
а – банка; б, в – витая стружка сплавов АМг6 и Д16 соответственно;
г – опилки сплава АК9ч

Fig. 2. Three-dimensional models of waste under study
а – can; б, в – AMg6 and D16 alloy twisted chips, respectively;
г – AK9ch alloy sawdust

териям. Для стружки Д16 критерий $k_{\text{а}}$ оказался в 10 раз больше, чем у других отходов из-за небольшой толщины стружки (0,02 мм). Критерий $M_{\text{Ме}}$ для обоих видов стружки составил 0,92. Критерий $k_{\text{ч}}$ для стружки сплава АМг6 – 0,99. Наименее качественным шихтовым материалом по совокупности критериев являются баночные отходы: $k_{\text{ч}} = 0,91$, $k_{\text{а}} = 19,3 \text{ мм}^{-1}$, $M_{\text{Ме}} = 0,86$.

С учетом выявленных критериев качества синтезировали сплавы (см. табл. 2) на основе алюминия с использованием исследованных рециклируемых отходов. Шихтовые материалы, которые применяли для синтеза сплавов, представлены в табл. 4.

Химические составы синтезированных сплавов по основным и примесным элементам соответствовали требованиям нормативной документации.

Выход годного металла составил 82–96 % в зависимости от марки синтезированного сплава (рис. 3). Самый низкий выход годного был установлен для сплава АК12, при синтезировании которого доля баночных отходов составляла порядка 80 %. Полученные данные по выходу годного достаточно хорошо коррелируют с установленными критериями качества для данного вида отходов.

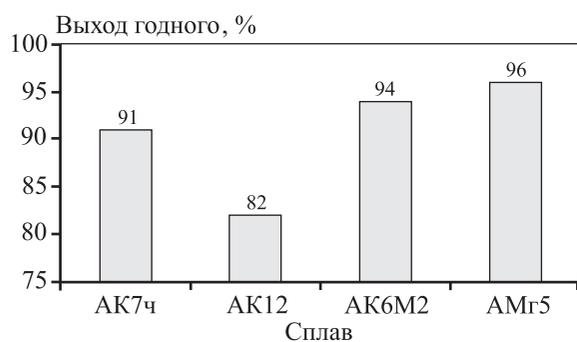


Рис. 3. Выход годного металла в зависимости от марки сплава

Fig. 3. Metal yield depending on the alloy grade

На рис. 4 представлены результаты механических испытаний синтезированных сплавов в литом состоянии.

Свойства сплава AMг5 сравнивали с литейным сплавом марки AMг5Мц (ГОСТ 1583-93), который имеет близкий химический состав.

Испытания механических свойств показали, что синтезированные сплавы имеют гарантированный запас прочности и пластичности по сравнению с требованиями нормативной документации.

На рис. 5 представлены типичные фрагменты микроструктур синтезированных сплавов.

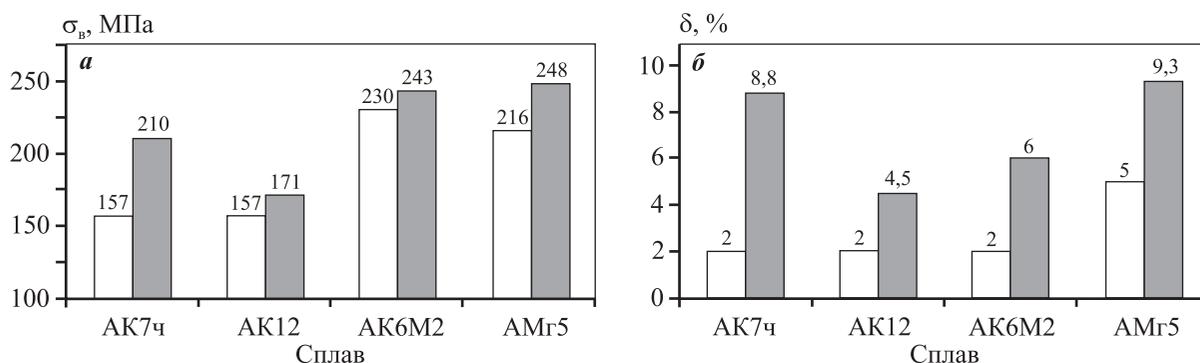


Рис. 4. Механические свойства синтезированных сплавов в литом состоянии

a – предел прочности при растяжении; *б* – относительное удлинение
Светлые столбцы – требования по ГОСТ 1583-93, не менее;
темные столбцы – фактические значения

Fig. 4. Mechanical properties of as-cast synthesized alloys

a – tensile strength; *б* – relative elongation
Light columns – GOST 1583-93 requirements, minimum;
dark columns – actual values

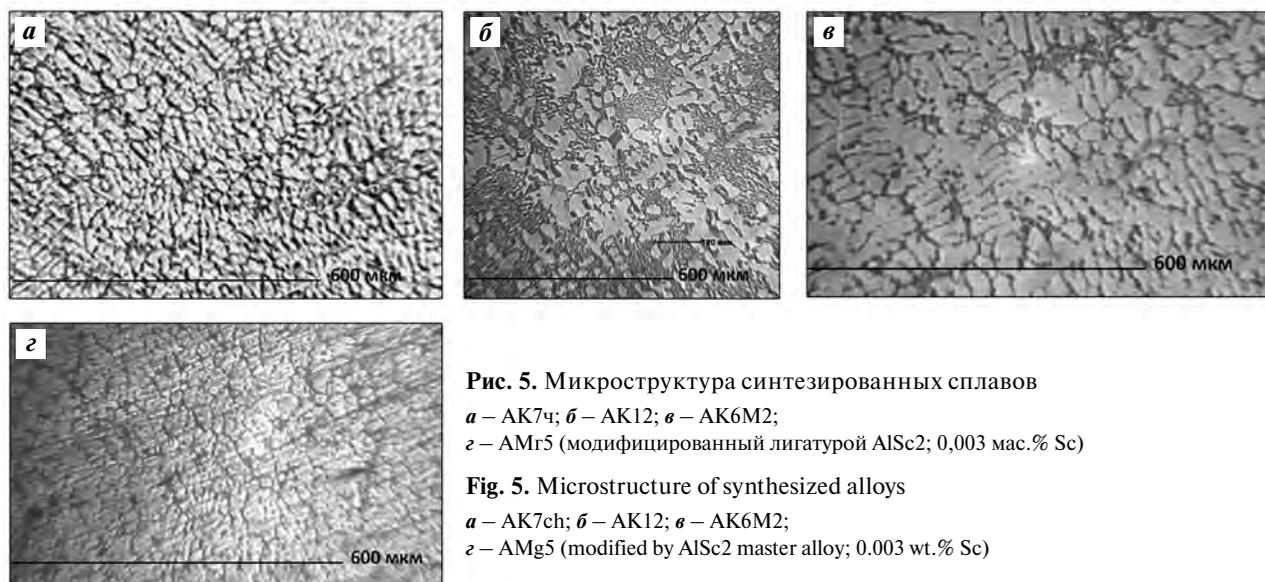


Рис. 5. Микроструктура синтезированных сплавов

a – AK7ч; *б* – AK12; *в* – AK6M2;
г – AMг5 (модифицированный лигатурой AlSc2; 0,003 мас.% Sc)

Fig. 5. Microstructure of synthesized alloys

a – AK7ч; *б* – AK12; *в* – AK6M2;
г – AMг5 (modified by AlSc2 master alloy; 0.003 wt.% Sc)

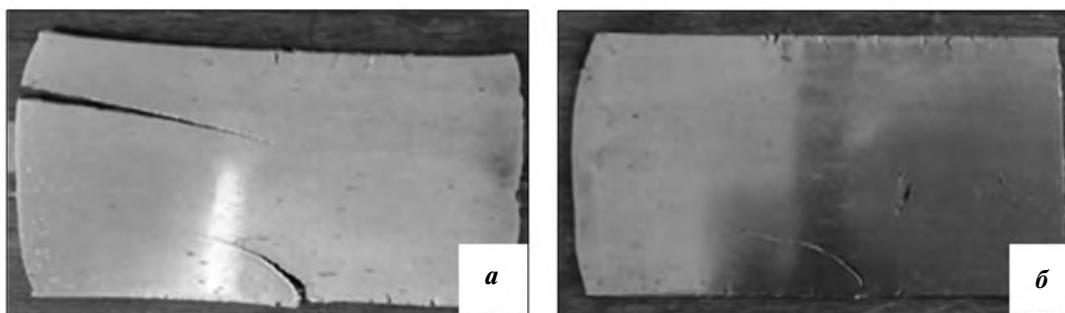


Рис. 6. Склонность к деформационной обработке синтезированного сплава АМг5

a – из немодифицированного сплава; *б* – из модифицированного сплава

Fig. 6. Tendency for deformation processing of the AMg5 synthesized alloy

a – from non-modified alloy; *b* – from modified alloy

Анализ полученных данных (см. рис. 5) показал, что в микроструктуре синтезированных сплавов отсутствуют газовая пористость и неметаллические включения.

Немодифицированные и модифицированные (0,003 мас.% Sc) образцы из сплава АМг5 подвергали прокатке в холодном состоянии в несколько проходов до образования трещин. На образце из немодифицированного сплава трещины появились после 10-го прохода (рис. 6, *a*). Образец из модифицированного сплава выдержал 12 проходов (рис. 6, *б*). Степень деформации по толщине образца из немодифицированного сплава составила 60,5 %, для модифицированного — 67,2 %.

Заключение

Выполненные исследования показали, что синтезирование сплавов с учетом критериев качества рециклируемых отходов позволяет обеспечивать высокие уровни выхода годного металла, механических свойств и параметров структуры.

Вовлечение в состав шихты определенной доли деформированных отходов оказывает положительное наследственное влияние на комплекс качественных характеристик синтезированных сплавов.

На примере сплава АМг5, полученного с использованием в составе шихты оптимального соотношения деформированных рециклируемых отходов в сочетании с модифицированием микроструктурной лигатурой AlSc₂, показано получение сплава с хорошей склонностью к деформационной обработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

Funding: *The research was funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of the project part of Government Task № 0778-2020-0005.*

Литература/References

1. *Nappi C.* The global aluminium industry 40 years from 1972. *World Aluminium*. 2013. http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2013/02/25/an_outlook_of_the_global_aluminium_industry_1972_-_present_day.pdf.
2. *Dudin M.N., Voykova N.A., Frolova E.E., Artemieva J.A., Rusakova E.P., Abashidze A.H.* Modern trends and challenges of development of global aluminum industry. *Metalurgija*. 2017. Vol. 56. P. 255–258.
3. *Shaymaa Abbas Abdulsada.* Preparation of aluminum alloy from recycling cans wastes. *Int. J. Current Eng. Technol.* 2013. Vol. 3. No. 4. P. 1348–1350.
4. *Hatayama H., Daigo I., Matsuno Y., Adachi Y.* Evolution of aluminum recycling initiated by the introduction of next-generation vehicles and scrap sorting technology. *Resour. Conserv. Recycl.* 2012. Vol. 66. P. 8–14.
5. *Mustafa A. Rijab, Ali I. Al-Mosawi, Shaymaa A. Abdulsada, Raied K. Ajmi.* Recycling of aluminum castings waste. *EC Chem.* 2015. Vol. 1. Iss. 2. P. 48–55.
6. *Yongxiang Yang, Yanping Xiao, Bo Zhou, Markus A. Reuter.* Aluminium recycling: scrap melting and process simulation. In: *Sustainable developments in metals processing: Proc. John Floyd Int. Symp. (Melbourne, Australia, 3–6 July 2005)*. P. 251–263.
7. *Praveenkumar C., Karuppuswamy P., Bhagyanathan C.* Preliminary studies on melting of Lm25 grade alumi-

- um alloy for industrial applications. *Int. J. ChemTech Res.* 2017. Vol. 10. No. 14. P. 143—150.
8. Saravanakumar P., Bhoopashram J., Kavin Prasath M., Jaycharan M. Role of salt fluxes in aluminium refining: a review. *Int. J. Latest Eng. Manag. Res.* 2017. Vol. 2. Iss. 9. P. 45—51.
 9. Тимошкин И.Ю., Никитин К.В., Никитин В.И. Основные проблемы и направления в производстве качественных алюминиевых сплавов из рециклируемых металлических отходов. *Литейщик России.* 2010. No. 8. С. 24—26.
Timoshkin I.Yu., Nikitin K.V., Nikitin V.I. Main problems and directions in the production of high-quality aluminum alloys from recycled metal waste. *Liteishchik Rossii.* 2010. No. 8. P. 24—26 (In Russ.).
 10. Gaustad G., Olivetti E., Kirchain R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resour. Conserv. Recycl.* 2012. Vol. 58. P. 79—87.
 11. Marcos de Oliveira Morais, Antonio Sérgio Brejão, Marcelo Araújo, Pedro Luiz de Oliveira Costa Neto. The reverse logistics helping to reduce costs of raw material in a pressure aluminum casting. *Environ. Quality Manag.* 2018. Vol. 28. Iss. 3. P. 40—46.
 12. Gronostajski J., Marciniak H., Matuszak A. New methods of aluminium and aluminium-alloy chips recycling. *J. Mater. Process. Technol.* 2000. Vol. 106. Iss. 1-3. P. 34—39.
 13. Amini Mashhadi H., Moloodi A., Golestanipour M., Karimi E.Z.V. Recycling of aluminium alloy turning scrap via cold pressing and melting with salt flux. *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209. Iss. 7. P. 3138—3142.
 14. Velasco E., Nino J. Recycling of aluminium scrap for secondary Al—Si alloys. *Waste Manag. Res.* 2011. Vol. 29. Iss. 7. P. 686—693.
 15. Gökhan Özer, Sarp Burgucu, Müzeyyen Marşoğlu. A study on the recycling of aluminium alloy 7075 scrap. *Mater. Test.* 2012. Vol. 54. No. 3. P. 175—178.
 16. Løvik A.N., Müller D.B. A material flow model for impurity accumulation in beverage can recycling systems. *Light Metals.* 2014. P. 907—911.
 17. Adam J. Gesing, Subodh K. Das, Raouf O. Loutfy. Production of magnesium and aluminum-magnesium alloys from recycled secondary aluminum scrap melts. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2016. Vol. 68. No. 2. P. 585—592.
 18. Yuksel C., Tamer O., Erzı E., Aybarc U., Cubuklusu E., Topcuoglu O., Cigdem M., Dispınar D. Quality evaluation of remelted A356 scraps. *Arch. Foundry Eng.* 2016. Vol. 16. Iss. 3. P. 151—156.
 19. Yusuf N.K., Lajis M.A., Ahmad A. Hot press as a sustainable direct recycling technique of aluminium: mechanical properties and surface integrity. *Materials.* 2017. Vol. 10. P. 1—18.
 20. Селянин И.Ф., Деев В.Б., Кухаренко А.В. Ресурсо- и экологосберегающие технологии производства вторичных алюминиевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 2. С. 20—25.
Selyanin I.F., Deev V.B., Kukharenko A.V. Resource-saving and environment-saving production technologies of secondary aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 3. P. 272—276.
 21. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
Nikitin V.I., Nikitin K.V. Heredity in cast alloys. Moscow: Mashinostroenie-1, 2005 (In Russ.).
 22. Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю. Управление качеством литых изделий из алюминиевых сплавов на основе явления структурной наследственности. М.: Радуница, 2015.
Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu. Quality control of cast products from aluminium alloys based on the phenomenon of structural heredity. Moscow: Radunitsa, 2015 (In Russ.).
 23. Никитин К.В., Никитин В.И., Кривопалов Д.С., Глушченков В.А., Черников Д.Г. Влияние различных видов обработки на структуру, плотность и электропроводность деформируемых сплавов системы Al—Mg. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2017. No. 4. С. 46—52.
Nikitin K.V., Nikitin V.I., Krivopalov D.S., Glushchenkov V.A., Chernikov D.G. Influence of various treatment types on the structure, density, and electrical conductivity of Al—Mg system wrought alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 5. P. 475—480.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПРОКАТКИ И ОТЖИГА НА СВОЙСТВА ЛИСТОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СПЛАВА 1580

© 2020 г. **И.Л. Константинов, В.Н. Баранов, С.Б. Сидельников,
Е.Ю. Зенкин, П.О. Юрьев, И.Н. Белоконова**

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод», г. Братск

Статья поступила в редакцию 27.12.19 г., доработана 11.02.20 г., подписана в печать 14.02.20 г.

Аннотация: Проведено исследование технологичности и свойств листового проката, полученного из крупногабаритного слитка сплава 1580 с пониженным содержанием скандия в пределах его марки. Выполнена оценка технологичности обработки слитка при горячей и холодной прокатках, изучено влияние степени деформации и режимов отжига на свойства холоднокатаных полуфабрикатов из указанного сплава. В качестве объекта исследований выбран крупногабаритный слиток сечением 500×2100 мм из сплава 1580 с содержанием скандия 0,067 мас.%, полученный в промышленных условиях. Методика проведения работы включала несколько этапов прокатки и термообработки листовых полуфабрикатов на различных стадиях разработанного режима деформации металла и испытания механических свойств образцов из них на универсальной машине LFM 400 kN. Для выполнения исследований из слитка вырезали темплет размером 60×500×900 мм, а из него получали заготовки под прокатку размерами 50×180×300 мм, которые подвергали гомогенизационному отжигу по двухступенчатому режиму, разработанному ранее для данного сплава. В результате горячей прокатки отожженных заготовок при температуре их нагрева 450 °С и суммарном относительном обжатии $\epsilon_{\Sigma} = 84\pm 90\%$ получали листовые полуфабрикаты толщиной 5–8 мм. Далее, после их отжига при $t = 320$ °С в течение 6 ч, с помощью холодной прокатки изготавливали тонколистовые полуфабрикаты толщиной от 2 до 6 мм. Выполнен анализ их механических свойств в деформированном и отожженном состояниях, который показал, что накопление суммарной степени деформации при холодной прокатке до $\epsilon_{\Sigma} = 38\%$ обеспечивает у сплава 1580 рост прочностных свойств до $\sigma_{0,2} = 380$ МПа, а после этого интенсивность роста замедляется и при $\epsilon_{\Sigma} = 60\%$ наблюдали $\sigma_{0,2} = 400$ МПа. Проведено также исследование влияния отжига при $t = 250\pm 350$ °С на механические свойства листового проката. Установлено, что он приводит к снижению прочностных показателей и повышению пластичности, а максимальные значения условного предела текучести соответствуют температурам отжига 250–275 °С при достаточно высокой пластичности. В результате исследований установлено, что по прочностным свойствам листовой прокат из сплава 1580 с пониженным содержанием скандия превосходит полуфабрикаты из аналогичного по химическому составу, но без добавки скандия, сплава AW-5083 (США) на 10–15 %, а превышение по пластическим свойствам составляет 40–60 %.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, скандий, крупногабаритные слитки, горячая прокатка, холодная прокатка, листовый прокат, суммарное относительное обжатие, отжиг, механические свойства.

Константинов И.Л. – канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т им. газеты Красноярский рабочий, 95). E-mail: ilcon@mail.ru.

Баранов В.Н. – канд. техн. наук, директор Института цветных металлов и материаловедения СФУ. E-mail: vnbar79@mail.ru.

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

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

Юрьев П.О. – инженер-исследователь научно-исследовательской части СФУ. E-mail: pashka_urew@mail.ru.

Белоконова И.Н. – аспирант кафедры обработки металлов давлением СФУ. E-mail: iribelokonova@gmail.com.

Для цитирования: Константинов И.Л., Баранов В.Н., Сидельников С.Б., Зенкин Е.Ю., Юрьев П.О., Белоконова И.Н. Влияние режимов прокатки и отжига на свойства листовых полуфабрикатов из алюминиевого деформируемого сплава 1580. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 5. С. 63–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-63-69.

Influence of rolling and annealing modes on properties of semi-finished sheet products made of aluminum deformable alloy 1580

I.L. Konstantinov, V.N. Baranov, S.B. Sidelnikov, E.Yu. Zenkin, P.O. Yuryev, I.N. Belokonova

Siberian Federal University (SFU), Krasnoyarsk

RUSAL Bratsk Aluminum Plant, Bratsk

Received 27.12.2019, revised 11.02.2020, accepted for publication 14.02.2020

Abstract: The study covers the manufacturability and properties of sheet metal obtained from a large-sized ingot of Alloy 1580 with the low scandium content within its grade range. The ingot processability in hot and cold rolling was evaluated, and the influence of the degree of deformation and annealing conditions on the properties of cold-rolled semi-finished products made of the alloy under study was investigated. A large-sized commercially produced ingot with a cross section of 500×2100 mm of Alloy 1580 with a scandium content of 0.067 wt.% was selected as an object of research. The research methodology included several stages of rolling and heat treatment of semi-finished sheet products at various stages of the developed mode for metal deformation and mechanical testing of samples from them on the LFM 400 kN universal machine. For research, a 60×500×900 mm template was cut from the ingot to make 50×180×300 mm billets for rolling. Billets were subjected to homogenization annealing by the two-stage mode developed previously for this alloy. As a result of hot rolling of annealed billets at 450 °C and a total relative compression $\varepsilon_{\Sigma} = 84 \pm 90\%$, 5–8 mm thick semi-finished sheet products were obtained. Further, after their annealing at $t = 320$ °C for 6 hours, light-gauge semi-finished sheet products with a thickness of 2 to 6 mm were manufactured by cold rolling. They were subjected to mechanical analysis in the deformed and annealed states. The analysis of their mechanical properties in the deformed and annealed states was performed, which showed that the accumulation of the total degree of deformation during cold rolling up to 38 % provides the 1580 alloy with an increase in strength properties to $R_p = 380$ MPa, and after that the growth rate slows down and at $\varepsilon_{\Sigma} = 60\%$ $R_p = 400$ MPa. The effect of annealing at temperatures between 250 °C and 350 °C on the mechanical properties of sheet metal. It was found that it leads to a decrease in strength properties and an increase in ductility, and the maximum yield strengths correspond to annealing temperatures of 250–275 °C at a sufficiently high plasticity. As a result of studies, it was found that the strength properties of sheet metal from Alloy 1580 with a low scandium content exceed the strength properties of semi-finished products of Alloy AW-5083 (USA) having a similar chemical composition, but without the addition of scandium, by 10–15 %, and the excess in plastic properties is 40–60 %.

Keywords: aluminum alloys, scandium, large-sized ingots, hot rolling, cold rolling, sheet rolling, total relative compression, annealing, mechanical properties.

Konstantinov I.L. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of metal forming of Siberian Federal University (SFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Gazety Krasnoyarskii Rabochii pr., 95). E-mail: ilcon@mail.ru.

Baranov V.N. – Cand. Sci. (Eng.), director of the School of Non-Ferrous Metals & Materials Science, SFU. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Sidelnikov S.B. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of metal forming, SFU. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Zenkin E.Yu. – managing director, RUSAL Bratsk Aluminum Plant (665716, Russia, Irkutsk region, Bratsk). E-mail: EvgeniyZenkin@rusal.com.

Yuryev P.O. – research engineer of the Research Department, SFU. E-mail: pashka_urew@mail.ru.

Belokonova I.N. – postgraduate student, Department of metal forming, SFU. E-mail: iribelokonova@gmail.com.

For citation: Konstantinov I.L., Baranov V.N., Sidelnikov S.B., Zenkin E.Yu., Yuryev P.O., Belokonova I.N. Influence of rolling and annealing modes on properties of semi-finished sheet products made of aluminum deformable alloy 1580. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 63–69 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-63-69.

Введение

Алюминий-магниево-скандиевые сплавы относятся к термически неупрочняемым деформируемым сплавам. Однако в российских сплавах 1570 и 1580 этой системы добавками скандия обеспечивают повышение прочностных показателей по сравнению с обычными магналиями [1–14]. Так, авторами [15] показано, что использование в конструкциях заготовок из сплава 1570 вместо сплава АМг6 позволяет снизить массу изделия более чем на 50 %. Однако высокая стоимость скандия ограничивает применение как сплава 1580, так и, особенно, сплава 1570. Поэтому важны исследования, направленные на изучение технологии изготовления

и свойств деформированных полуфабрикатов из сплавов, экономно легированных скандием, и на снижение их себестоимости. Результаты таких исследований применительно к получению листового проката, прутков и проволоки из этих сплавов изложены в статьях [16–20].

В сплаве 1580, который только в 2019 г. был включен в ГОСТ 4784-2019 «Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые», содержание скандия снижено, по сравнению со сплавом 1570, с 0,17–0,27, до 0,05–0,14 %, что делает его дешевле приблизительно в 2 раза. При этом по прочностным свойствам сплав 1580 мало уступает спла-

ву 1570. Следует также добавить, что и в рамках стандартного химического состава сплава 1580 есть резерв для экономии скандия, поэтому можно, не меняя марку сплава, использовать заготовки из него при содержании скандия, близком к его нижнему пределу. В качестве другого источника удешевления себестоимости продукции из сплава 1580 может быть максимальное утяжеление заготовки, т.е. в случае получения катаной продукции, например листов или плит, представляется целесообразным увеличение массы слитка. В настоящее время на отечественных заводах для изготовления плоского проката из алюминиевых сплавов в основном применяют слитки толщиной не более 300 мм, следовательно, экономически выгодно максимально повышать толщину слитков с учетом возможности литейного и прокатного оборудования конкретного предприятия.

Целью работы явилось исследование технологичности обработки и свойств плоского проката, полученного из крупногабаритного слитка сплава 1580 с пониженным содержанием скандия в пределах марки сплава. Для этого решались следующие задачи:

- оценка технологичности обработки слитка из сплава 1580 при горячей и холодной прокатках;
- исследование влияния степени деформации на свойства листового проката из сплава 1580 с пониженным содержанием скандия при холодной прокатке;
- изучение влияния режимов отжига на свойства холоднокатаного проката из сплава 1580.

Методика проведения исследований

В качестве заготовки для прокатки на одном из российских металлургических предприятий методом полунепрерывного литья был получен крупногабаритный слиток толщиной 500 мм из сплава, химический состав которого следующий, мас. %:

Si.....	0,11	Zr.....	0,07
Fe.....	0,25	Sc.....	0,067
Cu.....	0,01	Ca.....	0,0001
Mn.....	0,51	Na.....	0,0002
Mg.....	5,10	Be.....	0,0005
Cr.....	0,10	Прочие:	
Zn.....	0,20	каждый.....	0,05
Ti.....	0,15	в сумме.....	0,15
		Al.....	ост.

Следует отметить, что содержание скандия в слитке, равное 0,067 мас.%, близко к нижней границе его интервала в марке сплава 1580, равной 0,05 мас.%, поэтому данный сплав можно считать сплавом 1580 с пониженным содержанием скандия в пределах марки сплава.

Размеры слитка составляли 500×2100×6000 мм, а его внешний вид представлен на рис. 1.

Из слитка со стороны литниковой части был вырезан темплет (рис. 2) с размерами 60 мм (в на-



Рис. 1. Внешний вид крупногабаритного промышленного слитка толщиной 500 мм из сплава 1580

Fig. 1. Appearance of 500 mm thick large-sized commercial ingot of Alloy 1580

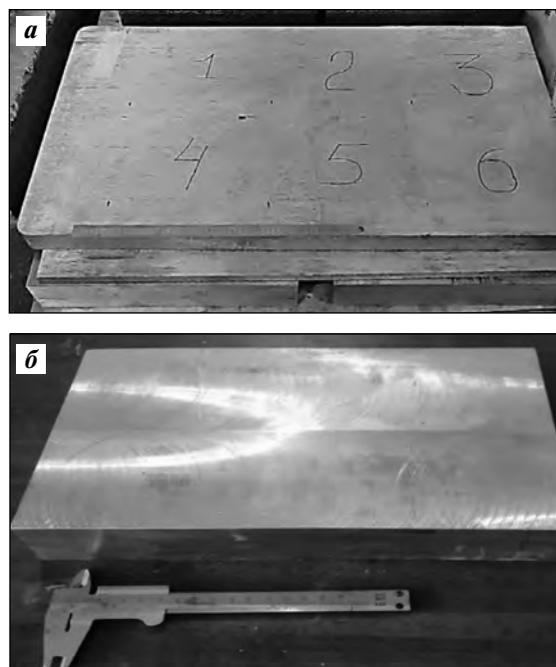


Рис. 2. Внешний вид темплета, вырезанного из промышленного крупногабаритного слитка (а), и заготовки для листовой прокатки (б) из сплава 1580

Fig. 2. Appearance of a template cut from the large-sized commercial ingot (a) and sheet rolling blank (b) of Alloy 1580

правлении длины слитка), 500 мм (в направлении высоты слитка) и 900 мм (в направлении ширины слитка: от края слитка к его середине), предназначенный для получения заготовок под горячую прокатку. Внешний вид темплета показан на рис. 2, а. Из него вырезали заготовки под прокатку, размеры которых после фрезеровки были 50×180×300 мм (рис. 2, б). Размер 300 мм соответствовал поперечному направлению литья и направлению прокатки. Заготовки подвергали гомогенизационному отжигу по двухступенчатому режиму: при температуре нагрева $t = 360$ °С в течение $\tau = 6$ ч и при $t = 425$ °С, $\tau = 12$ ч. Для термообработки использовали печь марки PP 20/65, обеспечивающую равномерный нагрев партии заготовок благодаря горизонтальной циркуляции внутренней атмосферы.

После отжига проводилась горячая прокатка трех заготовок до толщины 8 мм и одной заготовки — до 5 мм. Для прокатки использовали двухвалковый прокатный стан 330×520. Перед прокаткой заготовки нагревали до температуры 450 °С, задавали в валки поперек направления литья, осуществляли 2 прохода, затем опять помещали в печь, а следующие проходы проводили после подогрева до $t = 450$ °С вплоть до достижения заданных толщин. Температуру нагрева заготовок перед прокаткой выбирали исходя из данных, приведенных в работах [19, 20]. Единичные обжатия за проход составляли 2–4 %, суммарная степень деформации — 84 и 90 %, что соответствовало конечной толщине горячего проката 8 и 5 мм. После горячей прокатки заготовки отжигали ($t = 320$ °С, $\tau = 6$ ч), затем подвергали холодной прокатке по двум вариантам обработки:

— заготовки толщиной 8 мм прокатывали до толщин 6, 5 и 4 мм, что обеспечивало степень суммарной деформации при холодной прокатке (ϵ_{Σ}), соответственно, 25, 38 и 50 %;

— заготовку толщиной 5 мм прокатывали до толщины 2 мм, т.е. $\epsilon_{\Sigma} = 60$ %.

Для холодной прокатки использовали двухвалковый листопрокатный стан 200×400 марки LS 400 AUTO фирмы «Mario Di Maio» (Италия). Из полученных полос изготавливали образцы для испытания механических свойств по ГОСТ 1497-84 с помощью универсальной испытательной машины «Walter + Bai AGLFM 400 kN» («Walter + Bai AG», Швейцария). Вырезку образцов выполняли поперек направления прокатки. Перед испытаниями образцы отжигали в печи PP 20/65 при температу-

рах 250, 275, 300 и 350 °С в течение 3 ч. При испытаниях на одну экспериментальную точку бралось 3 образца. Полученные результаты подвергали статистической обработке.

Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний механических свойств на растяжение холоднокатаных образцов из сплава 1580 приведены на рис. 3. Анализ полученных зависимостей показал, что накопление суммарной степени деформации при холодной прокатке до $\epsilon_{\Sigma} = 38$ % обеспечивает у сплава 1580 рост предела текучести металла до $\sigma_{0,2} = 380$ МПа, а после этого интенсивность роста замедляется и при $\epsilon_{\Sigma} = 60$ % этот параметр составляет 400 МПа. Особенно следует отметить у сплава 1580 высокий уровень условного предела текучести в нагартованном состоянии.

Учитывая, что при высоких прочностных свойствах пластичность этого сплава составляет 5–6 %, следующим этапом работы явилось исследование влияния температуры отжига в диапазоне $t = 250$ – 350 °С на механические свойства проката из сплава 1580, полученного холодной прокаткой. Изменения механических свойств листового проката ($\sigma_{0,2}$ — условный предел текучести, δ — относительное удлинение), полученных при различном суммарном относительном обжатии, в зависимости от температуры отжига показаны на рис. 4.

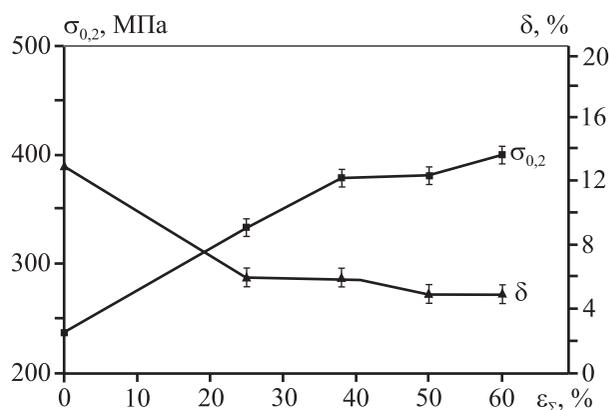


Рис. 3. Зависимость механических свойств листового проката из сплава 1580 в холоднодеформированном состоянии от суммарного относительного обжатия

Fig. 3. Dependence of Alloy 1580 rolled sheet mechanical properties in the cold-deformed state on the total percentage reduction

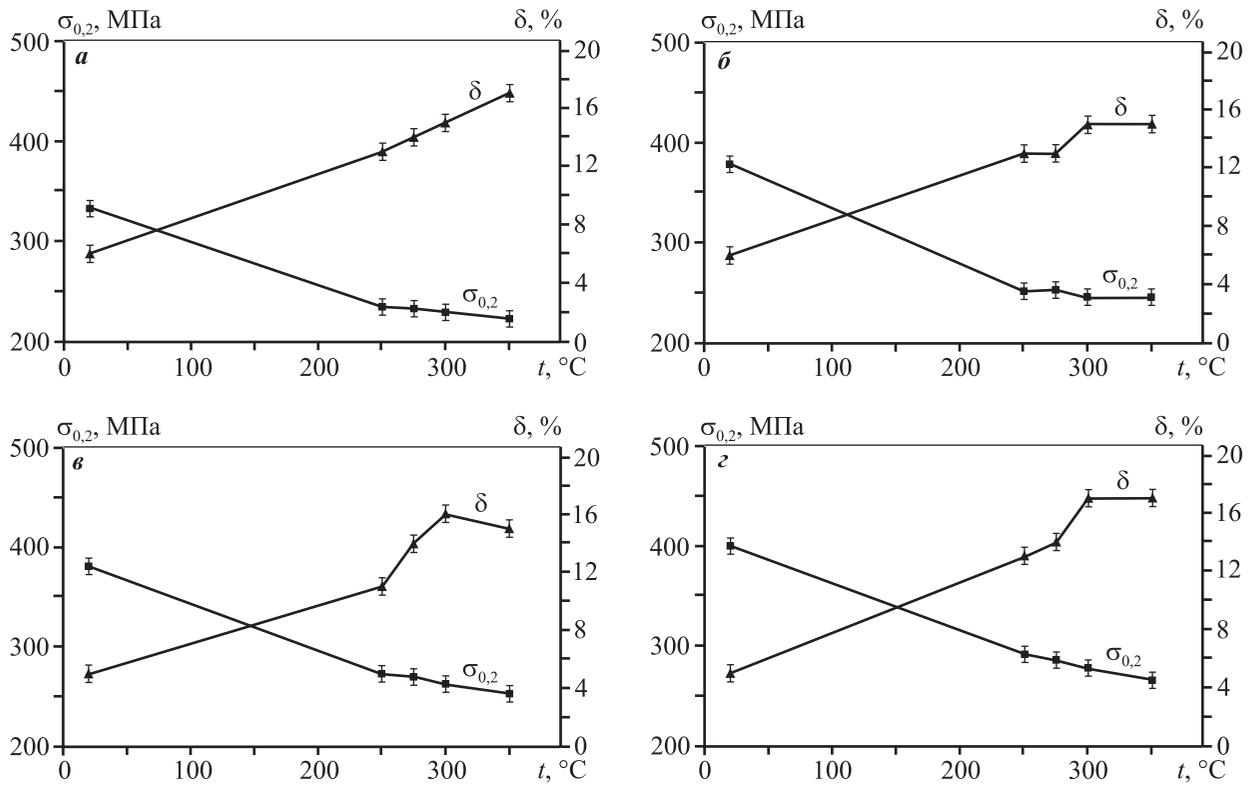


Рис. 4. Зависимость механических свойств листового проката из сплава 1580 от температуры отжига при различном суммарном относительном обжатии ϵ_{Σ} , %: а – 25, б – 38, в – 50, з – 60

Fig. 4. Dependence of Alloy 1580 rolled sheet mechanical properties in the cold-deformed state on annealing temperature at the total percentage reduction ϵ_{Σ} , %: а – 25, б – 38, в – 50, з – 60

Из представленных на рис. 4 зависимостей следует, что для всего исследованного интервала относительных обжатий отжиг приводит к снижению прочностных свойств и повышению пластичности листового проката. При этом максимальные значения условного предела текучести соответствуют температурам отжига 250–275 °С при достаточно высокой пластичности (относительное удлинение выше 12 %).

Близким аналогом сплава 1580 является сплав AW-5083 (США), не содержащий скандия, со следующим химическим составом [21, 22], мас. %:

Cr.....	0,05–0,25	Ti	< 0,15
Cu	< 0,10	Zn	< 0,25
Fe.....	< 0,40	Другие	
Mg	4,0–4,9	элементы	< 0,15
Mn	0,4–1,0	Al.....	ост.
Si.....	< 0,40		

Полуфабрикаты из этого сплава в состоянии Н24 (нагартованное со степенью деформации 50 % и частично отожженное) имеют следующие механические свойства: $\sigma_{0,2} = 250$ МПа и $\delta = 10$ %. У листовых полуфабрикатов из исследуемого сплава после холодной прокатки со степенью деформации $\epsilon_{\Sigma} = 50$ % и отжига при температуре 275 °С указанные свойства составляют $\sigma_{0,2} = 270$ МПа и $\delta = 14$ %, а после холодной прокатки при $\epsilon_{\Sigma} = 60$ % наблюдали $\sigma_{0,2} = 285$ МПа и $\delta = 14$ %. Эти данные подтверждают факт, что даже минимальное (в пределах марки сплава 1580) содержание скандия позволяет повышать механические свойства листового проката из него по сравнению с близкими по химическому составу магналиями.

Заклучение

Таким образом, в результате проведенных работ по исследованию технологичности обработки крупногабаритного слитка из сплава 1580 с пони-

женным содержанием скандия, а также изучению свойств прокатанных из него листовых полуфабрикатов были получены следующие результаты:

— крупногабаритный слиток из сплава 1580 с пониженным содержанием скандия в пределах марки сплава обладает хорошей технологичностью при прокатке, что позволяет деформировать его без трещин как при горячей, так и при холодной прокатке с суммарным относительным обжатием, соответственно, 88 и 60 %;

— максимальное повышение прочностных свойств холоднокатаных листовых полуфабрикатов из сплава 1580, полученных с суммарным относительным обжатием в диапазоне 25–60 %, наблюдается после отжига в интервале температур 250–275 °С в течение 3 ч;

— прочностные свойства листового проката из исследуемого сплава с пониженным содержанием скандия превышают подобные характеристики полуфабрикатов из аналогичного по химическому составу, но без добавки скандия, сплава AW-5083 (США) на 10–15 %, а превышение по пластическим свойствам составляет 40–60 %.

Работа выполнена по проекту 03.G25.31.0265 «Разработка экономнолегированных высокопрочных Al–Sc-сплавов для применения в автомобильном транспорте и судоходстве» в рамках Программы реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства РФ № 218 от 9 апреля 2010 г., а также в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (номер проекта FSRZ-2020-0013).

Acknowledgements: *The research was conducted under Project 03.G25.31.0265 «Development of Sparingly-Doped High-Strength Al–Sc Alloys for Road and Marine Transport Applications» as part of the Program for Implementing Integrated Projects on Establishing High-Technology Production approved by Regulation of the Government of the Russian Federation № 218 dated April 9, 2010, and as part of the government science task for Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Siberian Federal University» (Project № FSRZ-2020-0013).*

Литература/References

1. Филатов Ю.А. Алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Sc для сварных и паяных конструкций. *Цвет. металлы*. 2014. No. 1. С. 80–86.
Filatov Yu.A. Al–Mg–Sc aluminium alloys for welded and brazed structures. *Tsvetnye Metally*. 2014. No. 1. P. 80–86 (In Russ.).
2. Бронз А.В., Ефремов В.И., Плотников А.Д., Чернявский А.Г. Сплав 1570С — материал для герметичных конструкций перспективных многоразовых изделий РКК «Энергия». *Косм. техника и технологии*. 2014. No. 4. С. 62–67.
Bronz A.V., Efremov V.I., Plotnikov A.D., Chernyavskii A.G. Alloy 1570C — a material for hermetic structures of the perspective reusable products of RSC «Energia». *Kosmicheskaya tekhnika i tekhnologii*. 2014. No. 4. P. 62–67 (In Russ.).
3. Филатов Ю.А., Плотников А.Д. Структура и свойства деформированных полуфабрикатов из алюминиевого сплава 01570С системы Al–Mg–Sc для изделия РКК «Энергия». *Технол. легких сплавов*. 2011. No. 2. С. 15–26.
Filatov Yu.A., Plotnikov A.D. Structure and properties of deformed semi-finished products from aluminum alloy 01570C of the Al–Mg–Sc system for the RSC «Energia» product. *Tekhnologiya legkikh spлавov*. 2011. No. 2. P. 15–26 (In Russ.).
4. Shi Chunchang, Zhang Liang, Wu Guohua, Zhang Xiaolong, Chen Antao, Tao Jiashen. Effects of Sc addition on the microstructure and mechanical properties of cast Al–3Li–1.5Cu–0.15Zr alloy. *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A687. P. 232–238.
5. Pereira Pedro Henrique R., Wang Ying Chun, Huang Yi, Langdon Terence G. Influence of grain size on the flow properties of an Al–Mg–Sc alloy over seven orders of magnitude of strain rate. *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A685. P. 367–376.
6. Mondol S., Alamb T., Banerjee R., Kumar S., Chattopadhyay K. Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy. *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A687. P. 221–231.
7. Malopheyev S., Kulitskiy V., Kaibyshev R. Deformation structures and strengthening mechanisms in an Al–Mg–Sc–Zr alloy. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 698. P. 957–966.
8. Li Mengjia, Pan Qinglin, Shi Yunjia, Sun Xue, Xiang Hao. High strain rate superplasticity in an Al–Mg–Sc–Zr alloy processed via simple rolling. *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A687. P. 298–305.
9. Buranova Yu, Kulitskiy V., Peterlechner M., Mogucheva A., Kaibyshev R., Divinski S., Wilde G. Al₃(Sc, Zr) — based precipitates in Al–Mg alloy: Effect of severe deformation. *Acta Mater.* 2017. Vol. 124. P. 210–224.
10. Zhemchuzhnikova D., Kaibyshev R. Effect of grain size on cryogenic mechanical properties of an Al–Mg–Sc alloy. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 922. P. 862–867.
11. Marquis E.A., Seidman E.A. Nanoscale structural evolu-

- tion of Al_3Sc precipitates in Al (Sc) alloys. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. No. 11. P. 1909–1919.
12. Fuller C.B., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part II Coarsening of $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ precipitates. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. No. 20. P. 5415–5428.
 13. Ryset J., Ryum N. Scandium in aluminum alloys. *Int. Mater. Rev.* 2005. Vol. 50. No. 1. P. 19–44.
 14. Rusakov G.M., Illarionov A.G., Loginov Y.N., Lobanov M.L., Redikul'tsev A.A. Interrelation of crystallographic orientations of grains in aluminum alloy AMg6 under hot deformation and recrystallization. *Met. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 56. No. 11–12. P. 650–655.
 15. Яшин В.В., Арышенский В.Ю., Латушкин И.А., Тенгерева В.С. Обоснование технологии изготовления плоского проката из алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Sc для аэрокосмической промышленности. *Цвет. металлы.* 2018. No. 7. С. 75–82.
Yashin V.V., Aryshenskii V.Yu., Latushkin I.A., Tepterev V.S. Substantiation of a manufacturing technology of flat rolled products from Al–Mg–Sc based alloys for the aerospace industry. *Tsvetnye Metally.* 2018. No. 7. P. 75–82 (In Russ.).
 16. Довженко Н.Н., Рушиц С.В., Довженко И.Н., Юрьев П.О. Исследование деформационного поведения алюминиевого сплава P-1580, экономнолегированного скандием, при горячей деформации. *Цвет. металлы.* 2019. No. 9. С. 80–86.
Dovzhenko N.N., Rushits S.V., Dovzhenko I.N., Yur'ev P.O. Understanding the behaviour of aluminium alloy P-1580 sparingly doped with scandium under hot deformation. *Tsvetnye Metally.* 2019. No. 9. P. 80–86 (In Russ.).
 17. Сидельников С.Б., Якивчук О.В., Баранов В.Н., Зенкин Е.Ю., Довженко И.Н. Разработка, моделирование и исследование технологии получения длинномерных деформированных полуфабрикатов из алюминивно-магниевого сплава с низким содержанием скандия. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2019. No. 6. С. 51–59.
Sidelnikov S.B., Yakivchuk O.V., Baranov V.N., Zenkin E.Yu., Dovzhenko I.N. Development, modeling and research of technology for producing longish deformed semi-finished products from aluminum-magnesium alloys with low scandium contents. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy).* 2019. No. 6. P. 51–59 (In Russ.).
 18. Баранов В.Н., Зенкин Е.Ю., Константинов И.Л., Сидельников С.Б. The research of the cold rolling modes for plates of aluminum alloy sparingly doped with scandium. *Non-Ferr. Met.* 2019. No. 2. P. 48–52.
 19. Баранов В., Сидельников С., Зенкин Е., Фролов В., Ворошилов Д., Якивчук О., Константинов И., Sokolov R., Belokonova I. Study of strength properties of semi-finished products from economically alloyed high-strength aluminium-scandium alloys for application in automobile transport and shipbuilding. *Open Eng.* 2018. No. 8. P. 69–76.
 20. Манн В.К., Сидельников С.Б., Константинов И.Л., Баранов В.Н., Довженко И.Н., Ворошилов Д.С., Lopatina E.S., Yakivchuk O.V., Belokonova I.N. Modeling and investigation of the process of hot rolling of large-sized ingots from aluminum alloy of the Al–Mg system, economically alloyed by scandium. *Mater. Sci. Forum.* 2019. Vol. 943. P. 58–65.
 21. Дриц А.М., Овчинников В.В. Сварка алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2017.
Drits A.M., Ovchinnikov V.V. Aluminum alloy welding. Moscow: Publ. Ruda i Metally, 2017 (In Russ.).
 22. Европейская металлургическая компания. URL: https://emk24.ru/wiki/alyuminiy_i_ego_splavy/splav_aw_5083_3_3547_4370953 (дата обращения: 23.11.2019).
European metallurgical company. URL: https://emk24.ru/wiki/alyuminiy_i_ego_splavy/splav_aw_5083_3_3547_4370953 (accessed: 23.11.2019).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКИ НА ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫЕ УСЛОВИЯ ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЯ АД0

© 2020 г. Ю.В. Гамин, А.Н. Кошмин, А.П. Долбачев, С.П. Галкин, А.С. Алещенко, М.В. Кадач

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

Статья поступила в редакцию 03.02.20 г., доработана 20.04.20 г., подписана в печать 22.04.20 г.

Аннотация: Проведен анализ влияния режимов деформации на условия процесса радиально-сдвиговой прокатки (РСР) алюминия технической чистоты АД0. На основе моделирования методом конечных элементов (МКЭ) получено изменение температуры при различных углах подачи и вытяжках в первом и последнем проходах. Увеличение угла подачи незначительно повышает колебания температуры в поверхностном слое за счет роста частного обжата, но несущественно влияет на общий деформационный разогрев в процессе РСР. Температуру окончания деформации возможно контролировать с помощью варьирования степени обжата. При этом необходимо учитывать исходную температуру нагрева, размеры получаемого конечного проката и вытяжку за проход. Размер заготовки оказывает существенное влияние на тепловые изменения в процессе РСР. В последнем проходе, когда диаметральный размер составляет 20–14 мм, деформационный разогрев практически полностью компенсируется охлаждением прутка при контакте с окружающей средой и инструментом и начинает преобладать с повышением коэффициента вытяжки больше 1,2. Анализ накопленной степени деформации (ϵ_n) при различных режимах деформации показал, что разница значений ϵ_n по поперечному сечению прутка уменьшается при увеличении угла подачи. Сопоставление полученных данных с твердостью и микроструктурой прокатанных образцов АД0 показывает, что величина ϵ_n оказывает значительное влияние на изменение структуры и свойств до определенного значения, что подтверждается полученным распределением микротвердости по поперечному сечению прутков. Механические свойства полученных прутков соответствуют свойствам алюминия технической чистоты в нагартованном состоянии ($\sigma_b \sim 115$ МПа, $\sigma_{0,2} \sim 110$ МПа, $\delta \sim 1\%$, $HV \sim 40-43$).

Ключевые слова: алюминий, радиально-сдвиговая прокатка, моделирование методом конечных элементов, пластическая деформация, угол подачи, коэффициент вытяжки, режимы деформации.

Гамин Ю.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: y.gamin@mail.ru.

Кошмин А.Н. – аспирант, инженер кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: koshmin.an@misis.ru.

Долбачев А.П. – аспирант, инженер кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: loiner@list.ru.

Галкин С.П. – докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Алещенко А.С. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: judger85@mail.ru.

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

Для цитирования: Гамин Ю.В., Кошмин А.Н., Долбачев А.П., Галкин С.П., Алещенко А.С., Кадач М.В. Изучение влияния режимов радиально-сдвиговой прокатки на температурно-деформационные условия процесса обработки алюминия АД0. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 70–84. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-70-83.

Studying the influence of radial-shear rolling on the thermo-deformation conditions of aluminum AA1050 processing

Yu.V. Gamin, A.N. Koshmin, A.P. Dolbachev, S.P. Galkin, A.S. Aleshchenko, M.V. Kadach

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow

Received 03.02.2020, revised 20.04.2020, accepted for publication 22.04.2020

Abstract: The effect of deformation modes on the process conditions of radial-shear rolling (RSR) of commercial purity aluminum AA1050 is analyzed. Based on finite-element modeling (FEM), temperature variation at various feed angles and elongation in the first and last passes is obtained. An increase in the feed angle slightly raises temperature fluctuations in the surface layer due to increasing reduction per pass, but it does not significantly influence the total deformation heating during RSR. The final deformation temperature can be controlled by varying the reduction ratio. In this case, it is necessary to take into account the initial heating temperature, dimensions of final rolled products and

elongation per pass. The billet size has a significant effect on thermal variations during RSR. In the last pass, when diameters are 20–14 mm, deformation heating is almost completely compensated by rod cooling in contact with the environment and the tool and begins to prevail with an increase in the elongation ratio of more than 1.2. The analysis of equivalent strain (ϵ_e) at various deformation modes showed that the difference in ϵ_e values over the rod cross-section decreases with the increasing feed angle. A comparison of the data obtained with the hardness and microstructure of rolled AA1050 samples shows that ϵ_e has a significant effect on changes in the structure and properties to a certain value. This is confirmed by the obtained microhardness distribution over the cross section of rods. Mechanical properties of obtained rods correspond to the properties of commercial purity aluminum in the work hardened condition ($\sigma_B \sim 115$ MPa, $\sigma_{0.2} \sim 110$ MPa, $\delta \sim 1\%$, $HV \sim 40+43$).

Keywords: aluminium, radial-shear rolling, finite element modelling, plastic deformation, feed angle, elongation ratio, deformation modes.

Gamin Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: y.gamin@mail.ru.

Koshmin A.N. – postgraduate student, engineer of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: koshmin.an@misis.ru.

Dolbachev A.P. – postgraduate student, engineer of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: loiner@list.ru.

Galkin S.P. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Aleshchenko A.S. – Cand. Sci. (Eng.), head of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: judger85@mail.ru.

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

For citation: Gamin Yu.V., Koshmin A.N., Dolbachev A.P., Galkin S.P., Aleshchenko A.S., Kadach M.V. Studying the influence of radial-shear rolling on the thermo-deformation conditions of aluminum AA1050 processing. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 70–84 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-70-83.

Введение

Алюминий и сплавы на его основе применяются во многих областях промышленности — особое распространение они получили в таких отраслях, как авиастроение, автомобилестроение, машиностроение и приборостроение, что обусловлено набором эксплуатационных свойств, которыми они обладают. Благодаря низкому удельному весу, хорошей обрабатываемости и высокому уровню прочности в сочетании с пластичностью [1–3] алюминий является одним из наиболее перспективных и востребованных среди прочих конструкционных материалов. В промышленности полуфабрикаты из алюминиевых сплавов в виде прутков круглого сечения производят преимущественно способом прессования [4, 5].

Как известно, свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов во многом определяются химическим составом и режимами конечной термической обработки [5]. Режимы термообработки для широко используемых промышленных сплавов на данный момент уже подробно изучены. Кроме этого, механические свойства и структура полуфабрикатов зависят от таких факторов, как химический состав и качество литья исходного слитка, способ и режимы деформационной обработки, напряженно-деформированное состояние (схема деформации) и др. В данном случае перспективным направлением может быть применение способов ОМД, до настоящего момента не используемых для получения полуфабрикатов из алюминиевых

сплавов, или их частичное совмещение с другими способами деформации.

В научной сфере известны такие методы интенсивной пластической деформации (ИПД), как равноканальное угловое прессование (РКУП) [6, 7], аккумулирующая прокатка [8], кручение под высоким давлением (КВД) [9, 10], винтовая экструзия [11, 12], всесторонняя ковка [13]. Результаты многочисленных исследований показывают актуальность и применимость различных способов ИПД для повышения свойств алюминиевых сплавов. Однако основным препятствием для их использования в промышленности остается невозможность получения длинномерных или крупногабаритных изделий. Наряду с другими способами ИПД, направленными на получение материалов с заданной структурой, изучается способ радиально-сдвиговой прокатки (РСП), который является частным случаем винтовой прокатки в трехвалковом стане и отличается большими значениями углов подачи ($\beta \geq 18^\circ$) [14]. Данный способ позволяет получать длинномерные прутки (до 6–9 м) с большими значениями сдвиговых деформаций и высокой точностью геометрических размеров благодаря специальной калибровке валков и точности настройки калибра [15].

В последние годы в научных литературных источниках публикуется много статей, посвященных изучению свойств материалов, полученных способом РСП [16–18]. Существующие исследования особенностей процесса РСП преимуще-

ственно затрагивают обработку сталей [19, 20] и некоторых цветных металлов и сплавов, в основном титановых [21–25] и сплавов магния [26–28]. В работах [29, 30] рассмотрен эффект получения сложно ориентированной градиентной микроструктуры в сечении круглых прутков алюминиевых сплавов в процессе РСП.

В связи с тем, что большинство алюминиевых сплавов имеют характерные особенности формирования структуры и свойств в процессе пластической деформации, актуальной задачей является подробное изучение таких особенностей и параметров, оказывающих на них влияние. Многие Al-сплавы имеют склонность к интенсивному деформационному разогреву, который может вызывать прирост температур, запускающий механизм рекристаллизации. Выбор режимов обжатия заготовки в каждом проходе позволяет контролировать температуру прокатки и обеспечивать требуемое качество полуфабриката. Например, известен способ РСП титановых сплавов, используемых для авиационной промышленности, когда прокатку ведут с ограниченными обжатиями, для того чтобы не превысить температуру полиморфного превращения во время деформации. С другой стороны, степень деформации заготовки должна превышать критическую степень деформации $\epsilon_{кр}$, ниже которой наблюдается резкий рост зерна при рекристаллизации [31].

Величина угла подачи рабочих валков влияет на зону проработки по поперечному сечению прутка, количество циклов деформации в очаге деформации, время прокатки и энергосиловые характеристики процесса. Как показано в [32], угол подачи является эффективным параметром управления процессом пластического формоизменения металла, который при заданном коэффициенте вытяжки контролирует значение интенсивности деформации, вклад сдвиговых и линейных составляющих деформации и их равномерность распределения по поперечному сечению проката. Влияние угла подачи, угла раскатки и коэффициента вытяжки на показатели процесса винтовой

прокатки и качества продукции подробно представлено в [33]. Однако в данных работах рассматривается диапазон изменения угла подачи $\leq 18^\circ$.

Процесс радиально-сдвиговой прокатки характеризуется сложным изменением температурно-скоростных и деформационных параметров в очаге деформации. Их достаточно сложно или, в большинстве случаев, невозможно проанализировать в реальном процессе. Современные программные комплексы для моделирования процессов ОМД, основанные на методе конечных элементов (МКЭ), позволяют значительно упростить некоторые этапы исследований. Функционал таких ПО, как QFORM, DEFORM, Abacus и др., позволяет оценить энергосиловые параметры, напряженно-деформированное состояние в объеме заготовки, изменение температуры, характер формоизменения металла и другие показатели. Многочисленные результаты исследований, представленные в [34–36], показывают перспективность применения компьютерного моделирования для теоретических исследований в области ОМД и инженерных расчетов.

Основной целью данной статьи является анализ влияния режимов деформации на условия процесса радиально-сдвиговой прокатки алюминия АД0 (99,5 мас.% Al). Для лучшего понимания протекания процесса РСП использовано конечно-элементное моделирование.

1. Методы и материалы исследования

1.1. Компьютерное моделирование процесса РСП

Для анализа влияния деформационного режима и конфигурации очага деформации на формирование свойств прутков проводили моделирование процесса РСП в программном комплексе QFORM 9x. Моделирование выполняли для материала AA1050, соответствующего стандарту ISO 209:2009 (аналог АД0 по ГОСТ 4784-97), имеющегося в библиотеке деформируемых материалов программы. Его химический состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав АД0, мас. %

Table 1. AD0 chemical composition, wt. %

Al, не менее	Содержание элементов, не более							
	Zn	Mg	Ti	Fe	Zr	Si	Cu	Mn
99,5	0,07	0,05	0,05	0,40	0,21	0,25	0,05	0,05

Описание свойств деформируемых материалов имеет крайне важное значение при проведении конечно-элементного моделирования. В основе работы QFORM заложена математическая модель, описывающая деформацию материала с учетом скоростных и температурных параметров процесса [37]. В программе QFORM сопротивление металла деформации (σ_s , МПа) зависит от степени деформации, скорости деформации и температуры и может быть описано уравнением

$$\sigma_s = f(\epsilon_n, \dot{\epsilon}, t), \quad (1)$$

где ϵ_n — накопленная степень деформации, мм/мм; $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, c^{-1} ; t — температура, °С.

Реологические свойства и кривые, описывающие сопротивление деформации алюминия АА1050, представлены для диапазона температур 20–250 °С при скоростях деформации 0,01–0,1–1,0–10–100–500 c^{-1} и интервала $t = 300 \div 500$ °С при $\dot{\epsilon} = 0,1–1,0–10–100 c^{-1}$.

В условиях расчета задана совместная модель теплообмена заготовки с инструментом. В таком случае температура инструмента и заготовки изменяется в соответствии с уравнением нестационарной теплопроводности с учетом теплообмена с окружающей средой по свободной поверхности:

$$q_n = b\alpha(T_1 - T_2), \quad (2)$$

где q_n — плотность теплового потока через поверхность теплообмена, Вт/м²; α — коэффициент теплопередачи, Вт/(Км²), комплексно учитывающий коэффициенты теплоотдачи между заготовкой и смазкой и между смазкой и инструментом; T_1 — температура заготовки, К; T_2 — температура инструмента, К; $b = 0,05$ — коэффициент паузы, показывающий, во сколько раз необходимо уменьшить коэффициент теплопередачи при отсутствии плотного контакта между заготовкой и инструментом (без деформации заготовки).

Накопленная степень деформации (ϵ_n) в QFORM определяется через интегрирование по времени скорости деформации вдоль траектории движения частицы:

$$\epsilon_n = \int_{\tau} \dot{\epsilon} d\tau. \quad (3)$$

Трехмерная модель валковой группы и исходной заготовки, созданная в САД-программе, состоит из валков, развернутых на углы подачи (β) и раскатки (δ) и установленных на минималь-

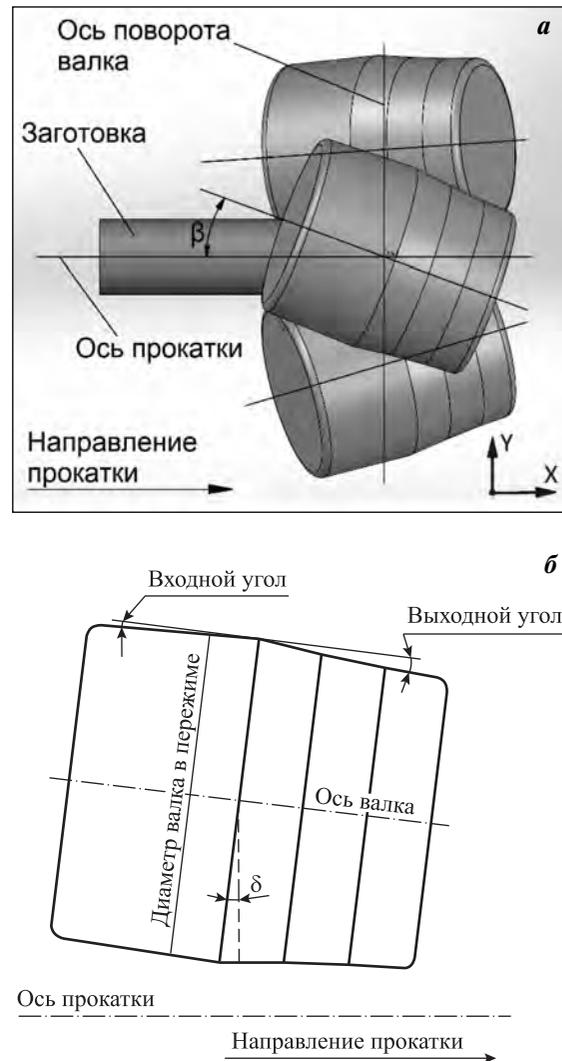


Рис. 1. Трехмерная модель очага деформации (а) и форма рабочего валка стана РСП (б)

Fig. 1. Three-dimensional model of the deformation zone (a) and the shape of the RSR stand working roll (b)

ном расстоянии от оси прокатки, равному радиусу проката, и заготовки заданного диаметра (рис. 1).

В модели применена универсальная калибровка валков, позволяющая прокатывать прутки со свободным выбором количества проходов и коэффициентов вытяжки за проход [15]. Основные параметры модели, использованные при моделировании процесса РСП, были следующие:

Угол раскатки δ , град	–7
Скорость вращения рабочих валков (n), об/мин	30

Материал рабочих валков.....	Сталь 40X
Фактор трения между заготовкой и инструментом (по Зибелю).....	0,93
Температура, °С:	
заготовки	200
инструмента	20
окружающей среды.....	20
Коэффициент теплопередачи (α), Вт/(м ² ·К):	
между материалом заготовки и инструментом.....	30000
между материалом заготовки и окружающей средой.....	30

Фактор трения подбирался исходя из результатов экспериментальных данных таким образом, чтобы машинное время прокатки при моделировании совпадало с реальным временем прокатки.

Моделирование прокатки выполняли, варьируя число проходов ($\Sigma i = 5, 10$) и угол подачи ($\beta = 18, 20, 22, 24$ град). Маршруты прокатки для 5 и 10 проходов приведены в табл. 2.

С целью анализа влияния коэффициента вы-

тяжки за один проход на изменение температурного поля заготовки смоделирована прокатка в первом и последнем проходах с различными коэффициентами вытяжки: $\mu = 1,05; 1,1; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4$.

По результатам проведенного моделирования оценивали распределение температуры металла в очаге деформации и количество циклов деформации, анализировали степень накопленной деформации в зависимости от коэффициента вытяжки за проход. Значения перечисленных параметров были получены путем трассировки трех точек: P1 (центр заготовки), P2 (половина радиуса) и P3 (поверхность) — вдоль траектории их движения по очагу деформации.

1.2. Лабораторное исследование

Для экспериментального исследования исходным материалом служил технический алюминий марки АД0. В эксперименте использовали литые слитки диаметром 60 мм и длиной 230 мм. Литые заготовки осуществлялось в графитовую изложницу при скорости охлаждения ~ 10 К/с. Прокатку производили по режимам, аналогичным режимам при выполнении моделирования (см. табл. 2).

Таблица 2

Таблица прокатки при различном числе проходов

Table 2. Table of rolling at different number of passes

Номер прохода, i	Диаметр до прокатки D_{i-1} , мм	Диаметр после прокатки D_i , мм	Коэффициент вытяжки за проход (μ_i)	Суммарный коэффициент вытяжки ($\Sigma \mu_i$)
$\Sigma i = 5$				
1	60	42	2,04	2,04
2	42	31	1,84	3,75
3	31	24	1,67	6,25
4	24	17	1,99	12,46
5	17	14	1,47	18,37
$\Sigma i = 10$				
1	60	50	1,44	1,44
2	50	45	1,23	1,78
3	45	40	1,27	2,25
4	40	35	1,31	2,94
5	35	30	1,36	4,00
6	30	26	1,33	5,33
7	26	22	1,40	7,44
8	22	19	1,34	9,97
9	19	16	1,41	14,06
10	16	14	1,31	18,37

Заготовки перед прокаткой нагревали в камерной электронагревательной печи до температуры $t_0 = 200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Прокатку выполняли на опытно-промышленном стане РСП «14-40», имеющем следующие технические характеристики:

Число валков.....	3
Диаметр валков, мм.....	80–98
Угол раскатки (δ), град.....	–7
Угол подачи (β), град.....	20
Частота вращения валков (n), об/мин.....	0–90
Мощность привода, кВт.....	$3 \times 18,5$
Диаметр заготовки, мм.....	20–42
Длина заготовки, мм.....	300–2000
Диаметр проката, мм.....	14–40
Длина проката, мм.....	до 3500

Для проведения металлографических исследований и определения механических свойств от прокатанных прутков отбирали образцы после проходов $i = 1, 3$ и 5 ($i = 2, 6, 10$ при прокатке в 10 проходов). Исследование микроструктуры проводили на оптическом микроскопе «Axio Lab. A1» (Carl Zeiss, Германия). Микротвердость образ-

цов по поперечному сечению измеряли по методу Виккерса (HV) при нагрузке 300 г. После прокатки прутки конечного диаметра 14 мм без предварительной подготовки испытывали на разрыв на универсальной испытательной машине «Zwick Z250» (Zwick Roell, Германия). Эксперименты осуществляли при комнатной температуре со скоростью деформирования 10 мм/мин. По результатам испытаний определяли условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), временное сопротивление (σ_B) и относительное удлинение после разрыва (δ).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Распределение температуры

Интенсивность и степень протекания процессов формирования структуры в алюминиевых сплавах определяются параметрами деформации, среди которых одним из наиболее важных является температура. Для сплавов, имеющих чувствительность к температурным условиям деформации, целесообразно выполнить анализ изменения температуры в очаге деформации.

На рис. 2 представлены графики изменения температуры в точках P1–P3 в процессе про-

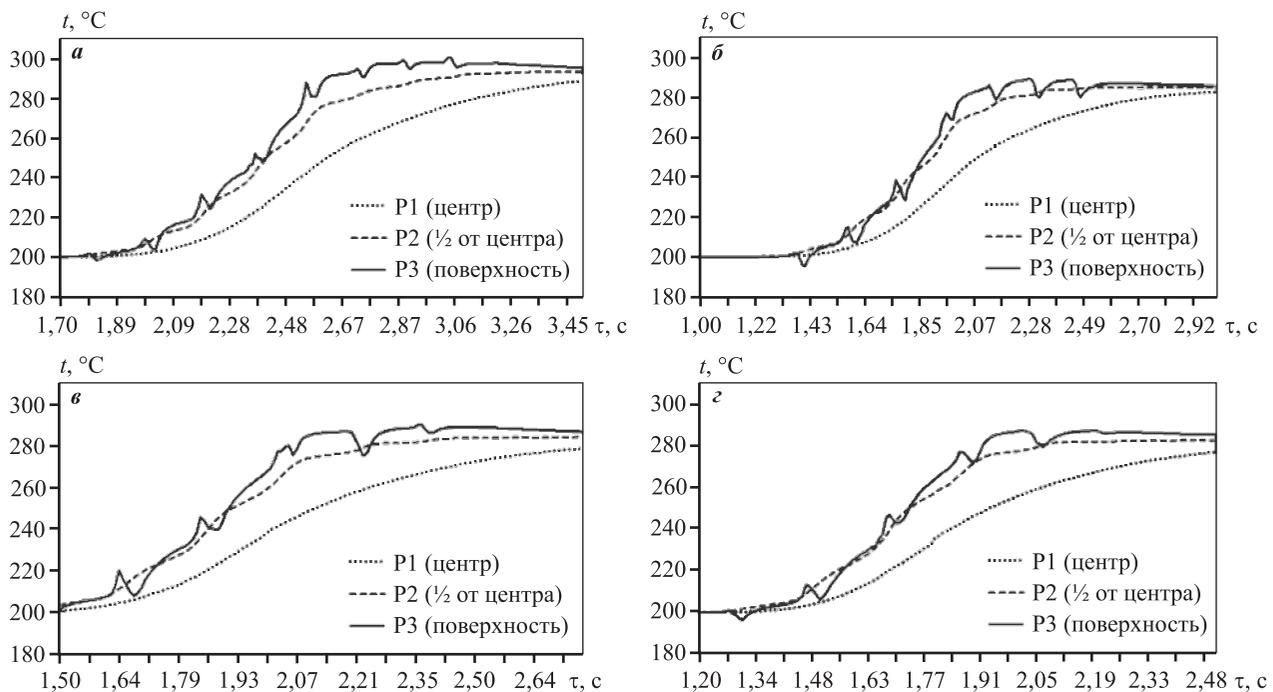


Рис. 2. Изменение температуры по длине очага деформации в зависимости от угла подачи валков

$a - \beta = 18^\circ$ ($N = 9$); $б - 20^\circ$ ($N = 7$); $в - 22^\circ$ ($N = 5$); $г - 24^\circ$ ($N = 5$)

Fig. 2. Temperature variation over the deformation zone length depending on the feed angle of rolls

$a - \beta = 18^\circ$ ($N = 9$); $б - 20^\circ$ ($N = 7$); $в - 22^\circ$ ($N = 5$); $г - 24^\circ$ ($N = 5$)

катки в 1-м проходе с различными углами подачи.

На всех графиках наблюдаются характерные скачки температуры на поверхности в точке Р3, отражающие каждое частное обжатие. Количество этих скачков соответствует суммарному количеству циклов деформации (N) в очаге деформации.

Максимальный рост температуры наблюдается в середине процесса на участке от входа до пережима валка, где частное обжатие максимально. На калибрующем участке температура в точках Р2 и Р3 практически не изменяется, так как обжатие заготовки там минимально. При этом температура центральной части (Р1) продолжает монотонно возрастать и приближаться к температуре поверхности за счет теплопередачи между слоями металла в поперечном сечении. Изменение угла подачи с 18° до 22° при одинаковой калибровке валка сокращает количество циклов деформации с 9 до 5, однако при этом общий прирост температуры снижается на $10\text{--}15^\circ\text{C}$. Увеличение угла подачи незначительно повышает колебания температуры в поверхностном слое за счет роста частного обжатия, но несущественно влияет на общий деформационный разогрев в процессе РСП.

На рис. 3, а представлены графики изменения температуры (Δt) на выходе из очага деформации относительно первоначальной температуры нагрева заготовки (t_0). Величину Δt рассчитывали, как разницу между t_0 и средним значением температуры прутка в точках Р1–Р3.

Изменение температуры для первого и последнего проходов имеет идентичный характер и не зависит от размеров заготовки. При прокатке в последнем проходе с обжатием 5% по диаметру Δt отрицательно, т.е. процесс остывания интенсивнее процесса деформационного разогрева. При обжатии 9,1% отмечается $\Delta t \approx t_0$, а дальнейшее увеличение обжатия приводит к интенсивному разогреву. Для первого прохода изменение температуры во всем диапазоне варьируемых μ положительно, так как поверхность более массивной заготовки остывает медленнее. Стоит отметить, что как в первом, так и в последнем проходе при равномерно изменяющемся μ график изменения Δt представляет собой практически прямую линию.

Графики разницы между максимальной и минимальной температурами ($t_{\max} - t_{\min}$) по сечению прутка (рис. 3, б) для первого и последнего проходов имеют значительные отличия. В первом проходе с ростом μ происходит увеличение разницы тем-

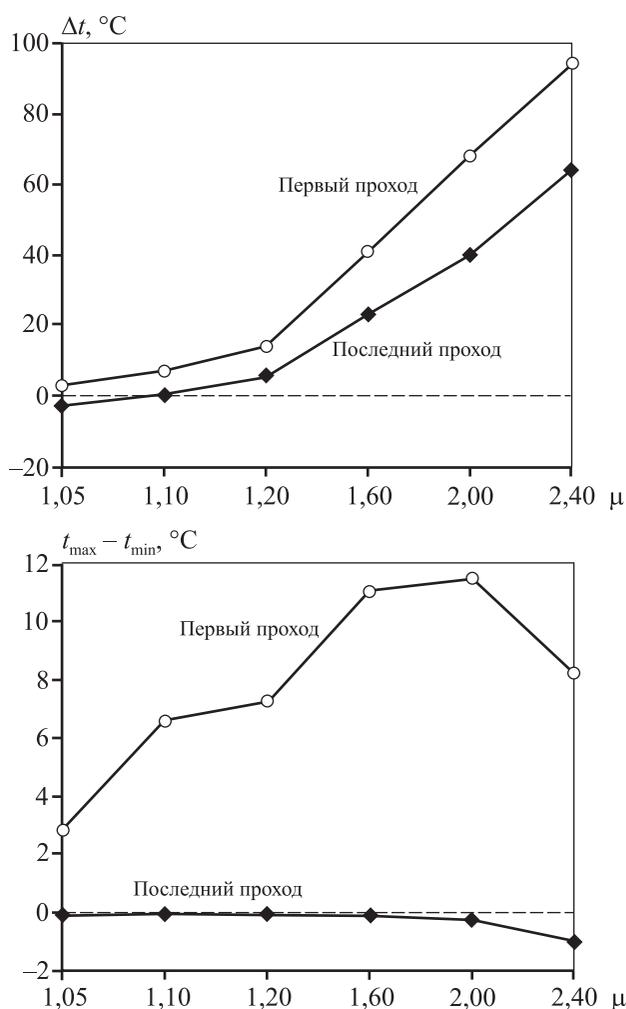


Рис. 3. Изменение средней температуры после прокатки (а) и разницы температур по сечению прутка (б) при различных значениях коэффициента вытяжки (μ)

Fig. 3. Average temperature variation after rolling (а) and temperature difference over the rod cross-section (б) at different elongation ratio (μ) values

ператур между поверхностью и центром, так как с повышением частного обжатия возрастает интенсивность разогрева поверхностных слоев прутка. Однако для $\mu = 2,4$ разница температур снижается, что можно объяснить двумя причинами: во-первых, увеличивается общее время деформации, за которое температура успевает выровняться по сечению прутка; во-вторых, сокращается расстояние между контрольными точками в центре заготовки (Р1) и на поверхности (Р3).

Для последнего прохода в диапазоне $1,05 \leq \mu \leq 2,4$ разница температур между поверхностью и центром практически отсутствует и не превышает 2°C .

Различия в температурных условиях обработки алюминия и сплавов на его основе могут приводить к заметной разнице в структуре и свойствах конечных полуфабрикатов, поэтому должны учитываться при разработке режимов деформации.

Как видно, размер заготовки оказывает существенное влияние на тепловые изменения в процессе РСП. В последнем проходе, когда диаметральные размеры составляют 20–14 мм, деформационный разогрев практически полностью компенсируется охлаждением прутка при контакте с окружающей средой и инструментом и начинает преобладать с повышением коэффициента вытяжки в области $\mu > 1,2$.

Компьютерное моделирование позволяет достаточно подробно проанализировать изменение температуры в процессе РСП и получить зависимости от режимов обжатия. Имея данные о физико-механических свойствах материала, возможно с достаточной точностью заранее определить основные параметры деформации, оказывающие влияние на формирование свойств получаемого полуфабриката.

2.2. Накопленная степень деформации

Как показано в работах [38, 39], на уменьшение размера зерна при интенсивной пластической деформации в определенной степени влияет компонента сдвиговой деформации и накопленная степень деформации (ϵ_n). Проведен анализ накопленной степени деформации по сечению прутка в зависимости от угла подачи рабочих валков и количества проходов.

Наибольшая разница между значениями накопленной степени деформации по поперечному сечению зафиксирована для угла подачи 18° (рис. 4). В диапазоне $20 \leq \beta \leq 24$ град изменение ϵ_n незначительно и в основном наблюдается на поверхности. При одинаковой калибровке валка увеличение угла подачи с 18 до 24 град сокращает длину очага деформации и количество циклов деформации, что приводит к снижению ϵ_n в поверхностном слое с $24,58$ до $19,64$ (для D_5). Стоит отметить, что при этом значение ϵ_n в центре прутка остается практически неизменным и составляет для конечного диаметра $5,6$ – $6,8$.

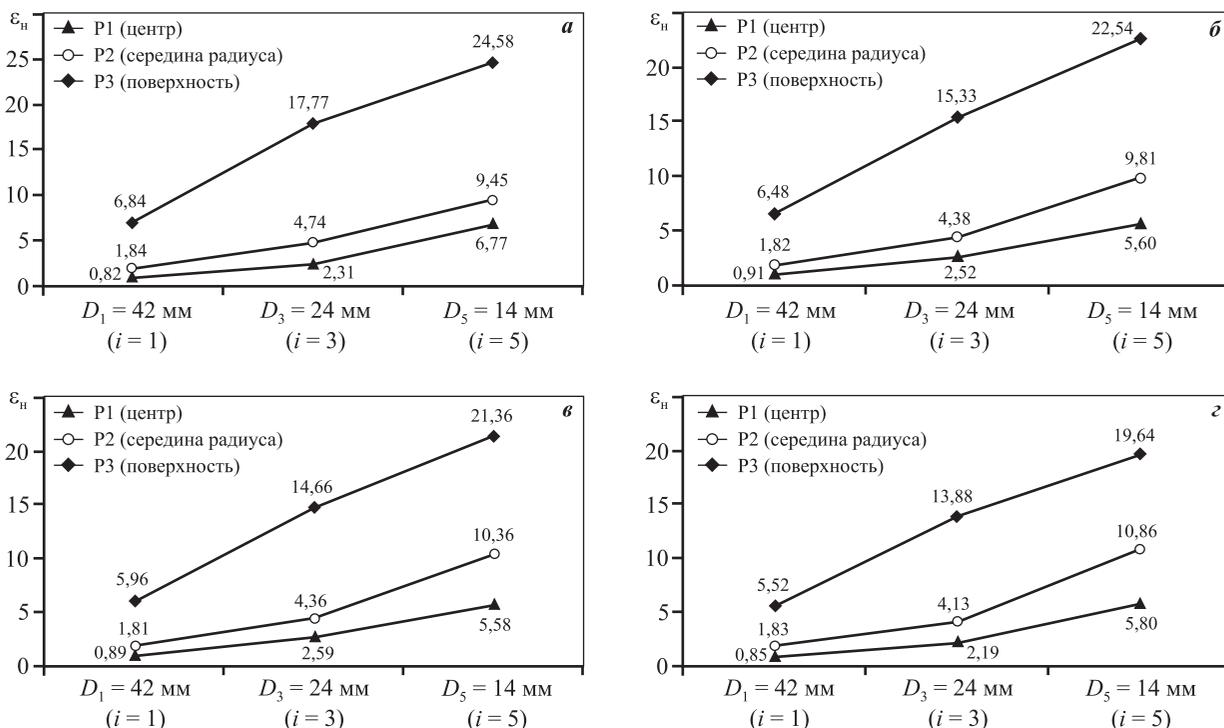


Рис. 4. Накопленная степень деформации по поперечному сечению прутка в зависимости от угла подачи
 а – $\beta = 18^\circ$ ($N = 9$); б – 20° ($N = 7$); в – 22° ($N = 5$); г – 24° ($N = 5$)

Fig. 4. Cumulative deformation over the rod cross-section depending on the feed angle
 а – $\beta = 18^\circ$ ($N = 9$); б – 20° ($N = 7$); в – 22° ($N = 5$); г – 24° ($N = 5$)

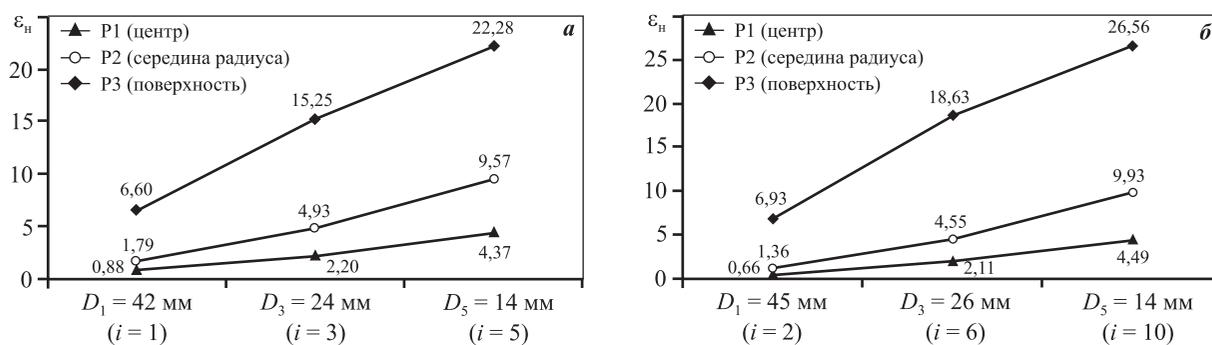


Рис. 5. Накопленная степень деформации по поперечному сечению прутка в зависимости от маршрута прокатки *a* – $\Sigma i = 5$; *б* – $\Sigma i = 10$

Fig. 5. Cumulative deformation over the rod cross-section depending on the rolling route *a* – $\Sigma i = 5$; *б* – $\Sigma i = 10$

С ростом угла подачи $\beta > 18^\circ$ зона интенсивной сдвиговой деформации развивается от поверхностного слоя к центру прутка, что способствует проникновению пластической деформации и снижению неравномерности деформации. С другой стороны, при этом возрастают усилия прокатки. Как показали результаты моделирования, изменение угла подачи с 18 до 24 град не оказывает существенного влияния на величину пластической деформации во внутренних слоях металла (точки P1 и P2), поэтому с точки зрения перспектив промышленного применения способа РСП для алюминиевых сплавов рациональным может быть прокатка при $\beta = 18 \div 20$ град.

На рис. 5 представлены графики изменения ϵ_n в зависимости от маршрута прокатки.

С ростом количества проходов увеличивается суммарное число циклов деформации, поэтому значение ϵ_n в поверхностном слое повышается. Однако, как видно из графиков рис. 5, увеличение Σi не влияет на накопленную степень деформации в центре и на расстоянии $1/2$ радиуса.

В соответствии с предложенной Н. Hallberg [39, 40] моделью непрерывной динамической рекристаллизации накопленная степень деформации (в иностранных источниках данный параметр обозначен как effective strain) оказывает значительное влияние на размер зерна до определенного предельного значения, после чего увеличение ϵ_n практически не сказывается на среднем его размере. Это также подтверждается измерениями микротвердости по поперечному сечению прокатанных образцов, представленными далее. Такие же результаты получены авторами [41] применительно к медному сплаву. Поэтому с точки зрения

получения требуемых свойств и технологичности процесса объективно важны деформация по режимам, обеспечивающим достижение предельного значения ϵ_n в центре полуфабриката, и при этом наименьший градиент этого значения по поперечному сечению.

2.3. Результаты экспериментальных исследований

На рис. 6 показано распределение микротвердости по поперечному сечению прутков, полученное с разным количеством проходов ($\Sigma i = 5$ и 10), но при одинаковой суммарной вытяжке $\Sigma \mu = 18,37$. Образцы имеют одинаковый характер изменения микротвердости. Максимальные значения наблюдаются в центре и на поверхности прутков. Минимальные значения твердости зафиксированы на расстоянии 1,5–3,0 мм от центра прутка.

В обоих случаях после достижения суммарного обжатия 80 % ($\mu \geq 5$) твердость образцов больше не увеличивалась.

Максимальное значение микротвердости на поверхности прутков конечного диаметра 14 мм примерно одинаково и составляет 40–43 HV. Однако с ростом количества проходов с 5 до 10 наблюдается более равномерное распределение твердости по поперечному сечению прутка. Вероятно, это объясняется более равномерным распределением температуры по сечению прутка при небольших обжатиях.

Как показали результаты испытаний (табл. 3), механические свойства полученных образцов соответствуют свойствам наклепанного алюминия технической чистоты. Для всех прутков конечного диаметра характерны высокие пока-

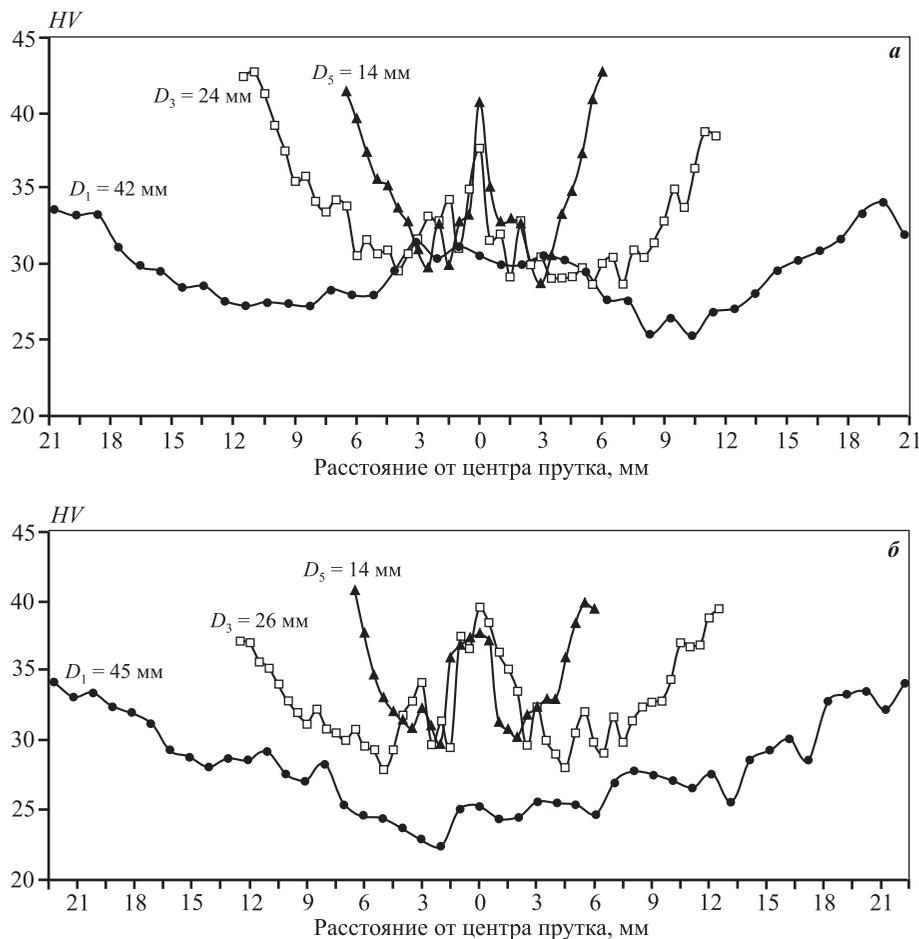


Рис. 6. Распределение микротвердости по поперечному сечению образцов при прокатке в 5 проходов (а) и 10 проходов (б)

Fig. 6. Microhardness distribution over the cross-section of samples at rolling in 5 passes (a) and 10 passes (b)

Таблица 3
Механические свойства прутков ($\varnothing 14$ мм)
из алюминия АД0 (99,5 % Al)
после РСП

Table 3. Mechanical properties of rods ($\varnothing 14$ mm)
of AD0 aluminum (99.5 % Al) after RSR

Режим прокатки			$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
t , °C	n , об/мин	Σi			
200	30	10	103	115	0,6
			105	114	0,9
			113	116	0,7
200	30	5	107	114	0,5
			110	115	0,4
			108	115	0,5

затели прочности при снижении пластичности до 1 %.

Полученные свойства свидетельствуют о том, что температура нагрева перед прокаткой и коэффициент вытяжки за проход недостаточны для протекания динамической рекристаллизации и формирования соответствующей структуры. Это предположение хорошо согласуется с данными компьютерного моделирования (рис. 3). Температура рекристаллизации технического алюминия составляет $t_{\text{рекр}} = 250$ °C [5], следовательно, при нагреве заготовки до 200 °C для начала процесса динамической рекристаллизации температура деформационного разогрева должна превышать 50 °C, что возможно только в первых проходах. В результате вначале при деформации формируется поверхностный слой, состоящий из мелких рекристаллизованных зерен, который сохраняется и

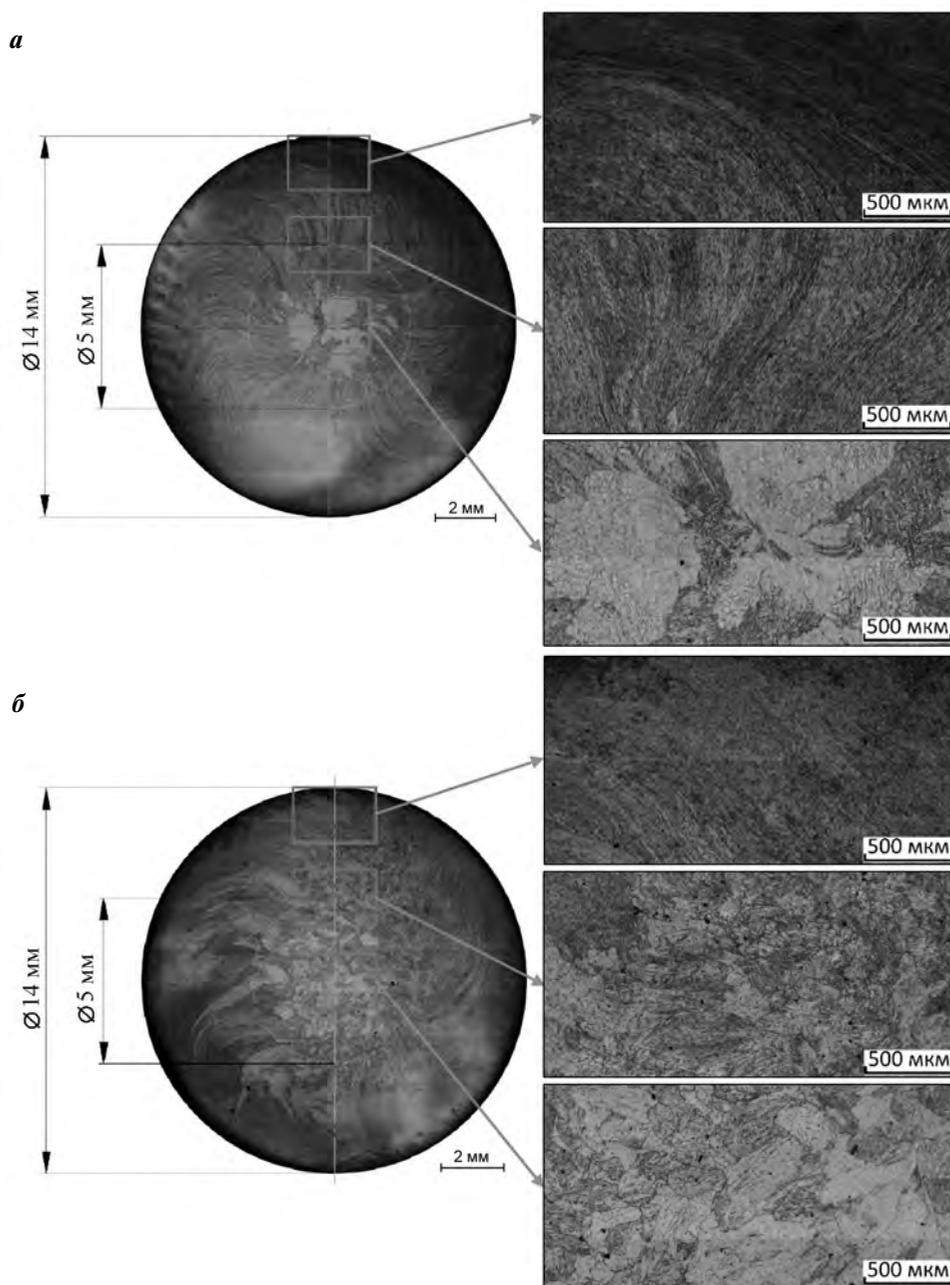


Рис. 7. Микроструктура прутков из алюминия АД0 после РСР при прокатке в 5 (а) и 10 (б) проходов
Fig. 7. Microstructure of AD0 aluminum rods after RSR at rolling in 5 passes (a) and 10 passes (b)

вытягивается в дальнейшем при следующих проходах. В центральной части прутка сохраняется деформированная структура, которая определяет механические свойства материала.

На рис. 7 представлена микроструктура прутков на поверхности, в центральной зоне и на расстоянии 2,5 мм от центра. Для обоих случаев микроструктура образцов представляет собой характерную структуру после винтовой прокатки — спиралевидные зерна, формирующуюся под дей-

ствием сдвиговых деформаций в очаге деформации. На общем виде образцов видно тонкое темное кольцо на поверхности поперечного сечения, соответствующее структуре рекристаллизованных зерен. В центральной части различимы деформированные зерна, сформированные в процессе литья и последующей прокатки слитков.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований процесса РСР согласуются с результатами компьютерного моделирования в

QFORM, что дает возможность предварительного анализа и выбора деформационных параметров и прогнозирования свойств получаемых прутков.

Выводы

1. Проведен анализ влияния режимов деформации на условия процесса радиально-сдвиговой прокатки алюминия технической чистоты АД0. Показано, что анализ температурно-деформационных параметров на основе моделирования методом конечных элементов позволяет выбрать режимы деформации для получения требуемых свойств.

2. На основе результатов компьютерного моделирования получено изменение температуры при различных углах подачи и обжатиях в первом и последнем проходах. Изменение угла подачи с 18° до 22° при одинаковой калибровке валка сокращает количество циклов деформации, однако при этом общий прирост температуры снижается на $10\text{—}15^\circ\text{C}$. Увеличение угла подачи незначительно повышает колебания температуры в поверхностном слое за счет роста частного обжатия, но несущественно влияет на общий деформационный разогрев в процессе РСП.

3. Показано, что температуру окончания деформации возможно контролировать с помощью варьирования степени обжатия. При этом необходимо учитывать исходную температуру нагрева, размеры получаемого конечного проката и величину обжатия за проход. Как в первом, так и в последнем проходах при равномерно изменяющемся показателе μ график изменения температуры (Δt) представляет собой практически прямую линию.

4. Анализ накопленной степени деформации при различных режимах деформации показал, что разница значений ϵ_n по поперечному сечению прутка уменьшается при увеличении угла подачи, в первую очередь, за счет снижения в поверхностном слое, что связано с уменьшением циклов деформации. При этом изменение угла подачи или количества проходов практически не оказывает влияния на значение накопленной степени деформации в центральной зоне прутка. Сопоставление полученных данных с твердостью и микроструктурой прокатанных образцов из алюминия АД0 свидетельствует, что накопленная степень деформации оказывает значительное влияние на изменение структуры и свойств до определенного значения.

5. Для прутков конечного диаметра 14 мм, прокатанных за 5 и 10 проходов, максимальное значение микротвердости зафиксировано на поверхности и составляет $40\text{—}43\text{ HV}$. С увеличением количества проходов наблюдается более равномерное распределение твердости по поперечному сечению прутка. В обоих случаях после достижения суммарного обжатия 80% ($\mu \geq 5$) твердость образцов не повышается.

6. Механические свойства полученных прутков соответствуют свойствам алюминия технической чистоты в наклепанном состоянии ($\sigma_B \sim 115\text{ МПа}$; $\sigma_{0,2} \sim 110\text{ МПа}$; $\delta \sim 1\%$). При прокатке с обжатием, которое приводит к увеличению в приповерхностном слое температуры выше $t_{\text{рекр}}$, в прутке формируется поверхностный слой, состоящий из мелких рекристаллизованных зерен, который сохраняется и вытягивается в дальнейшем при следующих проходах. В центральной части прутка сохраняется деформированная структура, которая определяет механические свойства материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-00054).

Авторы выражают благодарность сотрудникам научно-производственной базы кафедры ОМД НИТУ «МИСиС» за помощь в проведении экспериментальных исследований, а также научному сотруднику кафедры ОМД НИТУ «МИСиС» канд. техн. наук Т.К. Акопяну за помощь в обработке результатов металлографического исследования и механических испытаний.

Acknowledgements: *The research was funded by the Russian Science Foundation grant (Project № 19-79-00054).*

The authors thank fellows of the Research and Manufacturing Facility of the Department of metal forming NUST «MISIS» for assistance in experimental studies, as well as T.K. Akopyan, PhD in Engineering, research fellow of the Department of metal forming NUST «MISIS», for assistance in processing metallographic examination and mechanical test results.

Литература/References

1. *Totten G.E., MacKenzie D.S.* Handbook of aluminium. Vol. 1. Physical metallurgy and processes. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 2003.
2. *Белецкий В.М., Кривов Г.А.* Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение): Справочник. Киев: КОМИНТЕХ, 2005.
Beletskii V.M., Krivov G.A. Aluminum alloys (Composition, properties, technology, application): Handbook. Kiev: KOMINTEKh, 2005.
3. *Williams J.C., Starke E.A.* Progress in structural materials for aerospace systems. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51.

- №. 19. P. 5775—5799. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.023>.
4. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник. М.: Металлургия, 1984.
Alieva S.G., Al'tman M.B., Ambartsumyan S.M. et al. Industrial aluminum alloys: Handbook. Moscow: Metallurgiya, 1984 (In Russ.).
 5. Арчакова З.Н., Балахонцев Г.А., Басова И.Г. и др. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1984.
Archakova Z.N., Balakhontsev G.A., Basova I.G. et al. Structure and properties of semi-finished aluminum alloys products: Handbook. Moscow: Metallurgiya, 1984 (In Russ.).
 6. Kliuga A.M., Sordi V.L., De Vincentis N.S., Bolmaro R.E., Schell N., Brokmeier H.-G. Severe plastic deformation by equal channel angular pressing and rolling: the influence of the deformation path on strain distribution. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. No. 4. Paper 1700055. <https://doi.org/10.1002/adem.201700055>.
 7. Verlinden B., Chen E., Duchêne L., Habraken A.M. Transient yielding during compression tests on ECAP^{ed} AA1050 aluminium. *Mater. Sci. Forum.* 2011. Vols. 667—669. P. 955—960. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.667-669.955>.
 8. Saito Y., Utsunomiya H., Tsuji N., Sakai T. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process. *Acta Mater.* 1999. Vol. 47. No. 2. P. 579—583. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00365-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00365-6).
 9. Lanjewar H., Naghdy S., Vercruyse F., Kestens L.A.I., Verleysen P. Severe plastically deformed commercially pure aluminum: Substructure, micro-texture and associated mechanical response during uniaxial tension. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 764. Paper 138195. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138195>.
 10. Verleysen P., Lanjewar H. Dynamic high pressure torsion: A novel technique for dynamic severe plastic deformation. *J. Mater. Process. Technol.* 2020. Vol. 276. Paper 116393. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116393>.
 11. Vu V.Q., Prokof'eva O., Toth L.S., Usov V., Shkatulyak N., Estrin Y., Kulagin R., Varyukhin V., Beygelzimer Y. Obtaining hexagon-shaped billets of copper with gradient structure by twist extrusion. *Mater. Charact.* 2019. Vol. 153. P. 215—223. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.04.042>.
 12. Faregh S.S.H., Hassani A. Stress and strain distribution in twist extrusion of AA6063 aluminum alloy. *Int. J. Mater. Form.* 2018. Vol. 11. No. 2. P. 175—184. <https://doi.org/10.1007/s12289-017-1340-0>.
 13. Zhu Q.F., Zhao Z.H., Zuo Y.B., Li L., Cui J.Z. The structure evolution of a 99.995 percent high purity aluminum during multi-forging process in room temperature. *Mater. Sci. Forum.* 2014. Vol. 794—796. P. 876—881. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.876>.
 14. Galkin S.P., Romantsev B.A., Kharitonov E.A. Putting into practice innovative potential in the universal radial-shear rolling process. *CIS Iron Steel Rev.* 2014. No. 9. P. 35—39.
 15. Galkin S.P., Kharitonov E.A., Romanenko V.P. Screw rolling for pipe-blank production. *Steel Trans.* 2009. Vol. 39. No. 8. P. 700—703. <https://doi.org/10.3103/S096709120908018X>.
 16. Valeev I.S., Valeeva A.K., Fazlyakhmetov R.F., Khalikova G.R. Effect of radial-shear rolling on structure of aluminum alloy D16 (Al—4.4Cu—1.6Mg). *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2015. Vol. 6. No. 1. P. 45—48. <https://doi.org/10.1134/S2075113315010153>.
 17. Shurkin P.K., Akopyan T.K., Galkin S.P., Aleshchenko A.S. Effect of radial shear rolling on the structure and mechanical properties of a new-generation high-strength aluminum alloy based on the Al—Zn—Mg—Ni—Fe system. *Metal Sci. Heat Treat.* 2019. Vol. 60. No. 11—12. P. 764—769. <https://doi.org/10.1007/s11041-019-00353-x>.
 18. Stefanik A., Szota P., Mróz S., Bajor T., Dyja H. Properties of the AZ31 magnesium alloy round bars obtained in different rolling processes. *Arch. Metall. Mater.* 2015. Vol. 60. No. 4. P. 3002—3005. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0479>.
 19. 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.
 20. Skripalenko M.M., Romantsev B.A., Kaputkina L.M., Galkin S.P., Skripalenko M.N., Cheverikin V.V. Study of transient and steady-state stages during two-high and three-high screw rolling of a 12Kh18N10T steel workpiece. *Metallurgist.* 2019. Vol. 63. No. 3—4. P. 366—375. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00832-9>.
 21. Karpov B.V., Patrín P.V., Galkin S.P., Kharitonov E.A., Karpov I.B. Radial-shear rolling of titanium alloy VT-8 bars with controlled structure for small diameter ingots (≤ 200 mm). *Metallurgist.* 2018. Vol. 61. No. 9—10. P. 884—890. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0581-6>.
 22. Sheremetyev V., Kudryashova A., Cheverikin V., Korotitskiy A., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti—18Zr—14Nb (at.%) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties. *J. Alloy. Compd.* 2019. Vol. 800. P. 320—326. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.041>.
 23. Sheremet'ev V.A., Kudryashova A.A., Dinh X.T., Galkin S.P., Prokoshkin S.D., Brailovskii V. Advanced technology for

- preparing bar from medical grade Ti—Zr—Nb super-elastic alloy based on combination of radial-shear rolling and rotary forging. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. No. 1—2. P. 51—61. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00793-z>.
24. Lopatin N.V., Salishchev G.A., Galkin S.P. Mathematical modeling of radial-shear rolling of the VT6 titanium alloy under conditions of formation of a globular structure. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 5. P. 442—447. <https://doi.org/10.3103/S1067821211050075>.
 25. 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. No. 5. P. 522—526. <https://doi.org/10.3103/S1067821215050132>.
 26. Diez M., Kim H.-E., Serebryany V., Dobatkin S., Estrin Y. Improving the mechanical properties of pure magnesium by three-roll planetary milling. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 612. P. 287—292. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.061>.
 27. 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. Alloy. Compd.* 2019. Vol. 774. P. 969—979. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.065>.
 28. Ding, X.-F., Shuang, Y.-H., Liu, Q.-Z., Zhao, C.-J. New rotary piercing process for an AZ31 magnesium alloy seamless tube. *Mater. Sci. Tech.* (U.K.). 2018. Vol. 34. No. 4. P. 408—418. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1393998>.
 29. Akopyan T.K., Belov N.A., Aleshchenko A.S., Galkin S.P., Gamin Y.V., Gorshenkov M.V., Cheverikin V.V., Shurkin P.K. Formation of the gradient microstructure of a new Al alloy based on the Al—Zn—Mg—Fe—Ni system processed by radial-shear rolling. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 746. P. 134—144. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.029>.
 30. Akopyan T.K., Aleshchenko A.S., Belov N.A., Galkin S.P. Effect of radial—shear rolling on the formation of structure and mechanical properties of Al—Ni and Al—Ca aluminum—matrix composite alloys of eutectic type. *Phys. Metal. Metallogr.* 2018. Vol. 119. No. 3. P. 241—250. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18010039>.
 31. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд. М.: МИСИС, 2005.
Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. Recrystallization of metals and alloys. 3rd ed. Moscow: MISIS, 2005 (In Russ.).
 32. Fomin A.V., Aleshchenko A.S., Maslennikov I.M., Galkin S.P., Nikulin A.N. Structural and analytical evaluation of the strain intensity and its components during cross-roll piercing at different feed angles. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. No. 5—6. P. 477—486. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00848-1>.
 33. Kazuyuki N., Kouichi K., Chihiro H. Development and features of rotary reduction mill. *ISIJ Intern.* 1991. Vol. 31. No. 6. P. 620—627. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.31.620>.
 34. Skripalenko M.M., Galkin S.P., Sung H.J., Romantsev B.A., Huy T.B., Skripalenko M.N., Kaputkina L.M., Sidorow A.A. Prediction of potential fracturing during radial-shear rolling of continuously cast copper billets by means of computer simulation. *Metallurgist*. 2019. Vol. 62. No. 9—10. P. 849—856. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00728-8>.
 35. Deng G.Y., Zhu Q., Tieu K., Zhu H.T., Reid M., Saleh A.A., Su L.H., Ta T.D., Zhang J., Lu C., Wu Q., Sun D.L. Evolution of microstructure, temperature and stress in a high speed steel work roll during hot rolling: Experiment and modeling. *J. Mater. Process. Technol.* 2017. Vol. 240. P. 200—208. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.09.025>.
 36. Zhang Z., Liu D., Yang Y., Zheng Y., Pang Y., Wang J., Wang H. Explorative study of rotary tube piercing process for producing titanium alloy thick-walled tubes with bi-modal microstructure. *Arch. Civ. Mech. Eng.* 2018. Vol. 18. No. 4. P. 1451—1463. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2018.05.005>.
 37. QuantorForm2019. URL: <https://qform3d.com> (accessed: 26.11.2019).
 38. Zhang Z., Liu D., Yang Y., Wang J., Zheng Y., Zhang F. Microstructure evolution of nickel-based superalloy with periodic thermal parameters during rotary tube piercing process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2019. Vol. 104. No. 9—12. P. 3991—4006. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04126-x>.
 39. Hallberg H., Wallin M., Ristinmaa M. Modeling of continuous dynamic recrystallization in commercial-purity aluminum. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. Vol. 527. No. 4—5. P. 1126—1134. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.043>.
 40. Hallberg H. Influence of process parameters on grain refinement in AA1050 aluminum during cold rolling. *Int. J. Mech. Sci.* 2013. Vol. 66. P. 260—272. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2012.11.016>.
 41. Wang Y.L., Molotnikov A., Diez M., Lapovok R., Kim H.-E., Wang J.T., Estrin Y. Gradient structure produced by three roll planetary milling: Numerical simulation and microstructural observations. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2015. Vol. 639. P. 165—172. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.078>.

ПАМЯТИ МИХАИЛА ИОСИФОВИЧА АЛКАЦЕВА

24 сентября 2020 г. на 95-м году жизни скончался известный ученый, доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшего образования Российской Федерации Михаил Иосифович Алкацев.

М.И. Алкацев родился в феврале 1926 г. в г. Моздоке. В 1943 г. после окончания средней школы в рабочем поселке Садон Алагирского района Северной Осетии он поступил в Северо-Кавказский горно-металлургический институт (СКГМИ), диплом которого в 1948 г. получил по специальности «инженер-металлург».

По направлению Министерства цветной металлургии СССР в период 1948–1952 гг. М.И. Алкацев работал на Пышминском медеэлектролитном заводе мастером, а затем технологом.

С 1953 г. вся трудовая деятельность Михаила Иосифовича связана с СКГМИ: аспирант, ассистент кафедры химии, доцент, профессор и заведующий кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов.

За долгую научную жизнь он стал автором более 200 научных статей, 20 патентов на изобретение, 5 монографий (одна из них признана в 2008 г. лучшей научной книгой Интернета) в области электрохимии, металлургии, математического моделирования; подготовил 23 кандидата и 3 доктора наук. М.И. Алкацев – член редколлегии двух международных научных журналов (РФ) и одного зарубежного (США).

Михаил Иосифович стоял у истоков создания в 1950-е годы во Владикавказе (тогда г. Орджоникидзе) по инициативе СКГМИ нашего журнала «Известия вузов. Цветная металлургия». Более 60 лет он входил в состав



его редколлегии, являясь одним из самых активных и инициативных ее членов, в 90-х годах был заместителем главного редактора, многое сделал для развития и повышения авторитетности журнала, курируя в нем раздел металлургии тяжелых цветных металлов.

М.И. Алкацев являлся ярким представителем осетинской научной интеллигенции. Обладая уникальным талантом и исключительным трудолюбием, он смог проявить свои выдающиеся способности во многих областях. Это был высочайший эрудит, знаток поэзии и литературы, музыкант, спортсмен, кладезь остроумия и острословия. Всегда последовательно и твердо

отстаивал свои убеждения, был настоящим гражданином, патриотом, интернационалистом, никогда не отступал от своих жизненных принципов, оставался верен своим раз и навсегда избранным друзьям.

Михаил Иосифович воспитал не одно поколение высококвалифицированных специалистов-металлургов, успешно работающих в различных сферах народного хозяйства России. Его большой жизненный и профессиональный путь – образец преданности избранному делу, достойнейший пример и нравственный ориентир для коллег и многочисленных учеников.

Заслуги М.И. Алкацева отмечены правительственными наградами: орден «Знак почета», медали «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.», «Во славу Осетии».

Невосполнима наша утрата.

Светлая память о Михаиле Иосифовиче Алкацеве навсегда сохранится в наших сердцах.

Ректорат СКГМИ, коллектив кафедры «Металлургия цветных металлов и автоматизация», редколлегия журнала «Известия вузов. Цветная металлургия», друзья и ученики

Человек-мелодия (слово о друге)

Он больше не позвонит... Не спросит – что нового написала и есть ли свежий анекдот... Не войдет в аудиторию к будущим металлургам, где его встретят влюбленные глаза студентов: профессор, он всегда был прост, доступен, общителен, и в нем никогда не угасала юность. Он больше не прочитает мне по телефону очередной отрывок из своей фантастической повести (кстати, сам Айзек Азимов подарил ему свою книгу с автографом). Не сядет со мной рядом на спектакле музыкального театра или в зале филармонии, где он был одним из самых благодарных слушателей. Не сыграет что-нибудь для друзей на фортепиано, да иногда даже на зависть профессионалам. Не перекинет лихо мяч через волейбольную сетку и не споет в знаменитом мужском хоре СКГМИ. Не поговорит за чашкой чая «за жизнь» со своим молодым другом – талантливым поэтом Заурбеком Абаевым и не придет на заседание редколлегии журнала «Дарьял», членом которой он был.

Не... Не... Потому что он ушел от нас, Михаил Иосифович Алкацев, Миша, как называли его даже в почтеннейшем возрасте. Ушел, оставив не просто воспоминания, а завет: в этом непростом мире оставаться Человеком, не рваться к должностям и наградам, просто делать то дело, к которому ты призван, и никогда не забывать о тех, кто рядом. Как писал Константин Симонов: «Неправда, друг не умирает, лишь рядом быть перестает...». Мы будем помнить!

И.Г. Гурджебекова

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.cvmet.misis.ru/jour>

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94 e-mail: info@kalvis.ru

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

Подписка 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)



В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию