

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 28, № 3

2022

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год

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, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

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

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@isis.ru

Интернет: <http://cvmetsis.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://cvmetsis.ru/index.php/jour>
<http://www.kalvis.ru>

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,75

Подписано в печать 15.06.2022 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79229



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2022 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Немчинова Н.В. — докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, Ижевск

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

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

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

Салищев Г.А. — докт. техн. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Vol. 28, № 3

2022

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 numbers per year

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: (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 10,75

Signed print 15.06.2022

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-79229 (25.09.2020)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2022

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 Center, 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

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

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

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

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

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

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

Salishchev G.A. — Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

Shtansky D.V. — 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. — Prof., 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, Ekaterinburg, Russia

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

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

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

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

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, Ekaterinburg, 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 Колмачихина Э.Б., Наумов К.Д., Блудова Д.И., Сапьянов С.А., Лобанов В.Г., Голибзода З.М.**
Гидрометаллургическая переработка отработанных цинк-марганцевых элементов питания

Металлургия редких и благородных металлов

- 13 Филатов А.А., Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.**
Извлечение циркония из его оксида при электролизе расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$
- 21 Вальков А.В., Петров В.И.**
Рациональная технология разделения редкоземельных элементов иттриевой группы

Литейное производство

- 30 Деев В.Б., Ри Э.Х., Прусов Е.С., Ермаков М.А., Ким Е.Д.**
Влияние параметров обработки расплава наносекундными электромагнитными импульсами на формирование структуры литых алюмоматричных композитов
- 38 Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю., Биктимиров Р.М., Новиков А.П.**
Наследственное влияние деформированных отходов на эффективность модифицирования сплавов систем $Al-Si-Mg$ и $Al-Mg$
- 47 Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Таволжанский С.А., Матвеев С.В., Плисская И.В., Белов М.В., Самохин А.В., Белов В.Д.**
Получение присадочной проволоки для заварки дефектов в отливках из магниевого сплава МЛ12 (ZK51)

Обработка металлов давлением

- 57 Гамин Ю.В., Галкин С.П., Нгуен С.З., Акопян Т.К.**
Анализ температурно-деформационных условий прокатки алюминиевого сплава $Al-Mg-Sc$ на основе моделирования методом конечных элементов

Металловедение и термическая обработка

- 68 Яковцева О.А., Просвирыков А.С., Чеверикин В.В., Занаева Э.Н., Михайловская А.В.**
Влияние высокоэнергетической обработки в планетарной шаровой мельнице на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость сплава $Al-Mn-Cu$
- 77 Барков М.В., Мамзурина О.И., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Поздняков А.В.**
Структура и свойства сплава $Al-Cu-Yb$ с примесями железа и кремния

Хроника

- 86** Памяти Станислава Степановича Набойченко

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Kolmachikhina E.B., Naumov K.D., Bludova D.I., Sap'yanov S.A., Lobanov V.G., Golibzoda Z.M.**
Hydrometallurgical processing of spent zinc-manganese batteries

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 13 Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P.**
Extraction of zirconium from its oxide during the electrolysis of $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ melts
- 21 Valkov A.V., Petrov V.I.**
Rational technology for separation of yttrium-group rare-earth elements

Foundry

- 30 Deev V.B., Ri E.Kh., Prusov E.S., Ermakov M.A., Kim E.D.**
Influence of parameters used for melt processing by nanosecond electromagnetic pulses on the structure formation of cast aluminum matrix composites
- 38 Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Biktimirov R.M., Novikov A.P.**
Hereditary influence of deformed waste on the efficiency of $Al-Si-Mg$ and $Al-Mg$ alloy modification
- 47 Koltygin A.V., Bazhenov V.E., Tavolzhanskii S.A., Matveev S.V., Plisetskaya I.V., Belov M.V., Samokhin A.V., Belov V.D.**
Production of filler rods for repair welding of ML12 (ZK51) magnesium alloy castings

Pressure Treatment of Metals

- 57 Gamin Yu.V., Galkin S.P., Nguyen X.D., Akopyan T.K.**
Analysis of temperature-deformation conditions for rolling aluminum alloy $Al-Mg-Sc$ based on FEM modeling

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 68 Yakovtseva O.A., Prosviryakov A.S., Cheverikin V.V., Zanaeva E.N., Mikhaylovskaya A.V.**
Effect of high-energy ball milling on the microstructure, phase composition and microhardness of the $Al-Mn-Cu$ alloy
- 77 Barkov M.V., Mamzurina O.I., Glavatskikh M.V., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V.**
Structure and properties of $Al-Cu-Yb$ alloy with iron and silicon impurities

Chronicle

- 86** In memory of Stanislav Stepanovich Naboichenko

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ЦИНК-МАРГАНЦЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ

© 2022 г. Э.Б. Колмачихина, К.Д. Наумов, Д.И. Блудова, С.А. Сапьянов,
В.Г. Лобанов, З.М. Голибзода

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

Статья поступила в редакцию 25.10.21 г., доработана 21.12.21 г., подписана в печать 25.12.21 г.

Аннотация: Изучена возможность переработки цинк-марганцевых батарей в щелочной среде. Показано, что трехступенчатая отмывка позволяет удалить хлориды калия из активной массы измельченных батарей. Установлены закономерности влияния параметров щелочного выщелачивания смеси солевых и щелочных батарей (температура, концентрация щелочи и количество циклов) на извлечение цинка в раствор. Определена причина низкого извлечения цинка из данного материала – наличие трудно растворимых в щелочах соединений цинка и марганца: гетеролита и гидрогетеролита, которые могут образовываться в процессе эксплуатации батарей. Выявлено, что с повышением концентрации NaOH от 100 до 205 г/дм³ растет извлечение цинка в 2,6 раза, но дальнейшее увеличение содержания NaOH и температуры в диапазоне 30–85 °С не влияет на переход цинка в раствор. Определены оптимальные режимы выщелачивания смеси солевых и щелочных батарей при продолжительности 30 мин и плотности пульпы 200 г/дм³: температура 30 °С, концентрация NaOH – 390 г/дм³. Проведение опытов по накоплению ионов цинка с повторным направлением на выщелачивание фильтрата показало, что при повышении исходной концентрации NaOH до 390 г/дм³ удается перевести максимально возможное количество цинка в раствор при том же расходе NaOH за счет циклической обработки растворов. Концентрация цинка в растворах после выщелачивания достигала 59 г/дм³, а NaOH – 300 г/дм³. Полученные растворы могут направляться на электроэкстракцию цинка и затем снова возвращаться на выщелачивание.

Ключевые слова: источники тока, батареи, химические источники тока, переработка батарей, выщелачивание цинка, гетеролит, марганец.

Колмачихина Э.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Наумов К.Д. – канд. техн. наук, инженер кафедры, МЦМ УрФУ. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Блудова Д.И. – ассистент, кафедра МЦМ, УрФУ. E-mail: dana.bludova@urfu.ru.

Сапьянов С.А. – аспирант, кафедра литейного производства УрФУ. E-mail: ssa@ruscobalt.ru.

Лобанов В.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры, МЦМ УрФУ. E-mail: v.g.lobanov@urfu.ru.

Голибзода З.М. – студент, кафедра МЦМ, УрФУ. E-mail: golibzoda@mail.ru.

Для цитирования: Колмачихина Э.Б., Наумов К.Д., Блудова Д.И., Сапьянов С.А., Лобанов В.Г., Голибзода З.М. Гидрометаллургическая переработка отработанных цинк-марганцевых элементов питания. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-4-12.

Hydrometallurgical processing of spent zinc-manganese batteries

E.B. Kolmachikhina, K.D. Naumov, D.I. Bludova, S.A. Sap'yanov,
V.G. Lobanov, Z.M. Golibzoda

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 25.10.2021, revised 21.12.2021, accepted for publication 25.12.2021

Abstract: This paper explores the possibility of zinc-manganese battery recycling in alkaline solutions. It was shown that three-stage washing could remove potassium chlorides from active mass of milled batteries. Influence pattern regularities were established for some parameters (temperature, alkali concentration and number of cycles) of alkaline leaching of a zinc-carbon and alkaline battery mixture in respect of zinc extraction into the solution. The reason of low zinc extraction from this material was found to be the presence of zinc and manganese compounds as heterolite and hydroheterolite that are difficult to dissolve in alkalis. It was found that zinc extraction increases by 2.6 times with an increase in the NaOH concentration from 100 to 205 g/dm³, but further increase in the NaOH concentration, as well as an increase in

temperature in the range of 30–85 °C, does not affect zinc extraction into the solution. Optimal process parameters of zinc-carbon and alkaline battery leaching at 30 min leaching time and 200 g/dm³ pulp density were determined as follows: temperature is 30 °C, NaOH concentration is 390 g/dm³. Experiments on zinc ion accumulation with repeated filtrate leaching showed that increasing the initial NaOH concentration to 390 g/dm³ makes it possible to transfer the maximum possible amount of zinc into the solution at the same NaOH consumption due to the cyclic treatment of solutions. Zinc and NaOH concentrations in solutions after leaching reached 59 g/dm³ and 300 g/dm³, respectively. Solutions obtained could be sent to zinc electrowinning and then returned to leaching again.

Keywords: current sources, batteries, chemical current sources, battery recycling, zinc leaching, heterolite, manganese.

Kolmachikhina E.B. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of non-ferrous metallurgy of Ural Federal University n.a.the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Naumov K.D. — Cand. Sci. (Eng.), engineer of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Bludova D.I. — assistant of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU. E-mail: dana.bludova@urfu.ru.

Sap'yanov S.A. — postgraduate student of the Department of casthouse production of UrFU. E-mail: ssa@ruscobalt.ru.

Lobanov V.G. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU. E-mail: v.g.lobanov@urfu.ru.

Golibzoda Z.M. — student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU. E-mail: golibzoda@mail.ru.

For citation: Kolmachikhina E.B., Naumov K.D., Bludova D.I., Sap'yanov S.A., Lobanov V.G., Golibzoda Z.M. Hydrometallurgical processing of spent zinc-manganese batteries. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-4-12.

Введение

С удешевлением промышленного изготовления автономных источников питания повысилась их распространенность. Количество источников тока выросло в геометрической прогрессии, поэтому очень важна проблема утилизации этого вида отходов. В мире ежегодно производится более 10 млрд шт. одних только щелочных батарей. Суммарно в Москве за год набирается 2–3 тыс. т выброшенных батарей, т.е. более 15 млн шт. В США ежегодно попадает на свалки около 180 тыс. т источников тока. В целом отработанные батареи составляют ~0,25 % от объема всего собираемого в мегаполисах мусора [1]. Вопрос комплексной переработки всех отработанных источников тока становится все более острым.

При ненадлежащем хранении отработанных источников тока на полигонах для твердых бытовых отходов химическому загрязнению подвергаются почвы, водопроводная вода, растительные культуры и сельскохозяйственные продукты, произведенные на этой территории.

Опасна не только пассивная коррозия батарей, но и выделение в атмосферу диоксинов при самовозгорании свалок. Опасность диоксинов в десятки тысяч раз выше, чем цианида: они являются причиной онкологических заболеваний и заболеваний репродуктивной системы. Токсичное воздействие тяжелых металлов на организм проявляется постепенно, полученные с водой и пищей микродозы отравляющего вещества накаплива-

ются в организме на протяжении многих лет, оказывая разрушающее влияние.

Химические источники тока (ХИТ) не только представляют экологическую угрозу, но и вызывают большой интерес в качестве перспективного сырья цветных и черных металлов (цинк, марганец, железо, литий, кобальт и др.). Ежегодно в России образуется 20 тыс. т ХИТ, а доля собранных батарей составляет только 1,7 % — для сравнения, в Европе уровень сбора данного вида отхода достигает 44 % [2]. Среди основных проблем, связанных с низкой степенью утилизации ХИТ в России, можно выделить организационную, заключающуюся в неразвитой системе сбора отработанных батарей, а также технологическую, которая обусловлена разнообразием и многокомпонентным составом ХИТ. В целом в стране образуется 70 млн т бытовых отходов в год, при этом только 2–3 % из них перерабатывается. К 2024 г., согласно ключевому решению по национальному проекту «Экология» Правительства РФ [3], доля перерабатываемых отходов должна увеличиться до 60 %.

Солевые и щелочные батареи являются одними из самых распространенных видов ХИТ. В составе данных батарей присутствует диоксид марганца, выступающий катодом, а также цинковый анод в виде порошка или листа [4, 5]. В качестве электролита в солевых батареях используют хлорид аммония и хлорид цинка, а в щелочных — гидроксид калия. Также в составе данных ХИТ имеются гра-

фит и латунь (токоприемник). Оболочка батарей представляет собой стальной стакан.

Отслужившие солевые и щелочные батареи могут быть переработаны на предприятиях первичной металлургии, использующих, например, вельцевание, плавку Imperial Smelting и др. [6, 7]. Переработка данного вида сырья требует создания отдельной линии подготовки, включающей вскрытие батарей, удаление стальных оболочек (при необходимости), выделение порошка активной массы, которая содержит цинк и марганец.

Пирометаллургические технологии, разработанные специально для переработки цинк-марганцевых батарей, предусматривают проведение пиролиза ртути (которую до середины 2000-х годов добавляли в батареи), плавку в индукционных печах (Batreс-процесс) [8, 9], в печах с вращающимся подом (CITRON-процесс) или в электродуговых печах (INMETCO-процесс) и т.д. [10]. Конечными продуктами данных технологий являются железные и марганцевые сплавы, марганцевые шлаки, цинковые пыли [8–10]. Получаемые сплавы нуждаются в дальнейшем рафинировании, так как некоторые технологии (например, Batreс-процесс) не предполагают удаление латунных элементов из батарей. Также при высокотемпературных процессах теряется большая часть марганца со шлаками и пылями.

Гидрометаллургические технологии переработки солевых и щелочных батарей предлагают разнообразные выщелачивающие агенты (растворы неорганических и органических кислот, щелочей [11–27]), которые позволяют как совместно, так и селективно выделять цинк и марганец из батарей. Полученные растворы могут быть направлены на очистку от примесей [16, 22], осаждение цинка в виде карбонатов [17, 23, 24] или на электроэкстракцию цинка и марганца [5, 11, 27]. Среди основных проблем, возникающих при гидрометаллургической переработке батарей, можно выделить неполный переход марганца в раствор ввиду его высокой степени окисления, что вынуждает использовать восстановители (сернистый ангидрид, щавелевую кислоту, глюкозу, пероксид водорода и др.) [6, 10, 13, 24].

Применение щелочных растворителей представляет большой интерес, так как они позволяют селективно выделять цинк из исходного материала и получать растворы, пригодные для последующего выделения металлического цинка или его оксида, оставляя весь марганец в нераст-

воренном остатке [12, 18, 24]. Однако исследования часто проводят на одном из видов батарей (солевые или щелочные), хотя на практике их чаще всего не разделяют [4, 19, 21, 23, 25]. Кроме того, в ряде работ извлечение цинка при выщелачивании в щелочных средах варьируется в широком диапазоне от 39 до 100 % при сопоставимых условиях процесса [12, 18, 24]. Также при изучении растворения активной массы в различных растворителях используется малая плотность пульпы (100 г/дм³ и меньше), что не позволяет оценить извлечение металлов в реальном технологическом процессе.

Для нашего исследования была подготовлена большая партия батарей (массой 100 кг), которая отражает реальную картину их потребления с преобладанием в составе солевых ХИТ. Было изучено поведение соединений цинка и марганца при щелочном выщелачивании при высокой плотности пульпы, а также рассмотрены вопросы предварительного удаления хлора.

Методика эксперимента

Материалы и методы

Цинк-марганцевые батареи измельчали в шредере с ручной подачей материала. Полученную массу сушили при $t = 125^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, затем отделяли фракцию +2,5 мм методом распада. Фракция +2,5 мм преимущественно состояла из стальных оболочек и включала фрагменты бумажных сепараторов и токоотводов (стержни). Крупная фракция после распада содержала незначительное количество цинка и марганца.

Фракцию –2,5 мм использовали для проведения дальнейших экспериментов. Ее тщательно перемешивали перед исследованиями для усреднения химического состава. После перемешивания из измельченной массы отбирали представительную пробу методом квартования для последующих фазового и химического анализов. Химический анализ проводили методом полного вскрытия пробы в смеси соляной и азотной кислот с последующим анализом раствора на атомно-абсорбционном спектрофотометре «novAA300» (Analytic Jena, Германия). Фазовый анализ фракции –2,5 мм осуществляли на автоматическом рентгеновском дифрактометре «Rigaku D/MAX-2200VL/PC» (Япония) в CuK_α -излучении. Опыты по выщелачиванию проводили с применением фракции –2,5 мм (далее — материал).

Для приготовления щелочного раствора навеску сухого NaOH (ХЧ) растворяли в дистиллированной воде.

Водная отмывка материала от хлора

Опыты по отмывке материала проводили при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительности $\tau = 30$ мин, плотности пульпы 200 г/дм^3 . Дистиллированную воду ($0,2\text{ дм}^3$) заливали в термостатируемый реактор емкостью $0,25\text{ дм}^3$, включали перемешивающее устройство, засыпали навеску материала (40 г) и поддерживали температуру пульпы в реакторе с точностью $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пульпу после отмывки фильтровали через бумажный фильтр; кек промывали дистиллированной водой. Фильтрат и промывную воду объединяли, доводили объем раствора до $0,25\text{ дм}^3$ и анализировали на содержание ионов хлора с помощью ионселективного электрода на иономере И-160 М (Антех, Респ. Беларусь).

Щелочное выщелачивание материала

Опыты по выщелачиванию материала проводили в термостатируемом реакторе при $t = 20\div 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ мин, концентрации NaOH $C_{\text{NaOH}} = 50\div 390\text{ г/дм}^3$ и плотности пульпы 200 г/дм^3 .

Раствор NaOH ($0,1\text{ дм}^3$) заливали в реактор, герметизировали и нагревали до заданной температуры при постоянном перемешивании, после чего засыпали в реактор навеску материала (20 г), автоматически поддерживали температуру с точностью $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пульпу после выщелачивания фильтровали через полипропиленовую фильтроткань (КС-34); кек промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали. Фильтрат и промывную воду анализировали на содержание ионов цинка методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (novAA300, Analytik Jena, Германия), а также титрованием трилоном Б. Общее извлечение цинка в раствор оценивали по его содержанию в фильтрах и промывных водах.

Результаты и их обсуждение

Характеристика материала

Фазовый анализ материала (рис. 1) свидетельствовал о присутствии следующих соединений: оксид цинка ZnO, хлорид калия KCl, гетеролит $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, гидрогетеролит $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, графит C, оксид марганца Mn_3O_4 . Согласно химическому анализу, проведенному по основным компо-

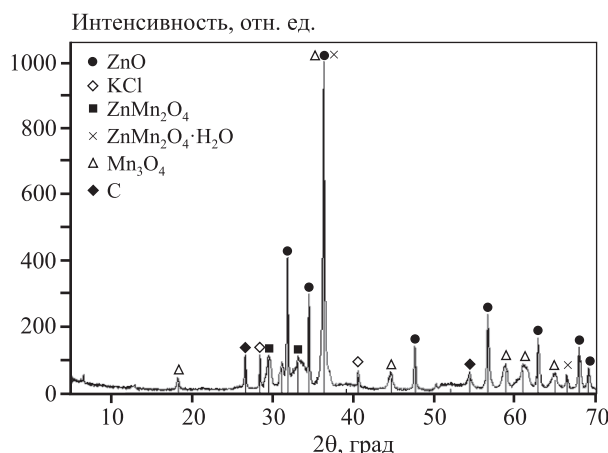


Рис. 1. Дифрактограмма материала (фракция $-2,5\text{ мм}$)

Fig. 1. XRD pattern of the material (particle size $<2.5\text{ mm}$)

нентам материала, содержание цинка составляло $22,9\%$, марганца — $25,5\%$, графита — 15% .

Промывка материала

перед выщелачиванием

Проведенные предварительные эксперименты показали, что после прямого щелочного выщелачивания материала в растворах присутствуют только ионы цинка, калия и хлора (помимо NaOH).

Отсутствие ионов других тяжелых металлов является преимуществом применения щелочных сред для последующего выделения цинка. Однако переход ионов калия и хлора в раствор выщелачивания нежелателен, так как накопление хлоридов в технологическом растворе может привести к разрушению анодов при электроэкстракции цинка, а также к снижению эффективности разделения пульпы ввиду увеличения плотности растворов.

По причине высокой водорастворимости KCl целесообразно его удаление из материала с помощью промывки в дистиллированной воде. Опыты по водной отмывке материала от хлора и последующему выщелачиванию отмытого материала показали, что при 3-ступенчатой промывке при плотности пульпы 200 г/дм^3 удается удалить большую часть хлора (см. таблицу). Концентрация ионов хлора в растворах после выщелачивания без промывки материала составляла $2,3\text{ г/дм}^3$, а после промывки — 37 мг/дм^3 . Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа: в промытом материале отсутствовали следы хлоридов (рис. 2).

Результаты анализа растворов после отмывки материала

Analysis results for solutions after material washing

Степень отмывки	Концентрация ионов хлора в растворе после промывки, мг/дм ³	Степень удаления хлорида калия, %
1	1598,0	90,4
2	129,4	7,3
3	40,1	2,3

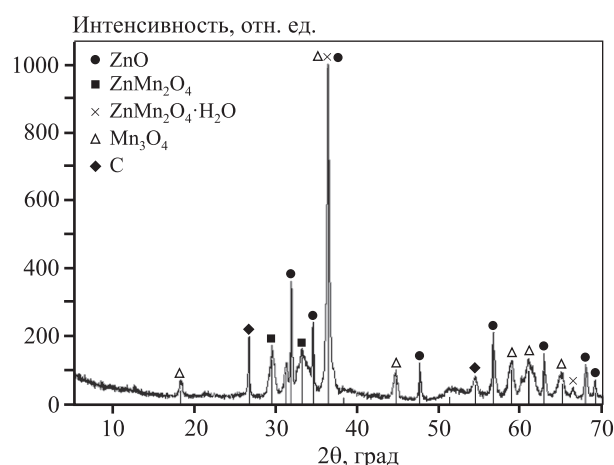


Рис. 2. Дифрактограмма отмытого материала (фракция –2,5 мм)

Fig. 2. XRD patterns of the washed material (particle size <2.5 mm)

Дальнейшие эксперименты по выщелачиванию материала проводили на отмытом от ионов хлора и калия материале.

Влияние концентрации NaOH на показатели выщелачивания цинка

Определяющее влияние на эффективность растворения соединений цинка оказывала концентрация NaOH. Как видно из рис. 3, повышение C_{NaOH} от 100 до 205 г/дм³ увеличивало извлечение цинка в 2,6 раза. Дальнейший рост C_{NaOH} уже не приводил к столь значительному увеличению извлечения цинка: повышение C_{NaOH} с 205 до 390 г/дм³ позволило повысить α_{Zn} лишь на 3,7 %. Полученные данные свидетельствуют об ограниченной растворимости ZnO в щелочных растворах при низких величинах C_{NaOH} (100 г/дм³). Аналогичную зависимость наблюдали в работах, посвященных переработке солевых [18] и щелочных [12, 23] батарей.

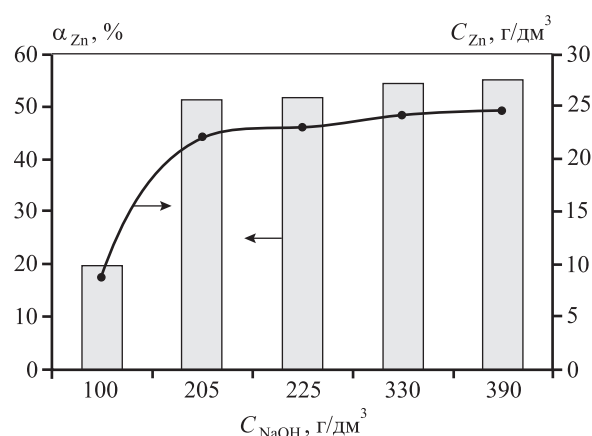


Рис. 3. Влияние концентрации NaOH на извлечение (α_{Zn}) и концентрацию цинка в пульпе (C_{Zn}) при щелочном выщелачивании материала ($\tau = 30$ мин, $t = 65$ °C)

Fig. 3. Effect of NaOH concentration on zinc extraction (α_{Zn}) and concentration in slurry (C_{Zn}) at the alkaline leaching of the material ($\tau = 30$ min, $t = 65$ °C)

Отдельными экспериментами на реактиве ZnO (Ч) нами было установлено, что при $t = 65$ °C максимальная концентрация цинка в растворе при исходной $C_{\text{NaOH}} = 215$ г/дм³ составляла 29,8 г/дм³ (равновесная $C_{\text{NaOH}} = 185$ г/дм³), а при исходной $C_{\text{NaOH}} = 330$ г/дм³ — соответственно 58,6 г/дм³ (равновесная $C_{\text{NaOH}} = 270$ г/дм³). Данные по растворимости ZnO в щелочных растворах находятся в соответствии с результатами, полученными в работе [28], где показано, что равновесная концентрация цинка составляла 28,09 и 54,2 г/дм³ при равновесных $C_{\text{NaOH}} = 184,9$ и 271,5 г/дм³ (ZnO — 3,0 %, Na₂O — 12,5 % и ZnO — 5,2 %, Na₂O — 16,5 %). Таким образом, показано, что в условиях экспериментов при начальных $C_{\text{NaOH}} = 205\div390$ г/дм³ концентрация предельной растворимости цинка не достигается.

На основании рентгенофазового анализа исходного материала можно судить, что низкое извлечение цинка связано с образованием трудно растворимых в щелочах соединений цинка и марганца: гетеролита и гидрогетеролита. Данные соединения растворимы только в средах на основе сильных кислот. Вероятнее всего, образование данных соединений происходит в процессе эксплуатации химических источников тока. В составе кека после выщелачивания обнаружены гетеролит, гидрогетеролит, графит и оксид марганца (рис. 4).

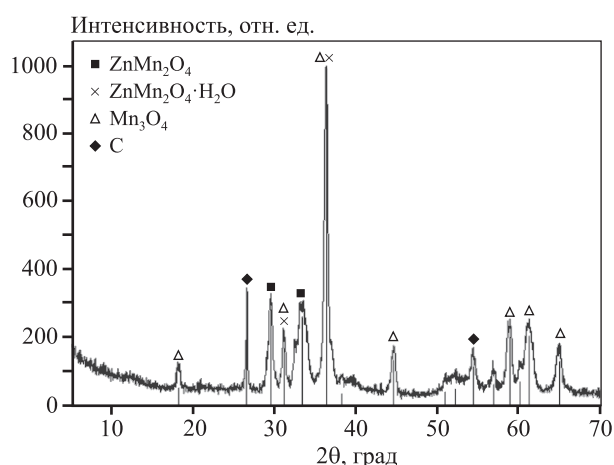
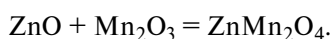
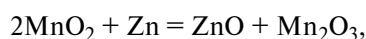
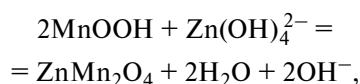


Рис. 4. Дифрактограмма кека после выщелачивания (фракция <2,5 мм)

Fig. 4. XRD pattern of leaching cake (particle size <2.5 mm)

Процесс формирования фазы гетеролита в процессе эксплуатации батарей можно описать следующими реакциями [29, 30]:



Влияние температуры на показатели выщелачивания цинка

Повышение температуры выщелачивания не оказало значительного влияния на извлечение цинка из материала (рис. 5): ее изменение от 30 до

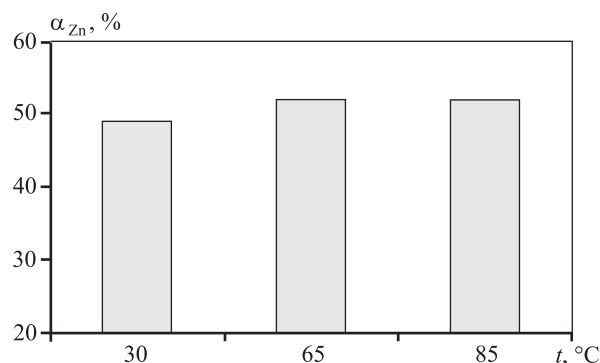


Рис. 5. Влияние температуры на извлечение цинка при щелочном выщелачивании материала (τ = 30 мин, C_{NaOH} = 225 г/дм³)

Fig. 5. Effect of temperature on zinc extraction at the alkaline leaching of the material (τ = 30 min, C_{NaOH} = 225 g/dm³)

85 °C позволило извлечь цинка лишь на 3 % больше. В первую очередь, это связано с тем, что цинк, в основной своей массе, находится в материале в виде оксида, который достаточно быстро растворяется в избытке щелочи, что подтверждается данными работы [23]. Повышение температуры лишь способствует снижению вязкости раствора и уменьшению диффузионных затруднений подвода и/или отвода реагентов.

Влияние исходной концентрации цинка в растворе на показатели выщелачивания

Следующая после выщелачивания материала стадия электроэкстракции цинка, как правило, осуществляется с неполным удалением цинка из раствора ввиду снижения выхода по току при уменьшении концентрации металла в растворе. Например, в работе [31] было показано увеличение расхода электроэнергии с 3,03 до 5,94 кВт·ч/кг, снижение выхода цинка по току с 94,63 до 45,56 % при уменьшении концентрации цинка с 35,82 до 11,49 г/дм³. Поэтому в растворах после электроэкстракции концентрация цинка может составлять 15–30 г/дм³. Данные растворы рационально возвращать на стадию выщелачивания.

Для прогнозирования извлечения цинка на этапе выщелачивания при использовании реальных технологических растворов, которые находятся в цикле выщелачивание—электролиз, были проведены эксперименты по накоплению ионов цинка. В первом цикле навески материала выщелачивали в растворах NaOH (330 и 390 г/дм³), полученные фильтраты направляли на повторное выщелачивание (2-й цикл) свежей порции материала, фильтраты второго цикла возвращали на выщелачивание новой порции материала (3-й цикл).

Как видно из рис. 6, извлечение цинка в первом цикле выщелачивания достигало 53,7 и 55,2 % при исходной концентрации NaOH 330 и 390 г/дм³ соответственно. В последующих циклах извлечение цинка снижалось, по сравнению с первым, что связано с уменьшением C_{NaOH} (300, 256 г/дм³ и 365, 334 г/дм³ во 2-м и 3-м циклах при исходной C_{NaOH} = 330 и 390 г/дм³ соответственно) и достижением концентраций предельной растворимости цинка. Несмотря на различия в концентрации NaOH в растворах, поступающих на второй цикл выщелачивания, извлечение цинка в обоих случаях было сопоставимым и составляло 49 %. Увеличение C_{NaOH} в исходном растворе с 330 до 390 г/дм³ способствовало повышению извлечения цинка

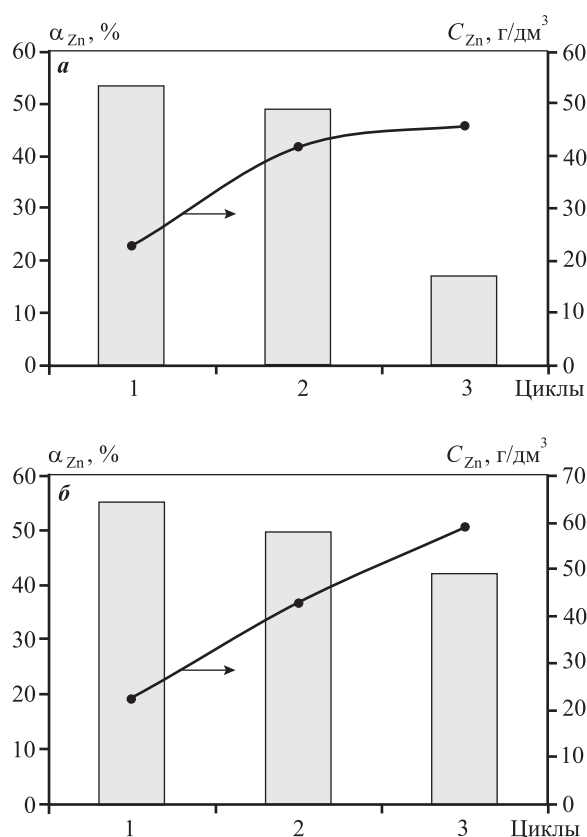


Рис. 6. Результаты 3 циклов выщелачивания материала ($t = 65^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин)

Исходная концентрация NaOH в 1-м цикле – 330 г/дм³ (а) и 390 г/дм³ (б)

Fig. 6. Results of 3 material leaching cycles ($t = 65^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ min)

Initial NaOH concentration in Cycle 1 – 330 g/dm³ (a) and 390 g/dm³ (b)

ка на 25 % в третьем цикле выщелачивания (см. рис. 6). В результате 3 циклов выщелачивания были получены растворы, содержащие 46 и 59 г/дм³ цинка, 250 и 300 г/дм³ NaOH при исходных значениях концентрации NaOH, равных 330 и 390 г/дм³ соответственно.

Переработка измельченных батарей может осуществляться двухстадийным противоточным выщелачиванием для повышения эффективности использования NaOH. В полученном при таком режиме растворе после выщелачивания C_{NaOH} будет находиться в оптимальном диапазоне для электроэкстракции цинка 250–300 г/дм³ [31, 32].

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о неполном извлечении цинка из измельченных

цинк-марганцевых химических источников тока, что связано с образованием гетеролита. Показано, что концентрация NaOH играет определяющую роль при выщелачивании, так как цинк имеет ограниченную растворимость в щелочных растворах.

Установлены оптимальные режимы выщелачивания исследуемого материала при $\tau = 30$ мин и плотности пульпы 200 г/дм³:

- температура 30°C ,
- концентрация NaOH – 390 г/дм³.

Была оценена возможность возврата раствора, содержащего 20–25 г/дм³ цинка, на выщелачивание материала для организации замкнутого цикла по щелочным растворам. Полученные данные свидетельствуют о возможности применения данного приема с некоторым снижением извлечения цинка, что может быть решено организацией двухстадийного противоточного выщелачивания. Растворы, полученные после 3 циклов выщелачивания, содержали 59 г/дм³ цинка и 300 г/дм³ NaOH. Данные растворы могут быть направлены на электроэкстракцию цинка, после которой отработанный электролит может возвращаться на этап выщелачивания.

Исследование выполнено в рамках госзадания РФ по гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

Acknowledgments. *This research was funded by the government task of the Russian Federation, Grant № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).*

Литература/References

1. Чем опасны батарейки. URL: <http://cgon.rospotrebnadzor.ru/content/62/1040/> (дата обращения: 15.10.2021).
What are the dangers of batteries? URL: <http://cgon.rospotrebnadzor.ru/content/62/1040> (accessed: 15.10.2021) (In Russ.).
2. Sadeghi Maryam S., Jesus J., Soares Helena M.V.M. A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. *Waste Manag.* 2020. Vol. 113. P. 342–350. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.05.049.
3. Работа правительства. URL: <http://government.ru/rugovclassifier/848/main/> (дата обращения: 15.10.2021).
Government work. URL: <http://government.ru/rugovclassifier/848/main/> (accessed: 15.10.2021) (In Russ.).

4. De Souza Martha C.C., Correa de Oliveira D., Tenorio J.A. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *J. Power Sources*. 2001. Vol. 103. No. 1. P. 120—126. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00850-3.
5. De Souza Martha C.C., Tenorio J.A. Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *J. Power Sources*. 2004. Vol. 136. No. 1. P. 191—196. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.019.
6. Ranjit K.B., Aneek K.K., Sree L.K. Recovery of manganese and zinc from spent Zn—C cell powder: Experimental design of leaching by sulfuric acid solution containing glucose. *Waste Manag.* 2016. Vol. 51. No. 5. P. 174—181. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.11.002.
7. Grudinsky P.I., Zinoveev D.V., Dyubanov V.G., Kozlov P.A. State of the art and prospect for recycling of waelz slag from electric arc furnace dust processing. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019. Vol. 10. No. 5. P. 1220—1226. DOI: 10.1134/S2075113319050071.
8. Belardi G., Medici F., Piga L. Influence of gaseous atmosphere during a thermal process for recovery of manganese and zinc from spent batteries. *J. Power Sources*. 2014. Vol. 248. P. 1290—1298. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.064.
9. Burri R., Weber A. The wimmis project. Proceedings of battery recycling. *J. Power Sources*. 1995. Vol. 57. No. 1/2. P. 31—35. DOI: 10.1016/0378-7753(95)02235-X.
10. Sobianowska-Turek A., Szczepaniak W., Maciejewski P., Gawlik-Kobylińska M. Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn—MnO₂ and Zn—C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid. *J. Power Sources*. 2016. Vol. 325. P. 220—228. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.042.
11. Rącz R., Ilea P. Electrolytic recovery of Mn₃O₄ and Zn from sulphuric acid leach liquors of spent zinc—carbon—MnO₂ battery powder. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 139. P. 116—123. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.08.006.
12. Sadeghi Maryam S., Vanpeteghem Guillaume, Neto Isabel F.F., Soares Helena M.V.M. Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. *Waste Manag.* 2017. Vol. 60. P. 696—705. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.12.002.
13. Senanayake G., Avraamides J., Clegg R. Sulfur dioxide leaching of spent zinc—carbon-battery scrap. *J. Power Sources*. 2006. Vol. 159. No. 2. P. 1488—1493. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.081.
14. Cruz-Díaz M.R., Arauz-Torres Y., Caballero F., Lapidus G.T., González I. Recovery of MnO₂ from a spent alkaline battery leach solution via ozone treatment. *J. Power Sources*. 2015. Vol. 274. P. 839—845. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.121.
15. Petranikova M., Ebin B., Mikhailova S., Steenari B-M., Ekberg C. Investigation of the effects of thermal treatment on the leachability of Zn and Mn from discarded alkaline and Zn—C batteries. *J. Cleaner Product.* Vol. 170. P. 1195—1205. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.238.
16. Andak B., Özduğan E., Tükdü S., Bulutcu A.N. Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. Vol. 7. No. 5. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103372.
17. Demirkıran N., Şenel M. Dissolution kinetics of metallic zinc obtained from spent zinc-carbon batteries in nitric acid solutions. *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 2021. Vol. 40. No. 3. P. 10. DOI: 10.1002/ep.13553.
18. Shin S.M., Senanayake G., Sohn J.S., Kang J.G., Yang D.H., Kim T.H. Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*. Vol. 96. No. 4. P. 349—353. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.12.010.
19. Senanayake G., Shin S-M., Senaputra A., Winn A., Pugaev D., Avraamides J., Sohn J.-S., Kim D.-J. Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 105. No. 1. P. 36—41. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.07.004.
20. Nogueira C.A., Margarido F. Selective process of zinc extraction from spent Zn—MnO₂ batteries by ammonium chloride leaching. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 157. P. 13—21. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.07.004.
21. Buzatu T., Popescu G., Birloaga I., Simona S.A. Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. *Waste Manag.* 2013. Vol. 33. No. 3. P. 699—705. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.10.005.
22. Baba A.A., Adekola A.F., Bale R.B. Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc—carbon batteries. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 171. No. 1. P. 838—844. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.068.
23. Demirkıran N., Özdemir G.D.T. A kinetic model for dissolution of zinc oxide powder obtained from waste alkaline batteries in sodium hydroxide solutions. *Metall. Mater. Trans. B*. 2019. Vol. 50. No. 1. P. 491—501. DOI: 10.1007/s11663-018-1469-3.
24. Shin S.M., Kang J.G., Yang D.H., Sohn J.S. Development of metal recovery process from alkaline manganese batteries in sulfuric acid solutions. *Mater. Trans. Japan Inst. Met.* 2007. Vol. 48. No. 2. P. 244—248. DOI: 10.2320/mater-trans.48.244.

25. Gęga J., Walkowiak W. Leaching of zinc and manganese from used up zinc-carbon batteries using aqueous sulfuric acid solutions. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2011. Vol. 46. P. 155–162.
26. Shin S.M., Kang J.G., Yang D.H., Sohn J.S., Kim T.H. Selective leaching of zinc from spent zinc-carbon battery with ammoniacal ammonium carbonate. *Mater. Trans. Jap. Inst. Met.* 2008. Vol. 49. No. 9. P. 2124–2128. DOI: 10.2320/matertrans.MRA2008164.
27. Shalchian H., Rafsanjani-Abbasi A., Vahdati-Khaki J., Babakhani A. Selective acidic leaching of spent zinc-carbon batteries followed by zinc electrowinning. *Metall. Mater. Trans. B.* 2015. Vol. 46. No. 1. P. 38–47. DOI: 10.1007/s11663-014-0216-7.
28. Chen A., Xu D., Chen X., Zhang W., Liu X. Measurements of zinc oxide solubility in sodium hydroxide solution from 25 to 100 °C. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2012. Vol. 22. No. 6. P. 1513–1516. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61349-6.
29. Gallaway J.W., Menard M., Hertzberg B., Zhong Z., Croft M., Sviridov L.A., Turney D.E., Banerjee S., Steingart D.A., Erdonmez C.K. Hetaerolite profiles in alkaline batteries measured by high energy EDXRD. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 162. No. 1. P. 162–168. DOI: 10.1149/2.0811501JES.
30. Farzana R., Rajarao R., Hassan K., Behera P.R., Sahajwala V. Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery. *J. Cleaner Product.* 2018. Vol. 196. P. 478–488. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.055.
31. Мамяченков С.В., Якорнов С.А., Анисимова О.С., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Исследование влияния технологических параметров на эффективность электролиза цинка из щелочных растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2018. No 6. С. 12–19. DOI: 10.17073/0021-3438-2018-6-12-19.
Mamyachenkov S.V., Yakornov S.A., Anisimova O.S., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Research into the influence of process parameters on the efficiency of zinc electrolysis from alkaline solutions. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 1. P. 1–7. DOI: 10.3103/S1067821219010097.
32. Youcai Z., Chenglong Z. Electrowinning of zinc and lead from alkaline solutions. In: *Pollution control and resource reuse for alkaline hydrometallurgy of amphoteric metal hazardous wastes: Handbook of environmental engineering.* Cham: Springer, 2017. P. 171–262.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ИЗ ЕГО ОКСИДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

© 2022 г. А.А. Филатов^{1,2}, А.Ю. Николаев^{1,2}, А.В. Суздальцев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 15.02.22 г., доработана 21.03.22 г., подписана в печать 23.03.22 г.

Аннотация: Существующие способы получения циркония — одного из широко востребованных материалов — являются много-стадийными и энергозатратными. В работе предложен способ извлечения циркония из его оксида при электролизе легкоплавкого оксидно-фторидного расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с температурой 750 °С. Для этого вольт-амперными методами определены потенциалы электровосстановления ионов циркония и алюминия на стеклоглеродном электроде из исследуемого расплава с добавкой ZrO_2 . Показано, что электровосстановление ионов алюминия в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при потенциале отрицательнее –0,05 В относительно алюминиевого электрода с формированием катодного пика в области потенциалов от –0,18 до –0,2 В. При добавлении в расплав 1 мас.% ZrO_2 рост катодного тока на вольтамперограмме начинается отрицательнее 0 В, а катодный пик формируется при потенциале около –0,1 В. Аналогичные результаты были зафиксированы при изучении катодного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой ZrO_2 и без нее при помощи квадратно-волновой вольтамперометрии. Сделано предположение, что за счет меньшей энергии связей цирконийсодержащие электроактивные ионы разряжаются при потенциале на 0,05–0,08 В положительнее потенциала разряда алюминийсодержащих ионов. При потенциале графитового катода –0,1 и –0,3 В относительно алюминиевого электрода проведен электролиз расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, а элементный и фазовый составы полученных осадков определены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. При потенциале –0,1 В был получен осадок, на 98,5–99,5 мас.% состоящий из циркония. Это указывает на достоверную возможность селективного извлечения циркония предложенным способом.

Ключевые слова: цирконий, оксид циркония, расплав KF-AlF_3 , электролиз, электроосаждение, извлечение.

Филатов А.А. — мл. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20), инженер науч. лаборатории электрохимических устройств и материалов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: fill.romantic@yandex.ru.

Николаев А.Ю. — канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН, мл. науч. сотр. науч. лаборатории электрохимических устройств и материалов УрФУ. E-mail: nau_81@mail.ru.

Суздальцев А.В. — канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН, зав. науч. лабораторией электрохимических устройств и материалов УрФУ. E-mail: suzdaltsev_av@ihte.uran.ru.

Зайков Ю.П. — докт. хим. наук, проф., науч. рук-ль ИВТЭ УрО РАН, зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ. E-mail: zaikov@ihte.uran.ru.

Для цитирования: Филатов А.А., Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Извлечение циркония из его оксида при электролизе расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 13–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-13-20.

Extraction of zirconium from its oxide during the electrolysis of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melts

A.A. Filatov^{1,2}, A.Yu. Nikolaev^{1,2}, A.V. Suzdaltsev^{1,2}, Yu.P. Zaikov^{1,2}

¹ Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTe UB RAS), Ekaterinburg, Russia

² Ural Federal University n.a. the first president B.N. Eltsin (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 15.02.2022, revised 21.03.2022, accepted for publication 23.03.2022

Abstract: Zirconium is one of the most commonly used materials, while the existing methods of its production are multi-stage and energy-intensive. The paper proposes a method for extracting zirconium from its oxide by $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ low-temperature oxide-flu-

oxide melt electrolysis with a temperature of 750 °C. For this purpose, voltammetric methods were used to determine potentials of the electrochemical reduction of zirconium and aluminum ions on a glassy carbon electrode. It was shown that the electrochemical reduction of aluminum ions in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt occurs at a more negative potential than -0.05 V relative to the aluminum electrode with the cathode peak formation in the potential range from -0.18 to -0.2 V. With the addition of 1 wt.% of ZrO_2 , cathode current growth on the voltammogram begins at a more negative potential than 0 V, and the cathode peak is formed at a potential of about -0.1 V. Similar results were observed in the study of the cathode process in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt with and without ZrO_2 added by means of square wave voltammetry. It was suggested that zirconium-containing electroactive ions are discharged at a potential that is $0.05\text{--}0.08$ V more positive than the discharge potential of aluminum-containing ions due to the lower bond energy. At a graphite cathode potential of -0.1 and -0.3 V relative to the aluminum electrode, the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melt electrolysis was carried out, and the elemental and phase composition of deposits obtained was determined by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive microanalysis. It was shown that the $98.5\text{--}99.5$ wt.% zirconium deposit was obtained at a potential of -0.1 V. This indicates a reliable possibility of selective zirconium extraction using the proposed method.

Keywords: zirconium, zirconium oxide, KF-AlF_3 melt, electrolysis, electrodeposition, extraction.

Filatov A.A. — junior researcher of the Laboratory of electrode processes of Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS) (620137, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya str., 20), engineer of the Laboratory of electrochemical devices and materials of Ural Federal University n.a. the first president B.N. Eltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: fill.romantic@yandex.ru.

Nikolaev A.Yu. — Cand. Sci. (Chem.), junior researcher of the Laboratory of electrode processes of IHTE UB RAS, junior researcher of the Laboratory of electrochemical devices and materials of UrFU. E-mail: nau_81@mail.ru.

Suzdaltsev A.V. — Cand. Sci. (Chem.), leading researcher of the Laboratory of electrode processes of IHTE UB RAS, head of the Laboratory of electrochemical devices and materials of UrFU. E-mail: suzdaltsev_av@ihite.uran.ru.

Zaikov Yu.P. — Dr. Sci. (Chem.), prof., sci. head of IHTE UB RAS, head of the Department of electrochemical production technology of UrFU. E-mail: zaikov@ihite.uran.ru.

For citation: Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Extraction of zirconium from its oxide during the electrolysis of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melts. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 13–20 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-13-20.

Введение

Металлический цирконий и цирконийсодержащие лигатуры широко применяются в металлургии для получения сплавов, в ядерной энергетике — для изготовления тепловыделяющих сборок и других конструкций ядерных реакторов, в пиротехнике и энергетике — в виде сверхпроводящего сплава Nb-Zr , в медицине — в качестве биоинертного материала, а также как конструкционный материал [1–3].

В промышленности исходным сырьем для производства циркония являются концентраты с $60\text{--}65$ мас.% ZrO_2 , которые в присутствии углерода хлорируют до ZrCl_4 при $t = 900\text{--}1000$ °C. Последний восстанавливают металлическим магнием до циркония в виде губки чистотой $98\text{--}99$ мас.% [4, 5]. Более эффективными представляются методы получения циркония путем электроэкстракции или электрорафинирования в расплавленных галогенидных солях [5–11]. Так, в промышленности реализован электролитический способ получения циркония чистотой $99,8\text{--}99,9$ мас.%, включающий электролиз хлоридно-фторидного расплава с добавкой K_2ZrF_6 при температуре от 670 до 780 °C и катодном вы-

ходе по току до 80 % [5]. Оба варианта получения циркония подразумевают ряд предварительных трудоемких операций по переводу циркония из ZrO_2 в соль (ZrCl_4 или K_2ZrF_6) и использование контролируемой атмосферы, что сказывается на высокой стоимости циркония.

Наименее затратными представляются способы получения циркония из ZrO_2 в одну стадию, однако все предлагаемые варианты относительно сложны и неэффективны. В работах [12, 13] предложено получать цирконий путем «электродеокисления» ZrO_2 при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{—CaO}$ при температуре 900 °C. При электролизе предварительно спрессованные таблетки ZrO_2 , размещенные в прикатодном пространстве, подвергаются восстановлению до металлического циркония. На графитовом аноде при этом выделяются CO и CO_2 . В результате электролиза продукт восстановления представлен смесью, на $90\text{--}95$ % состоящей из металлического циркония с включениями в порах ZrO_2 , CaZrO_3 и $\text{CaCl}_2\text{—CaO}$. Недостатками такого метода являются использование гигроскопичного CaCl_2 , ведение электролиза и всех вспомогательных операций в атмосфере инертного газа, необ-

ходимость последующего отделения циркония от ZrO_2 и $CaZrO_3$, а также низкая производительность, поскольку процесс восстановления оксида будет лимитироваться встречными потоками в твердом оксиде: электронами от катода к ионам металла в ZrO_2 и ионами кислорода из восстанавливаемого оксида в расплав [12, 13]. Аналогичные затруднения будут возникать в случае, когда ZrO_2 при электролизе расплава $CaCl_2$ — CaO будет восстанавливаться выделяющимся на катоде кальцием или его субионами [14, 15].

Ряд из этих недостатков исключает способ получения циркония, включающий электролиз расплава $NaCl$ — KCl — K_2ZrF_6 с использованием графитового катода и композитного оксикарбидного или оксикарбонитридного анода (ZrC_xO_y или $ZrC_xO_yN_z$) при $t = 750\div 800$ °C [16, 17]. При электролизе анод ZrC_xO_y электрохимически окисляется с образованием CO и ионов циркония в расплаве, которые восстанавливаются до циркония на катоде. Несмотря на возможность ведения электролиза в открытой атмосфере, необходим ряд сложных операций по изготовлению композитного анода, а производительность метода представляется низкой, поскольку будет лимитироваться твердофазной диффузией циркония в теле анода.

Для извлечения циркония из его оксида в виде лигатуры Al — Zr были предложены варианты, включающие электролиз криолит-глиноземного расплава с добавками ZrO_2 при $t = 960\div 1000$ °C [18—20]. Несмотря на возможность организации таких способов на действующем электролизере для производства алюминия, эти работы пока не получили продолжение. Понижение температуры электролиза позволяет более тщательно изучить закономерности извлечения циркония и использовать более широкий спектр конструкционных и электродных материалов [21—24]. Ранее нами была показана возможность практически полного извлечения циркония из его оксида в лигатуру Al — Zr в ходе электролиза легкоплавких расплавов KF — AlF_3 и KF — NaF — AlF_3 с добавками Al_2O_3 и ZrO_2 при температуре от 750 до 800 °C [25]. В отличие от вышеперечисленных вариантов, этот способ осуществляется на воздухе в одну стадию и позволяет организовать непрерывное производство лигатуры Al — Zr .

В настоящей работе изучена возможность селективного извлечения циркония из его оксида при электролизе расплава KF — AlF_3 — Al_2O_3 — ZrO_2 с температурой 750 °C.

Эксперимент

Электрохимические измерения

Для установления возможности селективного электроосаждения циркония из расплава KF — AlF_3 — Al_2O_3 — ZrO_2 с температурой 750 °C методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии предварительно были изучены закономерности катодного процесса. Расплавы для электрохимических измерений и электролиза готовили из индивидуальных фторидов и оксидов по ранее описанной методике [25].

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха при $t = 750$ °C. Контейнер для расплава, изготовленный из плотного графита (МПГ-8), одновременно служил вспомогательным электродом. В качестве рабочего электрода использовали полупогруженные стержни из стеклоуглерода (СУ-2000) диаметром 2 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно алюминиевого электрода [26]. Вольт-амперные зависимости получали при помощи потенциостата/гальваностата AutoLab 320N с ПО NOVA 1.11 (Metrohm, Нидерланды). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи применяли процедуру «I-Interrupt». Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной (± 2 °C) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электролиз

Электролиз расплавов KF — AlF_3 — Al_2O_3 — ZrO_2 проводили в потенциостатическом режиме при температуре 750 °C, при этом в качестве анода и катода использовали стержни из спектрально-чистого углерода, а потенциал катода устанавливали относительно алюминиевого электрода [26]. Содержание оксидов в расплаве задавали в соответствии с данными о растворимости ZrO_2 в исследуемых расплавах, которая не превышает 1,3 мас.% [27]. Относительно низкая растворимость ZrO_2 , тем не менее, позволяет осуществлять гальваностатический электролиз расплава KF — AlF_3 — Al_2O_3 — ZrO_2 при $t = 750\div 800$ °C и относительно высокой катодной плотности тока (0,4—0,7 А/см²) [25].

Анализ катодного осадка

По окончании электролиза катод с осадком извлекали из расплавленного электролита, а элект-

ролит сливали в изложницу. После охлаждения катода часть катодного осадка механически отделяли от катода с целью определения его фазового состава рентгенофазовым анализом, а из остальной части катода изготавливали шлиф поперечного среза осадка для анализа его элементного состава методом сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноструктурного анализа. Анализы выполняли с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) и сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX (Phenom-World, Нидерланды) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа.

Результаты и их обсуждение

Термодинамическая оценка

При электролизе расплава $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2$ будут протекать суммарные реакции электролитического разложения Al_2O_3 и ZrO_2 , приведенные в табл. 1. Там же даны термодинамические значения напряжений разложения оксидов в диапазоне температур от 700 до 800 °С, анализ которых позволяет сделать вывод, что с точки зрения термодинамической вероятности произвести селективное электроосаждение циркония невозможно, однако расчеты не учитывают кинетику реакций, так же как и возможное изменение состава электроактивных ионов.

Вольт-амперные измерения

На рис. 1 приведены вольт-амперные зависимости, полученные в расплаве $\text{KF}—\text{AlF}_3—0,5\text{мас.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750 °С с добавкой 1 мас. % ZrO_2 и без нее. Для расплава $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$ на циклической вольтамперограмме отмечаются резкий рост катодного тока при потенциале отрицательнее –0,05 В относительно потенциала алюминиевого электрода и формирование катодного пика Al при потенциале около –0,16 В. При добавлении ZrO_2 в расплав $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограммы появляется

дополнительный пик Zr при потенциале около –0,1 В, а катодные токи в целом становятся выше при дальнейшем смещении потенциала катода в отрицательную область. При равной термодинамической вероятности электролитического разложения Al_2O_3 и ZrO_2 в исследуемой системе, электровосстановление циркония при более положительном потенциале можно объяснить меньшей стойкостью цирконийсодержащих электроактивных анионов в сравнении с алюминийсодержащими [29] и большим химическим сродством циркония с углеродом.

Аналогичный эффект можно наблюдать из вольт-амперных зависимостей, полученных методом квадратно-волновой вольтамперометрии. На поляризационной зависимости, полученной в расплаве $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$, видны перегиб и пик при потенциалах около –0,18 и –0,33 В, соответствующие электровосстановлению алюминия из разных электроактивных ионов [30]. Добавление в расплав 1 мас. % ZrO_2 приводит к общему смещению катодных токов электровосстановления ионов циркония и алюминия в область положительных значений, а на вольт-амперной зависимости формируется пик при потенциале около –0,15 В, который может быть связан как с индивидуальным электровосстановлением ионов циркония до металлического циркония, так и с совместным электровосстановлением ионов циркония и алюминия до интерметаллидного соединения Al_xZr [31].

Электролиз

Для уточнения вышеизложенных предположений был проведен потенциостатический электролиз расплава $\text{KF}—\text{AlF}_3—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2$ при потенциалах графитового катода –0,1 и –0,3 В относительно алюминиевого электрода, соответствующих пикам Zr и Al на вольтамперограммах. Электролиз в обоих случаях длился 120 мин, при этом катодная плотность тока снизилась с 0,3–0,2 до 0,04–0,05 А/см² по причине уменьшения концентрации электроактивных ионов в расплаве.

Таблица 1. Термодинамические значения напряжений разложения оксидов [28]

Table 1. Thermodynamic values of oxide decomposition voltages [28]

Реакция	E, В		
	700 °С	750 °С	800 °С
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = 2\text{Al} + \text{CO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ (1)	1,341	1,304	1,268
$\text{ZrO}_2 + \frac{3}{2}\text{C} = \text{Zr} + \text{CO}_{(\text{r})} + \frac{1}{2}\text{CO}_{2(\text{r})}$ (2)	1,344	1,309	1,273

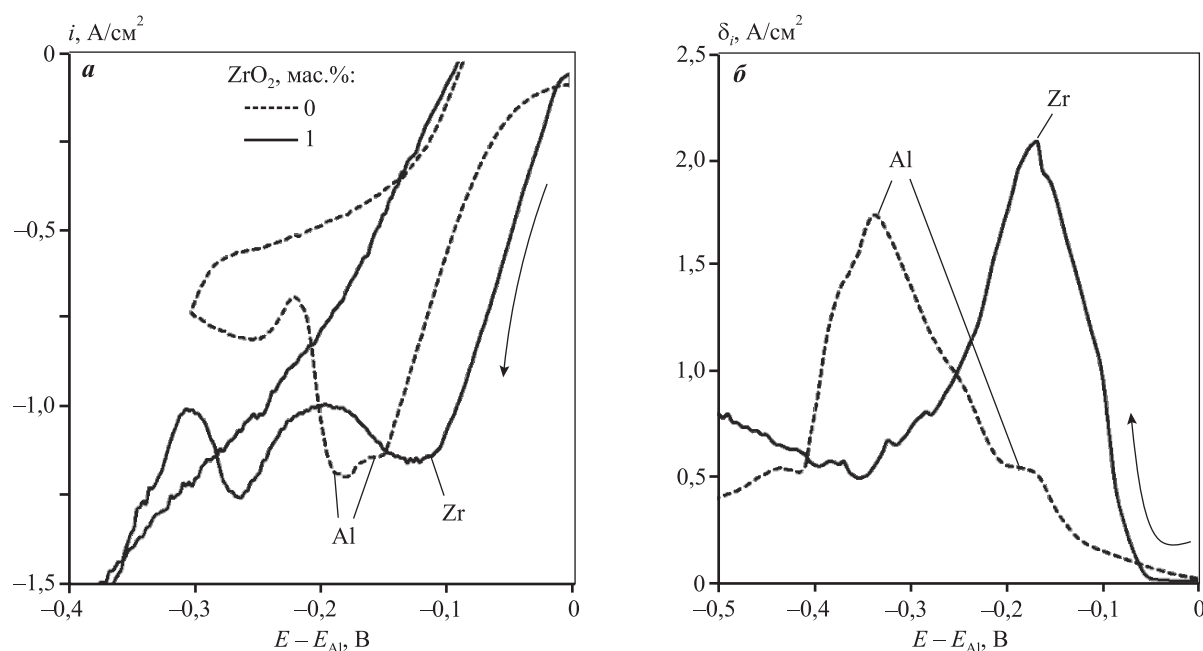


Рис. 1. Вольт-амперные зависимости, полученные методами циклической вольтамперометрии (*а*) и квадратно-волновой вольтамперометрии (*б*) на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-0,5\text{мас.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1,3$) при $t = 750^\circ\text{C}$ с добавкой 1 мас. % ZrO_2 (сплошная линия) и без нее (штриховая)

Скорость развертки потенциала — 0,1 В/с

Fig. 1. Volt-ampere dependences obtained by cyclic voltammetry (*a*) and square wave voltammetry (*b*) on glassy carbon in $\text{KF}-\text{AlF}_3-0.5\text{wt.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ melt ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) at $t = 750^\circ\text{C}$ with 1 wt. % ZrO_2 (solid line) added and without it (dashed line)
Potential scan velocity — 0.1 V/s

В результате электролиза были получены хорошо сцепленные с графитовой подложкой осадки, представленные смесью электролита с продуктами электролиза. Согласно рентгенофазовому анализу, оба катодных осадка содержали компоненты электролита — KAlF_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , при этом в осадке, полученном при потенциале $-0,3$ В, были обнаружены также алюминий и соединения Al_3Zr и AlZr_3 , что указывает на совместный разряд ионов циркония и алюминия. В свою очередь, фазовый состав осадка, полученного при потенциале $-0,1$ В, помимо компонентов электролита был представлен цирконием. Следовательно, в этих условиях преимущественно протекал разряд ионов циркония.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают микрофотографии полученных осадков (рис. 2) и данные элементного микроанализа (табл. 2), согласно которым катодный осадок, полученный при $-0,3$ В, представлен преимущественно алюминием и цирконием, а осадок, полученный при $-0,1$ В, на 98,5—99,5 % состоит из циркония с включениями кислорода и алюминия.

Таким образом, результаты электрохимических измерений и электролиза подтверждают возможность селективного электроосаждения циркония при электролизе расплавов $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$. Однако следует отметить, что после электролиза потребуются дополнительное отделение циркония от следов электролита, которое может быть достигнуто путем высокотемпературной вакуумной дистилляции солей [32], в ходе плавления циркония или отмывки солей в кислых водных растворах [1, 33].

Заключение

Предложен новый способ извлечения циркония из его оксида при электролизе оксидно-фторидного расплава на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии изучен катодный процесс на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавкой 1 мас. % ZrO_2 и без нее при температуре 750°C . Показано, что при потенциале отрицательнее $-0,05$ В относительно алюминиевого

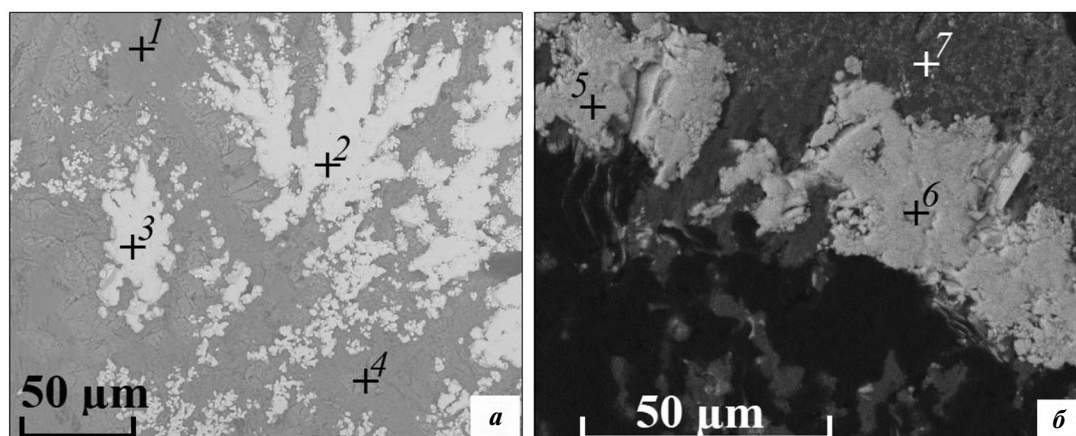


Рис. 2. Микрофотографии поперечного среза графитовых катодов после электролиза расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ при потенциалах катода $-0,1$ В (а) и $-0,3$ В (б)

Fig. 2. Cross section micrographs of graphite cathodes after $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ melt electrolysis at -0.1 V (a) and -0.3 V cathode potentials (b)

Таблица 2. Содержание элементов в точках поверхности катодных осадков, полученных при электролизе расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$

Table 2. Content of elements at surface points of cathode deposits obtained during $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ melt electrolysis

Спектр (см. рис. 2)	Содержание, мас.%					
	Zr	Al	K	F	O	Другие
1	—	13,39	47,98	36,62	1,86	0,15
2	99,49	0,37	—	—	—	0,14
3	98,58	0,54	—	—	0,78	0,10
4	—	13,49	48,02	37,11	1,16	0,12
5	73,09	25,38	—	—	1,53	—
6	74,34	24,65	0,10	—	0,91	—
7	7,23	17,61	31,90	43,26	—	—

электрода в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ начинается электровосстановление ионов алюминия с формированием пика на катодной ветви вольтамперограммы в области потенциалов от $-0,18$ до $-0,2$ В. При добавлении в расплав 1 мас.% ZrO_2 катодный процесс начинается отрицательнее 0 В, а катодный пик формируется при потенциале около $-0,1$ В. Сделано предположение, что за счет меньшей энергии связей цирконийсодержащие электроактивные ионы разряжаются при потенциале на $0,05-0,08$ В положительнее потенциала разряда алюминийсодержащих ионов.

Проведен электролиз расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ в потенциостатическом режиме при температуре 750 °С и потенциалах графитового катода $-0,1$ и $-0,3$ В относительно алюминиевого

электрода. По данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом, при потенциале $-0,3$ В на катоде помимо компонентов электролита присутствовали соединения Al_3Zr и AlZr_3 , в то время как при потенциале $-0,1$ В осадок на $98,5-99,5$ % состоял из циркония.

Результаты указывают на принципиальную возможность одностадийного получения циркония при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Анализ фазового и элементного анализа катодных осадков выполняли на оборудовании ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург).

Acknowledgments. Phase and elemental composition of cathode deposit was analyzed at the «Material Composition» common use center of the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg).

Литература/References

1. Ядерное горючее и реакторные металлы. Под ред. акад. А.А. Бочвара и др. М.: Атомиздат, 1959. Nuclear fuel and reactor metals. Ed. A.A. Bochvar. Moscow: Atomizdat, 1959 (In Russ.).
2. Mansurov Yu.N., Rakhmonov J.U., Aksyonov A.A. Modified aluminum alloys of Al—Zr system for power transmission lines of Uzbekistan. *Non-Ferr. Met.* 2020. No. 2. P. 51—55. DOI: 10.17580/nfm.2020.02.06.
3. Белов Н.А., Достоева А.М., Шуркин П.К., Короткова Н.О., Яковлев А.А. Влияние отжига на электро-сопротивление и твердость горячекатаных листов алюминиевых сплавов, содержащих до 0,5 % Zr. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2016. No. 3. С. 48—55. Belov N.A., Dostaeva A.M., Shurkin P.K., Korotkova N.O., Yakovlev A.A. Impact of annealing on electrical resistivity and hardness of hot-rolled alloyed aluminum sheets with Zr content up to 0,5 wt.%. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. P. 429—435. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-3-48-55.
4. Колобов Г.А., Панов В.С., Ракова Н.Н. Технологии вторичных тугоплавких редких металлов (обзор). *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2014. No. 1. С. 41—48. Kolobov G.A., Panov V.S., Rakova N.N. Processes of secondary refractory rare metals (review). *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. P. 141—147. DOI: 10.17073/0021-3438-2014-1-41-48.
5. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. Способы получения лигатуры Al—Zr (обзор). *Тр. ВИИМ.* 2015. No. 11. С. 2—11. Ogorodov D.V., Popov D.A., Trapeznikov A.V. Methods of obtaining Al—Zr ligature (review). *Trudy VIAM.* 2015. No. 11. P. 2—11 (In Russ.). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2.
6. Polyakova L.P., Stangrit P.T. Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride-fluoride melts of zirconium. *Electrochim. Acta.* 1982. Vol. 27. P. 1641—1645. DOI: 10.1016/0013-4686(82)80092-3.
7. Girginov A., Tzvetkoff T.Z., Bojinov M. Electrodeposition of refractory metals (Ti, Zr, Nb, Ta) from molten salt electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25. P. 993—1003. DOI: 10.1007/BF00241947.
8. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. III. Zirconium. *J. Electrochem. Soc.* 1966. Vol. 113 (1). P. 60—66. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2423865>.
9. Xu L., Xiao Y., Xu Q., Song Q., Yang Y. Electrochemistry of zirconium in molten chlorides. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12 (7). P. 6393—6403. DOI: 10.20964/2017.07.51.
10. Xiang M., Zhang Y., Jiang F., Hong M., Liu Z., Leng J. Progress in electrodeposition of zirconium coating from molten salts. *Chin. J. Rare Met.* 2016. Vol. 40 (6). P. 620—625. DOI: 10.13373/j.cnki.cjrm.2016.06.016.
11. Xu L., Xiao Y., Van Sandwijk A., Xu Q., Yang Y. Production of nuclear grade zirconium: A review. *J. Nuclear Mater.* 2015. Vol. 466. P. 21—28. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.010.
12. Mohandas K.S., Fray D.J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Met. Mat. Trans. B.* 2009. Vol. 40. P. 685—699. DOI: 10.1007/s11663-009-9263-x.
13. Peng J., Li G., Chen H., Wang D., Jin X., Chen G.Z. Cyclic voltammetry of ZrO₂ powder in the metallic cavity electrode in molten CaCl₂. *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157 (1). P. F1—F9. DOI: 10.1149/1.3244568.
14. Шуруп Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П., Ковров В.А., Суздальцев А.В. О механизме восстановления оксидов в расплавах хлорида кальция. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 2. С. 14—19. Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Kovrov V.A., Suzdaltsev A.V. Reduction mechanism of oxides in calcium chloride melts. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. P. 267—271. DOI: 10.3103/S1067821215030207.
15. Heck S.C., De Oliveira M.F., Radovanovic E. Ti production from natural rutile sand by the FFC process: Experimental and mathematical modelling study. *J. Electroanal. Chem.* 2022. Vol. 905. P. 115996. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115996.
16. Li Sh., Che Yu., Song J., Shu Y., He J., Xu B., Yang B. Preparation of zirconium metal through electrolysis of zirconium oxycarbonitride anode. *Sep. Purif. Tech.* 2021. Vol. 274. P. 118803. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118803.
17. Li Sh., Che Yu., Shu Y., He J., Song J., Yang B. Review—Preparation of zirconium metal by electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168. P. 062508. DOI: 10.1149/1945-7111/ac0996.
18. Bao M., Wang Z.-W., Gao B.-L., Shi Z.-N., Hu X.-W., Yu J.-Y. Electrical conductivity of NaF—AlF₃—CaF₂—Al₂O₃—ZrO₂ molten salts. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2013. Vol. 23. P. 3788—3792. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62930-1
19. Нерубашенко В.В., Волейник В.В., Крымов А.П., Галочка В.П., Напалков В.И. Получение лигатуры алюминий—цирконий в электролизных ваннах. *Цветные металлы.* 1978. No. 3. С. 36—38.

- Nerubashchenko V.V., Voleinik V.V., Krymov A.P., Galochka V.P., Napalkov V.I.* Obtaining of aluminium—zirconium ligature in electrolysis baths. *Tsvetnye metally*. 1978. No. 3. P. 36—38 (In Russ.).
20. *Li M., Li Y., Wang Zh.* Electrochemical reduction of zirconium oxide and co-deposition of Al—Zr alloy from cryolite molten salt. *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166 (2). P. D65—D68. DOI: 10.1149/2.1291902jes.
 21. *Gorlanov E.S., Bazhin V.Yu., Fedorov S.N.* Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum. *Refract. Ind. Ceram.* 2016. Vol. 57 (3). P. 292—296. DOI: 10.1007/s11148-016-9971-0.
 22. *Wang Z., Li H., Zhang C., Xue J., Liu X.* The role of TiB₂ particles in the creep and penetrating resistance of graphite-based composite. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 12096—121031. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.054.
 23. *Kontrik M., Simko F., Galuskova D., Nosko M., Bizovska V., Hicak M., Galusek D., Rakhmatullin A., Korenko M.* A corrosion mechanism of titanium diboride in KF—AlF₃—Al₂O₃ melt. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 38. P. 1143—1151. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.030.
 24. *Sizyakov V.M., Bazhin V.Yu., Vlasov A.A.* Status and prospects for growth of the aluminum industry. *Metallurgist*. 2010. Vol. 54 (7—8). P. 409—414. DOI: 10.1007/s11015-010-9316-z.
 25. *Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П.* Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов. *Расплавы*. 2018. No. 1. С. 5—13.
Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide—fluoride melts. *Rus. Metall. (Metally)*. 2018. Vol. 2018 (2). P. 133—138. DOI: 10.1134/S0036029518020180.
 26. *Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П.* Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700—960 °С. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. No. 12. С. 1264—1271.
Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Aluminum electrode for electrochemical studies in cryolite—alumina melts at 700—960 °С. *Rus. J. Electrochem.* 2012. Vol. 48. P. 1153—1159. DOI: 10.1134/S1023193512120129.
 27. *Vorobiev A., Suzdaltsev A.V., Pershin P., Galashev A., Zaikov Yu.* Structure of MF—AlF₃—ZrO₂ (M = K, Na, Li) ionic melts. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 299C. P. 112241. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112241.
 28. *Roine A.* HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori, 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.
 29. *Vorobiev A., Suzdaltsev A.V., Pershin P., Galashev A., Zaikov Yu.* Structure of MF—AlF₃—ZrO₂ (M = K, Na, Li) ionic melts. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 299C. P. 112241. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112241.
 30. *Robert E., Olsen J.E., Danek V., Tixhon E., Ostvold T., Gilbert B.* Structure and thermodynamics of alkali fluoride—aluminum fluoride—alumina melts. Vapor pressure, solubility and Raman spectroscopic studies. *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. P. 9447—9457. DOI: 10.1021/jp9634520.
 31. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение. 1996.
Lyakishev N.P. State diagrams of binary metallic systems: A handbook. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).
 32. *Salyulev A.B., Moskalenko N.I., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P.* Selective evaporation of the components of molten (LiCl—KCl)_{eut}—BaCl₂—SrCl₂—NdCl₃ mixtures at low pressures. *Rus. Metall. (Metally)*. 2021. Vol. 2021. P. 151—158. DOI: 10.1134/S0036029521020233.
 33. *Каплан Г.Е., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.И.* Электролиз в металлургии редких металлов. М.: Металлургиздат, 1963.
Kaplan G.E., Silina G.F., Ostroushko Yu.I. Electrolysis in metallurgy of rare metals. Moscow: Metallurgizdat, 1963.

РАЦИОНАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ГРУППЫ

© 2022 г. А.В. Вальков, В.И. Петров

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 31.03.21 г., доработана 02.12.21 г., подписана в печать 09.12.21 г.

Аннотация: Рассмотрены особенности экстракционной технологии разделения редкоземельных элементов иттриевой группы с учетом резкого снижения цен на индивидуальные оксиды. Последнее, как и низкие цены оксидов лантана и церия, связано с преимущественным ростом потребления празеодима и неодима и замедленным ростом потребления остальных редкоземельных элементов (РЗЭ), за исключением тербия и диспрозия. Так как из редкоземельных концентратов извлекаются все РЗЭ, менее востребованные складываются или продаются по крайне низким ценам. Такие элементы, как самарий, европий, гадолиний, диспрозий, применяются в наукоемких приборах и устройствах. При этом можно допустить и функционирование малорентабельного производства, но непременно технологические решения должны быть построены с учетом минимальных затрат и быть экономически наиболее эффективными. В данной работе предлагается технология разделения элементов иттриевой группы, включающая стадии выделения иттрия в однокаскадном режиме экстракцией смесью трех экстрагентов (25 об.% триалкилметиламмонийнитрата – 20 об.% трибутилфосфата – 20 об.% высшей изомерной карбоновой кислоты) с последующим отделением триады элементов (самария–европия–гадолиния) экстракцией фосфорорганическими кислотами: 30 об.% раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты или 30 об.% раствором бис(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты. На последней операции одновременно выделяют концентраты РЗЭ иттриевой группы. Процесс проводят в режиме полного внутреннего орошения с использованием в качестве экстрагента 30 об.% раствора бис(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты. Первоначально заполняют все ячейки каскада исходным раствором. В ячейках каскада формируются зоны разделения с накоплением в определенных ячейках концентратов тербия–диспрозия, гольмия–эрбия и тулия–иттербия–лютеция. После накопления продуктов раствор концентратов сливают из ячеек и процесс начинают вновь. При возникновении потребностей в каком-либо элементе иттриевой группы проводят разделение соответствующего бинарного или тройного концентрата с выделением требуемого элемента.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, иттриевая группа, экстракция, смеси экстрагентов, алкилфосфорные кислоты, разделение, нестационарный режим, накопление редкоземельных элементов в ячейках каскада.

Вальков А.В. – докт. техн. наук, проф. кафедры общей химии Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (НИЯУ МИФИ) (115409, г. Москва, Каширское ш., 31). E-mail: ale11534@yandex.ru.

Петров В.И. – канд. хим. наук, доцент кафедры общей химии НИЯУ МИФИ. E-mail: vipetrov@mephi.ru.

Для цитирования: Вальков А.В., Петров В.И. Рациональная технология разделения редкоземельных элементов иттриевой группы. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 21–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-21-29.

Rational technology for separation of yttrium-group rare-earth elements

A.V. Valkov, V.I. Petrov

National Research Nuclear University «MEPHI», Moscow, Russia

Received 31.03.2021, revised 02.12.2021, accepted for publication 09.12.2021

Abstract: The paper studies the features of the extraction technology used to separate yttrium-group rare-earth elements taking into account sharply reducing prices for individual oxides. The latter, along with the low prices for lanthanum and cerium oxides, is associated with a predominant increase in the consumption of praseodymium and neodymium and a slow increase in the consumption of other rare-earth elements (REE), except for terbium and dysprosium. Since all REE are extracted from rare-earth concentrates, less marketable ones are stored or sold at extremely low prices. Elements such as samarium, europium, gadolinium, dysprosium are used in high-tech instruments and devices. At the same time, some low-profit production is possible, but process solutions must certainly be developed providing for minimum costs and be the most cost-effective. The authors propose a technology for separating yttrium-group elements including yttrium isolation stages in a single-stage mode by extraction with a mixture of three extractants (25 vol.% trialkylmethylammonium nitrate – 20 vol.% tributyl phosphate – 20 vol.% higher isomeric carboxylic acid) followed by separation of the triad of elements (samarium-europium-gadolinium) by extraction with organophosphoric acids: 30 vol.% solution of di-2-ethylhexylphosphoric acid or 30 vol.% solution of bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinic acid. At the last operation, yttrium-group REE concentrates are isolated simultaneously. The process is conducted in the conditions

of complete internal irrigation with the 30 vol.% solution of bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinic acid used as an extractant. Initially, all the extraction cascade cells are filled with the initial solution. Separation zones are formed in the extraction cascade with the accumulation of terbium-dysprosium, holmium-erbium and thulium-ytterbium-lutetium concentrates in some cells. Once the products are accumulated, the concentrate solution is drained from cells, and the process starts again. If there is a need in some yttrium-group element, the corresponding binary or ternary concentrate is separated with the isolation of the element required.

Keywords: rare-earth elements, yttrium group, extraction, mixtures of extractants, alkyl phosphoric acids, separation, non-stationary mode, accumulation of rare-earth elements in cascade cells.

Valkov A.V. — Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of general chemistry of the National Research Nuclear University «МЭФИ» (115409, Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 31). E-mail: ale11534@yandex.ru.

Petrov V.I. — Cand. Sci. (Chem.), associate prof. of the Department of general chemistry of the National Research Nuclear University «МЭФИ». E-mail: vipetrov@meph.ru.

For citation: Valkov A.V., Petrov V.I. Rational technology for separation of yttrium-group rare-earth elements. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 21–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-21-29.

В связи с тем, что многие редкоземельные элементы (РЗЭ) иттриевой группы обладают уникальными свойствами и востребованы в промышленности, повышенное внимание исследователей обращено на их разделение, особенно на выделение иттрия [1] как металла, широко применяемого в различных отраслях промышленности. В качестве экстрагентов используют различные органические соединения, в частности карбоновые кислоты различного строения [2]. Последнее связано с тем, что коэффициент распределения иттрия при экстракции карбоновыми кислотами смещается в область неодима—самария [3–5], и иттрий может быть отделен от большинства редкоземельных элементов. Продолжаются работы по выделению иттрия экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ) из роданидных сред с получением иттрия, содержащего 99,9 % основного вещества [6]. Экстракционные системы на основе карбоновых кислот и комплексообразователя в водной фазе имеют недостаток, связанный с невысокой концентрацией РЗЭ в водной фазе [7]. Этого недостатка лишена экстракция фосфорорганическими кислотами [8–12]. В работах [13, 14] приведены результаты синтеза и параметры экстракции новой разветвленной алкилфосфиновой кислотой применительно к разделению РЗЭ иттриевой группы. Жидкостная экстракция ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) применена для выделения группы элементов: самария, европия и гадолиния из монацита с последующим получением оксидов индивидуальных элементов [15]. Значительные усилия исследователей направлены на поиск более селективных систем, в частности, основанных на использовании смесей экстрагентов с синергетным эффектом [16–18] и ионных жидкостей [19, 20].

Редкоземельные элементы иттриевой группы гораздо реже представлены в редкоземельных концентратах и добываются в меньших количествах, однако обладают столь уникальными свойствами, что без них невозможно дальнейшее создание современных высокоэффективных материалов и оборудования. В то же время наблюдаются избыток имеющихся мощностей и медленный рост спроса на редкоземельные элементы иттриевой группы. Последнее заключение как нельзя лучше подтверждается многолетним уменьшением цены оксидов всех элементов иттриевой группы [21]. Известно, что рентабельность технологии разделения РЗЭ обеспечивает высокое извлечение (99 %) празеодима и неодима с содержанием основного вещества 99,95–99,99 мас.% [22]. Предварительные расчеты показывают, что полное разделение элементов иттриевой группы в целом убыточно.

На рис. 1 показана доля реализации каждого индивидуального РЗЭ из выделенных из 100 кг концентрата Sm—Lu + Y (полученного из апатита). Видно, что, несмотря на значительное содержание иттрия в концентрате (более 44 %), объем реализации от выделения иттрия составит только 3–4 %, в то время как при содержании тербия и диспрозия 10 % объем их реализации возрастает до 76 % от общей суммы. Кроме того, следует отметить, что тербий и диспрозий являются наиболее ликвидными элементами.

Несмотря на достаточно высокое содержание иттрия в рассматриваемых концентратах (до 40–70 %), объем возможной реализации иттрия незначительный. Для сокращения затрат представляется целесообразным на первой стадии удалить иттрий экстракцией на одном каскаде с получением сортового оксида иттрия (99,9 % основного

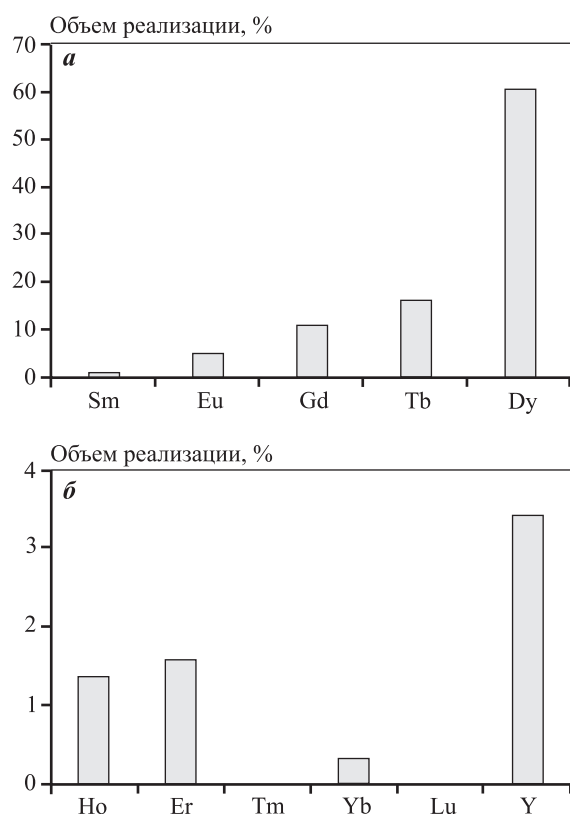


Рис. 1. Объем возможной реализации каждого из элементов, выделенных из 100 кг иттриевого концентрата (полученного из апатита)

Fig. 1. Potential sales volume for each of elements extracted from 100 kg of yttrium concentrate (obtained from apatite)

вещества) и одновременным уменьшением в 2 раза объема перерабатываемых РЗЭ. Небольшие партии концентратов элементов иттриевой группы целесообразно объединять и организовывать производство по разделению этих элементов с производительностью 400–500 т/год (более 100 т/год). При разделении ≥ 500 –600 т/год иттриевых РЗЭ процесс разделения целесообразно строить на основе стандартной противоточной экстракции с последовательным выделением всех элементов, что обеспечивает достаточно высокую производительность. Если возникает необходимость переработки 50–100 т/год концентрата с получением элементов, которые востребованы потребителем, но в небольшом количестве, то предлагаемые технологические решения должны быть оптимизированы в максимальной степени для сокращения издержек. В этом случае целесообразно вначале извлечь бинарные редкоземельные концентраты, которые затем подвергнуть разделению с получением требуемых индивидуальных оксидов. Реше-

нию поставленной задачи в наибольшей степени соответствуют технологии с нестационарным режимом и накоплением элементов или концентратов в ячейках каскада.

В данной работе рассмотрена технология разделения небольших количеств иттриевых РЗЭ (50–100 т/год) с выделением бинарных или тройных концентратов. Исходный концентрат получен разделением РЗЭ, выделенных из апатита, по границе неодим–самарий. В состав концентрата входят все элементы от самария до лютеция, включая иттрий. Технологическая схема построена на последовательном выделении сначала иттрия, с тем чтобы уменьшить объем редкоземельных элементов, подвергаемых дальнейшему делению. На следующем этапе выделяется концентрат, содержащий самарий, европий и гадолиний. Такое решение обосновано тем, что коэффициент разделения между гадолинием и тербием — один из самых больших в этой группе элементов и достигает значения, равного 3–4 для некоторых систем. На последующем этапе выделяют концентрат тербия-диспрозия с одновременным выделением гольмий-эрбиевого и тулий-иттербий-лютециевого концентратов. Чистые индивидуальные элементы выделяют из полученных концентратов, исходя из сложившейся конъюнктуры рынка и цен на те или иные элементы.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

В качестве реагентов использовали азотную кислоту, аммиак, щавелевую кислоту, нитрат кальция марки ХЧ, экстрагент трибутилфосфат (соответствующий ТУ 2435-305-05763458-2001). Техническую Д2ЭГФК очищали от примесей по методике, изложенной в работе [23]. Нитрат триалкиламмония (ТАМАН), фракция высшей изомерной карбоновой кислоты (ВИКК-2) и бис(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота (Суапех-272) содержали более 99 % основного вещества. Для восстановления церия применяли технический пероксид водорода (А) марки ХЧ (ГОСТ 177-88).

Экстракцию проводили по обычной методике встряхиванием органической и водной фаз в делительной воронке при температуре 20 ± 2 °С. Концентрацию суммы РЗЭ определяли осаждением оксалатов с последующим прокаливанием их до оксидов при $t = 800 \div 850$ °С. Содержание индиви-

дуальных элементов в реэкстрактах и водных растворах определяли на спектрометре «Profile plus» (фирма «Teledyne Leeman Labs, США») с индуктивно связанной плазмой. После отделения элементов цериевой группы концентрат иттриевых РЗЭ содержал, мас. %: Sm — 19,1; Eu — 6,3; Gd — 15,4; Tb — 0,9; Dy — 9,1; Ho — 0,9; Er — 2,7; Tm — 0,1; Yb — 0,9; Lu — 0,2; Y — 44,4.

При разделении редкоземельных концентратов указанные элементы вместе иттрием концентрируются в отдельной фракции и подвергаются разделению на экстракционных каскадах с использованием, в основном, фосфорорганических кислот. Наибольшее распространение получила Д2ЭГФК ввиду своей доступности. Для снижения издержек производства целесообразно применять фосфоновые или фосфиновые производные, например ди-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (Р-507, РС88А) или бис(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновую кислоту (Суапех-272). В качестве экстрагента использовали 30–35 %-ный раствор алкилфосфорной кислоты. Предпочтительным представляется применение алкилфосфоновой кислоты в связи с необходимостью использования менее концентрированных растворов минеральных кислот для реэкстракции редкоземельных элементов из органической фазы. Применение фосфиновых кислот осложняет процесс в связи с необходимостью регулирования pH водной фазы.

Выделение иттрия

Указанные экстрагенты извлекают РЗЭ с возрастающим коэффициентом распределения от самария до лютеция. Иттрий по своим коэффициентам распределения расположен в области гольмия—эрбия, что характерно для ионных связей. Для отделения иттрия от других РЗЭ в рамках одного противоточного каскада предлагается система 25%ТАМАН—20%ТБФ—20%ВИКК-2 в керосине. Для нейтрализации ионов водорода в водный раствор вводили аммиак. В табл. 1 представлены результаты межфазного распределения РЗЭ при экстракции смесями экстрагентов из растворов, содержащих 154 г/дм³ РЗЭ (на оксиды).

Из табл. 1 видно, что при экстракции смесями ТАМАН и ВИКК-2 для самария, европия, гадолиния и тербия наблюдается снижение коэффициентов разделения по отношению к иттрию. При экстракции тройной смесью экстрагентов этот недостаток исчезает. Коэффициент разделения

$\beta_{РЗЭ/У}$ изменяется в пределах 1,8–2,2 в зависимости от условий эксперимента, что вполне приемлемо для организации эффективного противоточного процесса с получением иттрия с содержанием основного вещества 99,9–99,99 %. Расчет разделения противоточного каскада и баланс потоков проводили в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [24].

В табл. 2 представлены результаты по влиянию исходных параметров на число ступеней и соотношение фаз в экстракционной части каскада. Видно, что для получения иттрия с содержанием основного вещества 99,95–99,99 % и при коэффициенте разделения, равном $\beta_{РЗЭ/У} = 2$, достаточно 17–26 ступеней в экстракционной части каскада.

В табл. 3 приведены результаты влияния различных параметров на показатели процесса разделения в промывной части каскада. Основная задача, которую необходимо решить в промывной части каскада, — отделить иттрий от остальных РЗЭ в максимальной степени, но без ухудшения качества иттрия в рафинате. Для извлечения более 99 % иттрия (содержание иттрия в Sm—Lu-концен-

Таблица 1. Коэффициенты разделения редкоземельных элементов по отношению к иттрию

Table 1. Separation factors of rare earth elements in relation to yttrium

РЗЭ	Экстракционная система	
	30%ТАМАН—20%ВИКК-2	25%ТАМАН—20%ТБФ—20%ВИКК-2
La	4,5	3,7
Ce	2,0	3,3
Pr	1,8	2,7
Nd	2,0	3,0
Sm	1,8	3,0
Eu	1,8	2,6
Gd	1,6	2,3
Tb	1,8	2,7
Dy	2,0	2,5
Ho	1,8	2,4
Er	2,1	2,4
Tm	2,1	2,3
Yb	2,7	2,0
Lu	2,6	2,1
Y	1,0	1,0

Таблица 2. Показатели процесса разделения по границе РЗЭ—иттрий в экстракционной части каскада

Table 2. Separation process indicators on REE/yttrium interface in the extraction section of the cascade

Содержание примесей в Y_2O_3 , мас.%	Γ	$\beta_{РЗЭ/У}$	n	$V_{орг} : V_{исх} : V_{пр}$
0,05	0,35	1,8	14	9,5 : 1 : 1,8
0,05	0,35	1,8	31	9,5 : 1 : 1,8
0,05	0,40	2,0	17	8,2 : 1 : 1,5
0,01	0,40	2,0	26	8,2 : 1 : 1,5
0,01	0,43	2,2	14	7,4 : 1 : 1,3
0,01	0,43	2,2	22	7,4 : 1 : 1,3
Примечание. Γ — доля иттрия, остающегося в водной фазе; n — число ступеней; $V_{орг} : V_{исх} : V_{пр}$ — отношение объемов потоков органического, исходного и промывного растворов.				

Таблица 3. Показатели процесса разделения по границе РЗЭ—иттрий в промывной части каскада

Table 3. Separation process indicators on REE/yttrium interface in the washing section of the cascade

Содержание Sm—Lu-концентрата в органической фазе, мас.%	Содержание Y_2O_3 в Sm—Lu-концентрате, мас.%	$\beta_{РЗЭ/У}$	Γ	n
68,6	2	1,8	0,35	12
70,5	2	2,0	0,4	10
73,4	2	2,2	0,43	9
68,6	1	1,8	0,35	15
70,5	1	2,0	0,4	12
73,4	1	2,2	0,43	10
Примечание. Γ — доля чистого Sm—Lu-концентрата в экстракте, n — число ступеней.				

трате составляет 2 %) в промывной части каскада достаточно 10—12 ступеней.

Выделение концентрата Sm—Eu—Gd

Технологическая схема построена на последовательном выделении сначала иттрия для уменьшения объема редкоземельных элементов, подвергаемых дальнейшему делению. В связи с тем, что цена на отдельные индивидуальные элементы крайне

низкая, выделение этих элементов и последующая их реализация не обеспечивают рентабельности производства в целом. Отделение концентрата самарий—европий—гадолиний упрощается в значительной степени из-за высокого коэффициента разделения $\beta_{Tb/Gd} = 2,3 \div 3,0$ вследствие проявления тетрадного эффекта (заполнение орбитали $4f^7$ у гадолиния). В табл. 4 приведены значения коэффициентов распределения элементов иттриевой группы при экстракции фосфорорганическими кислотами: Д2ЭГФК и Суанех-272.

При экстракции Д2ЭГФК концентрацию РЗЭ в водной фазе поддерживали равной 92 г/дм³, азотной кислоты — 1,2 моль/дм³. При использовании Суанех-272 исходный водный раствор, содержащий нитраты редкоземельных элементов (100 г/дм³) с pH = 4÷5, контактировал с раствором Суанех-272 в течение 3 мин. Одновременно в водную фазу вводили количество гидроксида аммония, эквивалентное количеству РЗЭ, перешедших в органическую фазу. В связи с высоким коэффициентом разделения можно пойти на добавление в органическую фазу 10—20 об.% ТБФ.

Использование смеси ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и ТБФ приводит к некоторому снижению $\beta_{Tb/Gd}$ до 2,0—2,3, но уменьшается ве-

Таблица 4. Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции 30 %-ными растворами Д2ЭГФК и Суанех-272

Table 4. REE distribution factors at extraction by 30 % D2ENPA and Cyanex-272 solutions

РЗЭ	Экстракционная система	
	Д2ЭГФК— $Ln(NO_3)_3-HNO_3$	Суанех-272— $Ln(NO_3)_3-HNO_3$
Sm	0,06	0,03
Eu	0,07	0,05
Gd	0,10	0,10
Tb	0,29	0,23
Dy	0,49	0,45
Ho	0,93	0,83
Er	1,6	1,56
Tm	3,1	3,0
Yb	5,6	5,2
Lu	8,6	9,3
Y	1,2	1,41

роятность образования осадков в органической фазе (сольватация экстрагируемых соединений молекулами ТБФ), несколько повышается рабочая емкость органической фазы (на 10–15 %), улучшаются гидродинамические показатели системы (скорость расслаивания фаз, вязкость). Так как в системе присутствуют и тяжелые РЗЭ (тулий, иттербий и лютеций), целесообразно в качестве экстрагента применять фосфоновую кислоту.

Установлено, что коэффициент распределения возрастает в ряду в Sm—Eu—Gd—Tb (табл. 4), концентрация РЗЭ в органической фазе достигает 30 г/дм³, коэффициент разделения $\beta_{Tb/Gd}$ колеблется в пределах 2,1–2,9. Следует отметить, что фазы расслаиваются достаточно быстро и при выбранной концентрации азотной кислоты образование средних солей с выпадением осадков не наблюдается. Основные показатели процесса разделения по границе Gd—Tb в экстракционной части каскада приведены в табл. 5.

Самарий-европий-гадолиниевый концентрат остается в водной фазе, а иттриевые РЗЭ, от тербия до лютеция, — в экстракте. В рафинате важно получить продукт, содержащий менее 0,01 % тербия и более тяжелых РЗЭ для последующего выделения гадолиния в однокаскадном режиме. При коэффициенте разделения $\beta_{Tb/Gd} = 2,0 \div 2,2$ достаточно 22–28 ступеней.

Для экстракционной части условия должны быть подобраны такие, чтобы не потерять очень

ценные тербий и диспрозий, т.е. содержание тербия и диспрозия не должно превышать 0,05 мас.%. В промывной части каскада важно в максимальной степени удалить европий, гадолиний до содержания менее 0,05 %. Основные показатели процесса разделения в промывной части каскада и результаты разделения в противоточном режиме приведены в табл. 6 и 7.

Таблица 6. Показатели процесса разделения по границе тербий—гадолиний в промывной части каскада

Table 6. Separation process indicators on terbium/gadolinium interface in the washing section of the cascade

Содержание Tb—Lu-концентрата в органической фазе, мас.%	Содержание примесей в Tb—Lu-концентрате, мас.%	$\beta_{Tb/Gd}$	Γ	n
42,6	0,05	1,8	0,35	21
45,2	0,01	2,0	0,35	21
47,6	0,05	2,2	0,40	16
42,6	0,01	1,8	0,40	28
45,2	0,05	2,0	0,43	19
47,6	0,01	2,2	0,43	18
Примечание. Γ — доля Tb—Lu-концентрата в экстракте, n — число ступеней.				

Таблица 5. Показатели процесса разделения по границе тербий—гадолиний в экстракционной части каскада

Table 5. Separation process indicators on terbium/gadolinium interface in the extraction section of the cascade

Содержание $\Sigma Tb-Lu$ в рафинате, мас.%	Γ	$\beta_{Tb/Gd}$	n	$V_{орг} : V_{исх} : V_{пр}$
0,50	0,35	1,8	17	8,5 : 1 : 1,8
0,50	0,40	2,0	14	7,1 : 1 : 1,5
0,10	0,43	2,2	16	6,5 : 1 : 1,3
0,01	0,40	1,8	38	8,5 : 1 : 1,8
0,01	0,43	2,0	28	7,1 : 1 : 1,5
0,01	0,43	2,2	21	6,5 : 1 : 1,3
Примечание. Γ — доля Sm—Eu—Gd-концентрата в рафинате; $V_{орг} : V_{исх} : V_{пр}$ — отношение объемов потоков органического, исходного и промывного растворов; n — число ступеней.				

Таблица 7. Распределение РЗЭ в экстракте и рафинате

Table 7. REE distribution in extract and raffinate

РЗЭ	Содержание РЗЭ, мас.%		
	Исходный раствор	Рафинат	Экстракт
Sm	33,16	46,81	<0,02
Eu	10,94	15,44	<0,02
Gd	26,73	37,73	<0,02
Tb	1,56	<0,02	5,35
Dy	15,8	<0,02	54,19
Ho	1,56	<0,02	5,36
Er	4,47	<0,02	16,08
Tm	0,17	<0,02	0,58
Yb	1,56	<0,02	5,35
Lu	0,34	<0,02	1,16
Y	3,47	<0,02	11,91

В экстракте образуется концентрат диспрозия, выделение которого, наряду с тербием, определяет экономическую целесообразность разделения РЗЭ иттриевой группы.

Разделение тербий-лютециевого концентрата Извлечение концентратов в режиме накопления с получением трех продуктов

Концентрат, содержащий РЗЭ от тербия до лютеция, подвергают разделению в режиме полного внутреннего орошения с накоплением в ячейках каскада трех концентратов РЗЭ: тербий-диспрозиевого, гольмий-эрбиевого и тулий-иттербий-лютециевого, соответственно в экстракционной, средней и промывной частях каскада. Расчет процесса проводили, исходя из разделения по двум границам: диспрозий—гольмий и эрбий—тулий. Остаточное количество иттрия от предыдущих разделений распределяется между гольмием и эрбием. В качестве экстрагента целесообразно применять алкилфосфоновую кислоту.

Каскад содержит 60–70 ступеней. К ячейкам каскада присоединяют емкости, в которых накапливаются выделяемые концентраты: ближе к выходу рафината, в центре каскада и за несколько ступеней от выхода экстракта. Емкость для накопления тербий-диспрозиевого концентрата подсоединяют к 8–10 ступеням, для накопления гольмий-эрбиевого концентрата — к 25–27 ступеням, а тулий-иттербий-лютециевого — к 45–46 ступеням. В начале процесса емкости и ячейки каскада заполняют исходным раствором и экстрагентом. В 2–3 ступени до выхода рафината вводят гидроксид аммония или карбонат аммония для нейтра-

лизации избыточных количеств ионов водорода, выделяющихся за счет ионного обмена. Процесс ведут, извлекая все РЗЭ из водного раствора и возвращая все РЗЭ в каскад с промывным раствором. В первую ступень экстракционной части каскада вводят гидроксид аммония для нейтрализации избыточной минеральной кислоты. Кислота должна быть нейтрализована до такой степени, чтобы полностью извлечь в органическую фазу гадолиний и более легкие элементы. Реэкстракт нейтрализуют гидроксидом аммония, упаривают и после корректировки направляют на каскад в качестве промывного раствора. Промывной раствор получают из экстракта, в который добавляют гидроксид аммония или карбонат аммония для снижения концентрации ионов водорода до минимальной, при которой еще не выпадают осадки средних солей РЗЭ — LnR_3 . Это 1,0–1,5 моль/дм³ раствора азотной кислоты для Д2ЭГФК и 0,2–0,4 моль/дм³ — для фосфоновой кислоты.

При запуске каскада все камеры и все емкости заполняют исходным раствором, содержащим 80–100 г/дм³ РЗЭ и различное количество минеральных кислот. Реэкстрагирующий раствор содержит 4,0–5,0 моль/дм³ азотной кислоты для Д2ЭГФК и 2,0–3,0 моль/дм³ для алкилфосфоновой кислоты. Органическая и водная фазы поступают противотоком. В ячейках каскада накапливаются редкоземельные элементы, распределение которых по ступеням каскада представлено на рис. 2. Зона накопления дистербия занимает 15 ступеней, а зона накопления гольмий-иттербий-эрбиевого концентрата — 16–17 ступеней. После накопления соответствующих концентратов в ячейках каскада

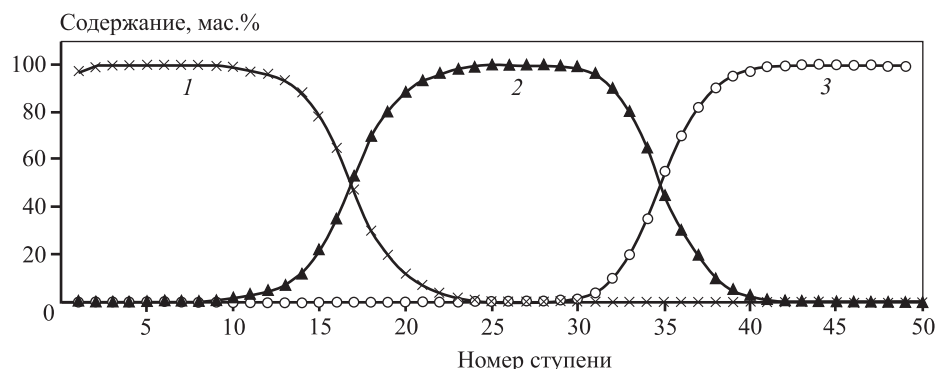


Рис. 2. Распределение концентратов РЗЭ по ступеням каскада

1 – Tb–Dy, 2 – Ho–Y–Er, 3 – Tm–Yb–Lu

Fig. 2. REE concentrate distribution by cascade stages

1 – Tb–Dy, 2 – Ho–Y–Er, 3 – Tm–Yb–Lu

подачу исходного раствора перекрывают и в каскад вводят органическую фазу и промывной раствор для удаления из центральной части каскада РЗЭ, содержащихся в исходном растворе. Концентраты сливают из соответствующих ячеек, и процесс можно повторять вновь.

Полученные концентраты в дальнейшем подвергаются разделению с выделением требуемых индивидуальных элементов — например, тех же тербия и диспрозия. В связи с тем, что потребности рынка могут существенно изменяться, отдельные концентраты можно складировать, а другие концентраты — направлять в производство для выделения чистых элементов. Такой подход, по нашему мнению, обеспечивает наиболее адекватное отношение к меняющимся условиям рыночной экономики.

Предлагаемые технические решения могут быть использованы для разделения иттриевых элементов, выделенных, например, из концентратов якутского месторождения «Томтор», апатита и лопарита.

Выводы

1. Предложена последовательность операций для разделения элементов иттриевой группы, включающая стадию выделения иттрия экстракцией тройной смесью экстрагентов и последующее выделение концентратов: самария—европия—гадолиния, тербия—диспрозия, гольмия—эрбия и тулия—иттербия—лютеция

2. Рассмотрена технология одновременного выделения бинарных и трехкомпонентных концентратов редкоземельных элементов: тербия—диспрозия, гольмия—эрбия и тулия—иттербия—лютеция в режиме полного внутреннего орошения.

Литература/References

1. Lucie Bartonova, Jana Serencisova, Bohumir Cech. Yttrium partitioning and associations in coal-combustion ashes prior to and after their leaching in HCl. *Fuel Proc. Technol.* 2018. Vol. 173. P. 205—215. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.01.01.
2. Singh D.K., Singh H., Mathur J.N. Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. Iss. 3—4. P. 174—181.
3. Kui Liu, Zengkai Wang, Xiaomeng Tang, Shiquan Lu. Extraction of yttrium using naphthenic acid with different acid numbers. *Sep. Sci. Technol.* 2016. Vol. 51. Iss. 17. P. 1—11. DOI: 10.1080/01496395.2016.1222427.
4. Yanliang Wang, Wuping Liao, Deqian Li. A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex 272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores. *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 82. P. 197—201. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.09.018.
5. Corradino Sposato, Assunta Romanelli, Alessandro Blasi, Massimo Morgana. Behavior of sec-octylphenoxy acetic acid (CA-12) in yttrium recovery from high concentrated heavy rare earths mixture. In: *Rare Metal Technology 2017*. Springer, The Minerals, Metals and Materials Series, 2017. P. 225—233. DOI: 10.1007/978-3-319-51085-9_24.
6. Deshpande S.M., Mishra S.L., Gajankush R.B., Thakur N.V., Koppiker K.S. Recovery of high purity Y₂O₃ by solvent extraction route using organo-phosphorus extractants. *J. Miner. Process. Extract. Metall. Rev.* 1992. Vol. 10. Iss. 1. P. 267—273 DOI: 10.1080/08827509208914089.
7. Wang Y.G., Xiong Y., Meng S.L., Li D.Q. Separation of yttrium from heavy lanthanide by CA-100 using the complexing agent. *Talanta*. 2004. Vol. 63. Iss. 2. P. 239—243. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.09.034.
8. Agarwal V., Safarzadeh M.S., Galvin J. Solvent extraction and separation of Y(III) from sulfate, nitrate and chloride solutions using PC88A diluted in kerosene. *Miner. Process. Extract. Metall. Rev.* 2018. Vol. 39. Iss. 4. P. 258—265. DOI: 10.1080/08827508.2017.1415210.
9. Desouky O.A., Daher A.M., Abdel-Monem Y.K., Galhoum A.A. Liquid—liquid extraction of yttrium using primene-JMT from acidic sulfate solutions. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 96. Iss. 4. P. 313—317. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.11.009.
10. Xiaobo Sun, Junmei Zhao, Shulan Meng, Deqian Li. Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 533. Iss. 1. P. 83—88. DOI: 10.1016/j.aca.2004.11.005.
11. Danilo Fontana, Loris Pietrelli. Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant. *J. Rare Earths*. 2009. Vol. 27. Iss. 5. P. 830. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60344-0.
12. Shengting Kuang, Zhifeng Zhang, Yanling Li, Haiqin Wei, Wuping Liao. Extraction and separation of heavy rare earths from chloride medium by aminophosphonic acid HEHAPP. *J. Rare Earths*. 2018. Vol. 36. Iss. 3. P. 304—310. DOI: 10.1080/07366299.2018.1431079.
13. Junlian Wang, Guang Chen, Shengming Xu, Linyan Li. Synthesis of novel nonsymmetric dialkylphosphinic acid extractants and studies on their extraction—separation performance for heavy rare earths. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 154. P. 129—136.

14. Junlian Wang, Guang Chen, Shengming Xu, Zhili Yin, Qin Zhang. Solvent extraction of rare earth ions from nitrate media with new extractant di-(2,3-dimethylbutyl)-phosphinic acid. *J. Rare Earths*. 2016. Vol. 34. Iss. 7. P. 724—730. DOI: 10.1016/S1002-0721(16)60088-1.
15. Rabie K.A. A group separation and purification of Sm, Eu and Gd from Egyptian beach monazite mineral using solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 85. Iss. 2—4. P. 81—86. DOI: 10.1016/j.hydromet. 2005.12.012.
16. Gaikwad A.G., Damodaran A.D. Synergistic extraction studies of thiocyanate complexes of gadolinium, dysprosium and erbium with mixture of tributyl phosphate and tricaprylmonomethylammonium chloride. *Anal. Sci.* 1990. Vol. 6. No. 6. P. 871—875. DOI: 10.2116/analsci. 6.871.
17. Renata D., Abreu Carlos Morais A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 61. P. 82—87. DOI: 10.1016/j.mineng. 2014.03.015.
18. Белова В.В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных металлов. *Хим. технология*. 2016. Т. 17. No. 5. С. 228—240.
Belova V.V. Development trends of extraction processes for the extraction and separation of rare earth metals. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2016. Vol. 17. No. 5. P. 228—240 (In Russ.).
19. Yanliang Wang, Chao Huang, Fujian Li, Yamin Dong, Xiaoqi Sun. The development of sustainable yttrium separation process from rare earth enrichments using bi-functional ionic liquid. *Sep. Purif. Technol.* 2016. Vol. 162. P. 106—113. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.01.042.
20. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Иванова С.Н., Ермоченков И.М., Василенко С.А. Экстракция редкоземельных элементов иттриевой подгруппы экстрагентом ALIQUAT 336. *Журн. прикл. химии*. 2021. Т. 94. No. 7. С. 846—856. DOI: 10.31857/S0044461821070057.
Yurasova O.V., Samieva D.A., Ivanova S.N., Ermochenkoy I.M., Vasilenko S.A. Extraction of rare earth elements of the yttrian subgroup with an extractant ALIQUAT 336. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2021. T. 94. No. 7. P. 846—856 (In Russ.).
21. Институт редких земель и стратегических металлов. Цены на редкоземельные элементы в декабре 2020 г. <https://ru.institut-seltene-erden.de/unser-service-2/metall-preise/seltene-erden-preise/>
Institute of rare earths and strategic metals. Prices for rare earth in December 2020 (In Russ.).
22. Вальков А.В. Рациональная технология разделения редкоземельных концентратов. *Цветные металлы*. 2020. No. 2. С. 43—51. DOI: 10.17580/tsm.2020.02.0.
Val'kov A.V. Rational technology for the separation of rare earth concentrates. *Tsvetnye metally*. 2020. No. 2. P. 43—51 (In Russ.).
23. Acharya S., Nayak A. Separation of D2EHPA and M2EHPA. *Hydrometallurgy*. 1988. Vol. 19. Iss. 3. P. 309—320. DOI: 10.1016/0304-386X(88)90037-0.
24. Михлин Е.Б., Корпусов Г.В. Экстракция редкоземельных элементов цериевой подгруппы диизоамиловым эфиром метилфосфоновой кислоты. *Журн. неорган. химии*. 1965. Т. 10. No. 12. С. 2787—2795.
Mikhlin E.B., Korpusov G.V. Extraction of rare earth elements of the cerium subgroup with diisoamyl ether of methylphosphonic acid. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1965. Vol. 10. No. 12. P. 2787—2795 (In Russ.).

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА НАНОСЕКУНДНЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИТЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2022 г. В.Б. Деев^{1,2}, Э.Х. Ри³, Е.С. Прусов⁴,
М.А. Ермаков³, Е.Д. Ким³

¹ Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

³ Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия

⁴ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия

Статья поступила в редакцию 30.11.21 г., доработана 08.01.22 г., подписана в печать 11.01.22 г.

Аннотация: Работа направлена на установление влияния наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ) с различной амплитудой на формирование структуры литых алюмоматричных композитов псевдобинарной системы Al–Mg₂Si с доэвтектическим (5 мас.% Mg₂Si) и заэвтектическим (15 мас.% Mg₂Si) составами. С повышением амплитуды генератора НЭМИ в композициях с 5 и 15 мас.% Mg₂Si происходит измельчение структурных составляющих матричного сплава (α -твердого раствора и эвтектики), при этом во всем диапазоне опробованных вариантов амплитуды генератора НЭМИ не наблюдали существенных различий в размерах и морфологии первичных кристаллов Mg₂Si в заэвтектической области составов. Предположительно, наблюдаемый характер влияния НЭМИ на структуру композитов в заэвтектической области составов связан с особенностями их кристаллизационного поведения. Температурный диапазон существования двухфазной области L + Mg₂Si значительно ниже температур облучения НЭМИ – по-видимому, в связи с этим НЭМИ не оказывает влияния на термодинамическое состояние границ «первичный кристалл Mg₂Si – расплав». Показано, что перспективным вариантом одновременного модифицирующего воздействия на все структурные составляющие алюмоматричных композитов Al–Mg₂Si (твердый раствор, эвтектика, первичные частицы Mg₂Si) является комбинирование термоскоростной обработки и облучения расплавов НЭМИ, а также дополнительная обработка расплавов НЭМИ в процессе кристаллизации.

Ключевые слова: литые алюмоматричные композиты, система Al–Mg₂Si, наносекундные электромагнитные импульсы, амплитуда генератора, кристаллизация, структурообразование, модифицирование структуры.

Деев В.Б. – докт. техн. наук, проф. факультета машиностроения и автоматизации Уханьского текстильного университета (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China), гл. науч. сотр. лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы», проф. кафедры «Обработка металлов давлением» Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: deev.vb@mail.ru.

Ри Э.Х. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр., зав. кафедрой литейного производства и технологии металлов (ЛПитМ) Тихоокеанского государственного университета (ТОГУ) (680035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136).
E-mail: erikri999@mail.ru.

Прусов Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии функциональных и конструкционных материалов» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87).
E-mail: eprusov@mail.ru.

Ермаков М.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр., доцент кафедры ЛПитМ, ТОГУ.
E-mail: ermakovma@yandex.ru.

Ким Е.Д. – канд. техн. наук, препод. кафедры ЛПитМ, ТОГУ.

Для цитирования: Деев В.Б., Ри Э.Х., Прусов Е.С., Ермаков М.А., Ким Е.Д. Влияние параметров обработки расплава наносекундными электромагнитными импульсами на формирование структуры литых алюмоматричных композитов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 30–37.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-30-37.

Influence of parameters used for melt processing by nanosecond electromagnetic pulses on the structure formation of cast aluminum matrix composites

V.B. Deev^{1,2}, E.Kh. Ri³, E.S. Prusov⁴, M.A. Ermakov³, E.D. Kim³

¹ Wuhan Textile University, Wuhan, China

² National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

³ Pacific National University, Khabarovsk, Russia

⁴ Vladimir State University n.a. A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir, Russia

Received 30.11.2021, revised 08.01.2022, accepted for publication 11.01.2022

Abstract: The paper focuses on establishing the effect of nanosecond electromagnetic pulses (NEPs) with different amplitudes on the formation of the structure of cast aluminum matrix composites of the Al–Mg₂Si pseudo-binary system with hypoeutectic (5 wt.% Mg₂Si) and hypereutectic (15 wt.% Mg₂Si) compositions. As the NEP generator amplitude in composites containing 5 and 15 wt.% Mg₂Si increases, the matrix alloy structural components (α -solid solution and eutectic) are refined, while no significant differences in the sizes and morphology of Mg₂Si primary crystals were observed in the hypereutectic range of compositions. Presumably, the observed nature of the NEP effect on the structure of composites in the hypereutectic region of compositions is associated with the features of their crystallization behavior. The temperature range of the $L + \text{Mg}_2\text{Si}$ two-phase region presence is much lower than NEP irradiation temperatures. Apparently, this is the reason why NEPs have no effect on the thermodynamic state of Mg₂Si primary crystal/melt interfaces. It was shown that a promising option for the simultaneous modifying effect on all structural components of Al–Mg₂Si aluminum matrix composites (solid solution, eutectic, Mg₂Si primary particles) is a combination of thermal-rate treatment and irradiation of melts by NEPs, as well as additional melt processing by NEPs during crystallization.

Keywords: cast aluminum matrix composites, Al–Mg₂Si system, nanosecond electromagnetic pulses, generator amplitude, crystallization, structure formation, structure modification.

Deev V.B. — Dr. Sci. (Eng.), prof. of the School of mechanical engineering and automation of Wuhan Textile University (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China), chief researcher of the Laboratory «Ultrafine-grained metallic materials», prof. of the Department of metal forming, National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Ri E.Kh. — Dr. Sci. (Eng.), prof., chief researcher, head of the Department of foundry and metal technology, Pacific National University (680035, Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 136). E-mail: erikri999@mail.ru.

Prusov E.S. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of functional and constructional materials technology, Vladimir State University n.a. A.G. and N.G. Stoletovs (600000, Russia, Vladimir, Gorkogo str., 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Ermakov M.A. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of foundry and metal technology, Pacific National University. E-mail: ermakovma@yandex.ru.

Kim E.D. — Cand. Sci. (Eng.), lecturer of the Department of foundry and metal technology, Pacific National University.

For citation: Deev V.B., Ri E.Kh., Prusov E.S., Ermakov M.A., Kim E.D. Influence of parameters used for melt processing by nanosecond electromagnetic pulses on the structure formation of cast aluminum matrix composites. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 30–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-30-37.

Введение

В последние годы значительное внимание уделяется разработке и практическому освоению литых композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, представляющих собой гетерофазные материалы многофункционального назначения с введенными извне или синтезированными в расплаве дисперсными армирующими частицами высокомолекулярных тугоплавких соединений [1–3]. Перспективным вариантом для получения эндогенно-армированных композитов в условиях стандартных литейно-металлургических процессов является псевдобинарная система

Al–Mg₂Si, в которой возможно образование армирующих фаз непосредственно в расплаве в обычных условиях плавки и литья [4]. Формирование фазы Mg₂Si в виде первичных кристаллов происходит только при относительно высоких концентрациях магния и кремния (значительно превышающих таковые в промышленных сплавах системы Al–Mg–Si).

Литые алюмоматричные композиты на основе системы Al–Mg₂Si перспективны как альтернатива традиционно используемым алюминиевым сплавам — в частности, заэвтектическим

силуминам, что обусловлено их высокими трибологическими характеристиками [5]. Однако спектр конструкционных применений таких материалов пока ограничен. Сравнительно крупные размеры и грубая дендритная морфология фазы Mg_2Si в обычных условиях кристаллизации приводят к тому, что достигнутый уровень механических свойств и эффективность армирующего действия в целом оказываются значительно ниже ожидаемых [6]. В этой связи многочисленные исследования направлены на поиск способов модифицирования первичных кристаллов Mg_2Si для изменения их морфологии на равноосную полигональную (или полиэдрическую) и уменьшения средних размеров частиц. Традиционные решения по модифицирующей обработке расплавов композитов $Al-Mg_2Si$ связаны с добавлением различных химических элементов поверхностно-активного действия. В опубликованных работах приводятся сведения о достигнутых положительных эффектах при модифицировании композитов $Al-Mg_2Si$ малыми добавками Sr, Bi, Sb, Li, Ce, Nd и других металлов [7–10].

Другим вариантом модифицирующей обработки сплавов и композитов является наложение на них различных физических воздействий в жидком, кристаллизующемся и твердом состоянии [11–13]. Многочисленные исследования подтверждают, что такой подход позволяет получить мелкозернистую структуру без ввода модифицирующих добавок химического действия. Для управления размерами и морфологией частиц Mg_2Si в литых композиционных материалах опробован ограниченный спектр методов физической обработки расплавов; в частности, сообщается об успешном использовании для этой цели термовременной [14] и ультразвуковой обработки [15]. В этом контексте особый интерес представляют технологические решения, обеспечивающие комплексное модифицирующее воздействие на все элементы структуры композиционных материалов, включая как эндогенные армирующие фазы, так и структурные составляющие матричного сплава (зерна α -твердого раствора, эвтектика).

Целью настоящей работы являлось установление влияния наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ) на формирование структуры литых алюмоматричных композитов псевдобинарной системы $Al-Mg_2Si$ с доэвтектическим и заэвтектическим составами.

Методика исследований

Для получения алюмоматричных композитов использовали чистые компоненты: алюминий ($\geq 99,99\%$ Al), магний ($\geq 99,9\%$ Mg), кремний ($\geq 99,0\%$ Si). Плавку проводили в графитовых тиглях в электрической печи сопротивления типа GRAFICARBO (Италия). Предварительно печь была нагрета до температуры $900-910^\circ C$. Загрузку алюминия осуществляли при температуре $t = 750-760^\circ C$. После расплавления алюминия в печь подавался чистый аргон до окончания разливки металла. Магний и кремний заворачивали в алюминиевую фольгу и вводили в жидкий алюминий при $t = 750-760^\circ C$. Все шихтовые материалы и инструменты предварительно подогревались в печи при $t = 150-155^\circ C$.

Источником электромагнитных волн служил генератор «FID Technology» (Германия) со следующими характеристиками: полярность импульсов — положительная; изменяемая амплитуда импульсов — до 15 кВ; длительность импульсов — 0,5 нс; изменяемая частота следования генерируемых импульсов — до 1 кГц; задержка выходного импульса относительно фронта импульса запуска — 120 нс. Воздействие НЭМИ на алюминиевый расплав осуществляли путем погружения излучателей при $t = 750^\circ C$.

Данные экспериментов получены по схеме на рис. 1 при обработке расплава НЭМИ в графитовом тигле вместимостью 2 кг по меди. Масса обрабатываемого расплава составляла 140–170 г. Излучатели представляли собой электроды в виде пластин из нержавеющей стали шириной 10 мм и высотой 140 мм. Размеры электродов подбирали таким образом, чтобы расстояние между ними при обработке было около 20 мм. После обработки расплав перемешивали графитовым стержнем и разливали при $t = 720^\circ C$ в стальную изложницу.

Образцы для сравнительных исследований были вырезаны из слитков на одинаковом расстоянии от торца. Исследование структуры проводили на растровом электронном микроскопе «SU-70 Hitachi» (Япония) с микрорентгеноспектральными энергодисперсионной (EDX) и волнодисперсионной (WDX) приставками. Фазовый анализ полученных образцов в литом состоянии осуществляли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) в CuK_α -излучении с длиной волны $1,5406 \text{ \AA}$ при скорости вращения гониометра $4^\circ/\text{мин}$ с шагом $0,05^\circ (2\theta)$ по методу

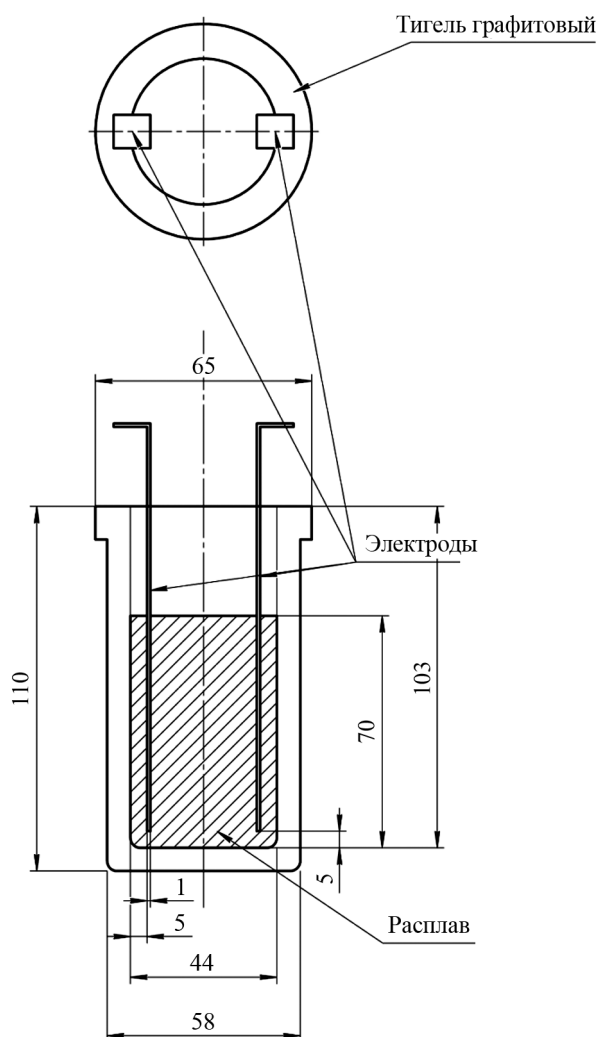


Рис. 1. Схема облучения расплава наносекундными электромагнитными импульсами

Fig. 1. Scheme of irradiation of a melt with nanosecond electromagnetic pulses

Брэгга—Брентано. Идентификацию фаз осуществляли в программном комплексе DiffraC.Suite на основе баз данных Crystallography Open Database.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы образцов алюмоматричных композитов Al + 5 % Mg₂Si и Al + 15 % Mg₂Si в литом состоянии свидетельствуют о присутствии в обоих образцах фазы алюминиевого твердого раствора и соединения Mg₂Si (рис. 2). При качественно схожем характере дифрактограмм повышение доли силицида магния сопровождается значительным ростом интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих этой фазе.

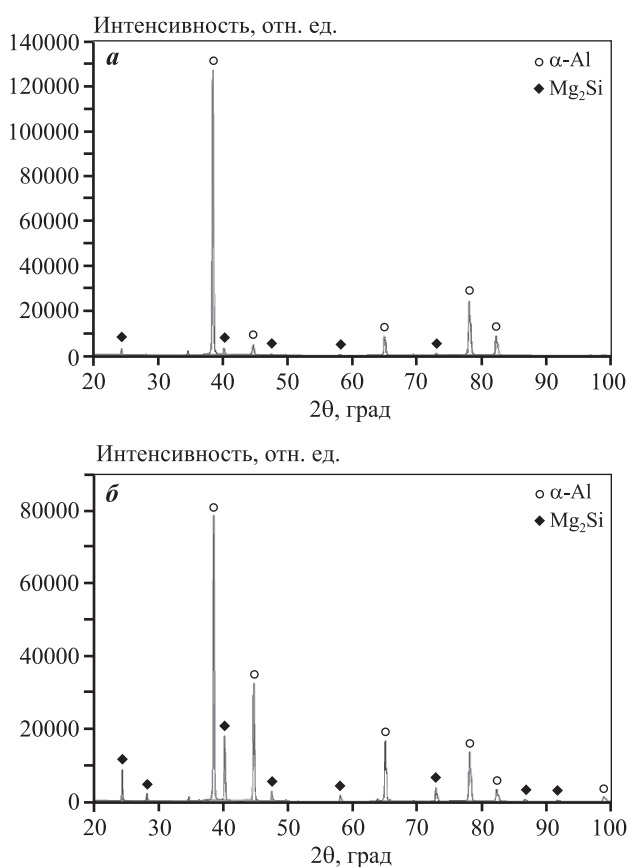


Рис. 2. Дифрактограммы образцов алюмоматричных композитов Al + 5 мас.% Mg₂Si (а) и Al + 15 мас.% Mg₂Si (б) в исходном состоянии

Fig. 2. XRD patterns of samples of aluminum matrix composites Al + 5 wt.% Mg₂Si (a) and Al + 15 wt.% Mg₂Si (b) in the initial state

Микроструктуры литых образцов алюмоматричных композитов при различных режимах облучения расплавов НЭМИ, в сравнении с необработанным состоянием, приведены на рис. 3 и 4.

Видно, что с повышением амплитуды генератора НЭМИ в сплавах с 5 и 15 мас.% Mg₂Si происходит измельчение структурных составляющих матричного сплава, в частности α -твердого раствора и эвтектики. Наибольший модифицирующий эффект был зафиксирован при амплитуде 15 кВ (см. рис. 3, з). При этом во всем диапазоне опробованных вариантов амплитуды генератора НЭМИ не наблюдали существенных различий в размерах и морфологии первичных кристаллов Mg₂Si. Размеры образовавшихся частиц во всех случаях находились в интервале 20—30 мкм. Характер воздействия НЭМИ на изменение морфологии и дисперсности структурных составляющих матрицы

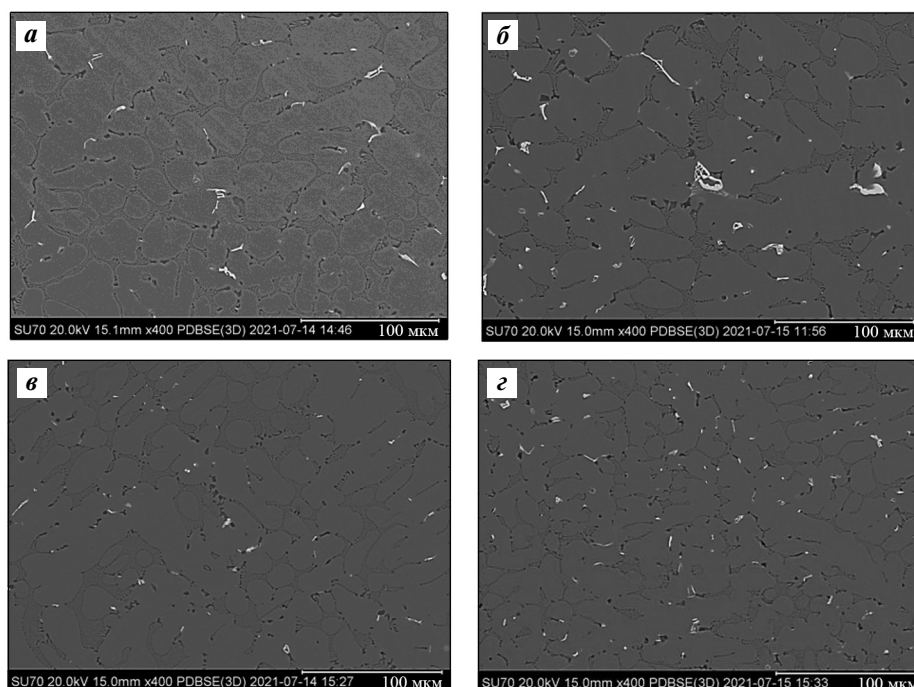


Рис. 3. Репрезентативные снимки структуры алюмоматричного композита Al + 5 мас.% Mg_2Si в исходном состоянии (а) и после обработки расплавов НЭМИ с амплитудой 5 кВ (б), 10 кВ (в) и 15 кВ (г)

Fig. 3. Representative images of the structure of the aluminum matrix composite Al + 5 wt.% Mg_2Si in the initial state (a) and after treatment of the melts by NEPs with an amplitude of 5 kV (б), 10 kV (в), and 15 kV (г)

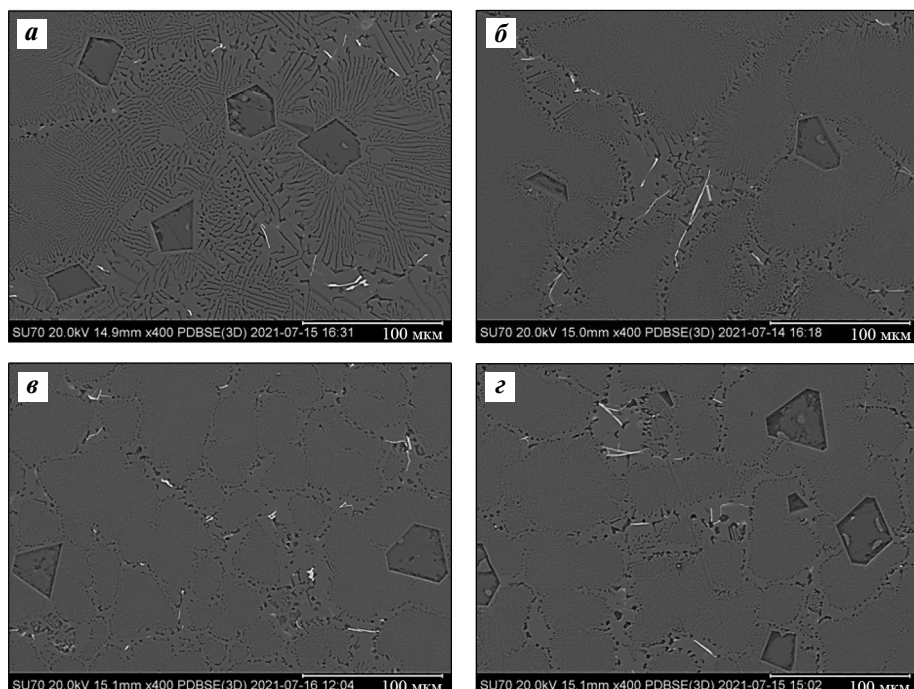


Рис. 4. Репрезентативные снимки структуры алюмоматричного композита Al + 15 мас.% Mg_2Si в исходном состоянии (а) и после обработки расплавов НЭМИ с амплитудой 5 кВ (б), 10 кВ (в) и 15 кВ (г)

Fig. 4. Representative images of the structure of the aluminum matrix composite Al + 15 wt.% Mg_2Si in the initial state (a) and after treatment of the melts by NEPs with an amplitude of 5 kV (б), 10 kV (в), and 15 kV (г)

качественно схож с результатами, полученными ранее при облучении расплава низколегированного алюминиевого сплава AA511 [16].

Систему Al—Mg₂Si принято термодинамически описывать как бинарную псевдоэвтектическую систему с точкой псевдоэвтектики при 13,9 мас.% Mg₂Si (рис. 5). При превышении этой концентрации кристаллы Mg₂Si выпадают в переходной двухфазной области как первичная фаза. В области доэвтектических составов псевдобинарной системы Al—Mg₂Si (5 мас.% Mg₂Si) кристаллизация начинается в двухфазной области $L + \alpha\text{-Al}$.

При 15 мас.% фазы Mg₂Si композит находится в заэвтектической области, при этом начало кристаллизации происходит в двухфазной области $L + \text{Mg}_2\text{Si}$, существующей в интервале температур 594—578 °С. Первичная фаза Mg₂Si в алюмоматричных композитах Al—Mg₂Si может быть представлена широким многообразием характерных морфологий, включая октаэдры, дендриты, нерегулярные многогранники и др., что обусловлено особенностями роста кристаллов [17—19]. При относительно низких концентрациях магния и кремния в заэвтектическом композите Al—Mg₂Si фаза Mg₂Si имеет форму правильных многогранников и небольшие размеры. При повышении содержания Mg и Si (суммарная концентрация — около 18 мас.% и выше) кристаллы Mg₂Si вырастают до

весьма крупных размеров, а их форма изменяется на грубую дендритную с острыми краями [20]. Такая форма приводит к концентрации напряжений и инициирует зарождение трещин, снижая механические свойства композитов и ограничивая их потенциальные области применения. Переход морфологии первичной фазы Mg₂Si от дендритной к нерегулярным или регулярным формам многогранников может быть обусловлен термодинамической неустойчивостью границ раздела твердой и жидкой фаз при различных условиях теплоотвода. Изменение концентрационного переохлаждения приводит к изменению формы, в которой развивается граница раздела фаз, что и обуславливает морфологические переходы первичных кристаллов Mg₂Si.

Воздействие наносекундных электромагнитных импульсов на металлические расплавы описывается с позиций квазикристаллической модели, причем предполагается, что в результате облучения возникают флуктуации энергии, меняется структура ближнего порядка в расположении атомов и сокращается продолжительность их существования, снижается температура разупорядочения структуры [21—24]. При этом увеличение степени переохлаждения расплава приводит к повышению скорости образования центров зарождения твердой фазы в единице объема расплава. Предположительно, наблюдаемый характер влияния НЭМИ на структуру композитов в заэвтектической области составов связан с особенностями их кристаллизационного поведения. Температурный диапазон существования двухфазной области $L + \text{Mg}_2\text{Si}$ значительно ниже температур облучения НЭМИ — по-видимому, в связи с этим НЭМИ не оказывает влияния на термодинамическое состояние границ «первичный кристалл Mg₂Si — расплав».

Таким образом, при температурных режимах плавки, использующихся для промышленных сплавов системы Al—Mg—Si, облучение расплавов наносекундными электромагнитными импульсами в опробованном диапазоне амплитуд генератора оказывает модифицирующее воздействие только на элементы структуры матричного сплава, но практически не отражается на изменении размеров и морфологии первичных кристаллов фазы Mg₂Si. В то же время ранее полученные результаты [25] по температурно-временной обработке расплавов алюмоматричных композитов системы Al—Mg₂Si показали высокую эффективность тепловых воздействий на композиционные распла-

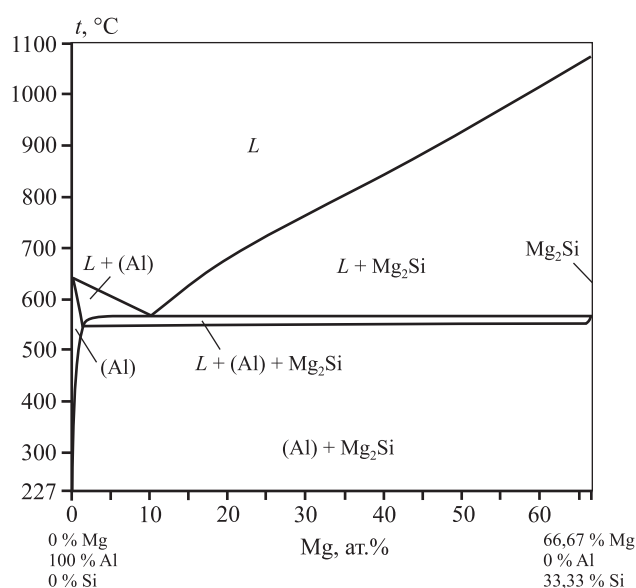


Рис. 5. Псевдобинарная диаграмма Al—Mg₂Si (по данным базы MSI Eureka)

Fig. 5. Pseudo-binary diagram Al—Mg₂Si (according to MSI Eureka database)

вы с позиций управления структурно-морфологическими параметрами эндогенных армирующих частиц. Основываясь на полученных данных, целесообразно применение комплексных воздействий на композиционные расплавы температурно-временной (термоскоростной) обработкой и облучением наносекундными электромагнитными импульсами, что позволит влиять на дисперсность и морфологию всех фазовых составляющих алюмоматричных композитов Al—Mg₂Si. Другим вариантом, требующим дополнительных исследований и выходящим за рамки данной работы, может быть облучение расплавов НЭМИ в процессе кристаллизации.

Заключение

Исследовано влияние обработки расплавов НЭМИ на процессы структурообразования алюмоматричных композитов системы Al—Mg₂Si. При этом облучение расплавов НЭМИ проводили в диапазоне амплитуд генератора от 5 до 15 кВ.

Показано, что облучение расплавов НЭМИ приводит к измельчению структурных составляющих матричного сплава, но практически не влияет на изменение размеров и морфологии первично кристаллизующихся частиц Mg₂Si. Это объясняется особенностями кристаллизационного поведения композитов — так как температурный диапазон существования двухфазной области L + Mg₂Si значительно ниже температур облучения, НЭМИ не оказало влияния на термодинамическое состояние границ «первичный кристалл Mg₂Si — расплав».

Показано, что перспективным вариантом одновременного модифицирующего воздействия на все структурные составляющие алюмоматричных композитов Al—Mg₂Si (твердый раствор, эвтектика, первичные частицы Mg₂Si) является комбинирование термоскоростной обработки и облучения расплавов НЭМИ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00687).

Acknowledgments: *This research was funded by the Russian Science Foundation (Project № 20-19-00687).*

Литература/References

1. Mortensen A., Llorca J. Metal matrix composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. Vol. 40. Iss. 1. P. 243—270. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104511.
2. Rohatgi P.K., Ajay Kumar P., Chelliah N.M., Rajan T.P.D. Solidification processing of cast metal matrix composites over the last 50 years and opportunities for the future. *JOM*. 2020. Vol. 72. No. 8. P. 2912—2926. DOI: 10.1007/s11837-020-04253-x.
3. Mavhungu S.T., Akinlabi E.T., Onitiri M.A., Varachia F.M. Aluminum matrix composites for industrial use: Advances and trends. *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 7. P. 178—182. DOI: 10.1016/j.promfg.2016.12.045.
4. Georgatis E., Lekatou A., Karantzalis A.E., Petropoulos H., Katsamakis S., Poulia A. Development of a cast Al—Mg₂Si—Si in situ composite: Microstructure, heat treatment, and mechanical properties. *J. Mater. Eng. Perform.* 2013. Vol. 22. P. 729—741.
5. Moharami A., Razaghian A., Babaei B. Role of Mg₂Si particles on mechanical, wear, and corrosion behaviors of friction stir welding of AA6061-T6 and Al—Mg₂Si composite. DOI: 10.1177/0021998320925528.
6. Liu Z., Xie M., Liu X.M. Microstructure and properties of in-situ Al—Si—Mg₂Si composite prepared by melt superheating. *Appl. Mech. Mater.* 2011. Vol. 52. P. 750—754. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.52-54.750.
7. Nordin N.A., Farahany S., Ourdjini A., Abu Bakar T.A., Hamzah E. Refinement of Mg₂Si reinforcement in a commercial Al—20%Mg₂Si in-situ composite with bismuth, antimony and strontium. *Mater. Charact.* 2013. Vol. 86. P. 97—107.
8. Si Y., Kevluzov D.S. Research on the long-lasting and remelting properties of Nd modification effect on cast Al—Mg₂Si metal matrix composite. *Mater. Sci. Forum.* 2020. Vol. 1001. P. 196—201. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.1001.196.
9. Khorshidi R., Honarbakhsh Raouf A., Emamy M., Campbell J. The study of Li on the microstructure and tensile properties of cast Al—Mg₂Si metal matrix composite. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 9026—9033.
10. Zhao Y.G., Qin Q.D., Zhou W., Liang Y.H. Microstructure of the Ce-modified in situ Mg₂Si/Al—Si—Cu composite. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 389. P. L1—L4.
11. Deev V.B., Prusov E.S., Kutsenko A.I. Theoretical and experimental evaluation of the effectiveness of aluminum melt treatment by physical methods. *Metall. Ital.* 2018. No. 2. P. 16—24.
12. Konovalov S.V., Danilov V.I., Zuev L.B., Filip'ev R.A., Gromov V.E. On the influence of the electrical potential on the creep rate of aluminum. *Phys. Solid State.* 2007. Vol. 49 (8). P. 1457—1459. DOI: 10.1134/S1063783407080094.
13. Aryshenskii E., Hirsch J., Yashin V., Konovalov S., Kawalla R. Influence of local inhomogeneity of thermomechanical treatment conditions on microstructure evolution in aluminum alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 2018.

- Vol. 27 (12). P. 6780—6799. DOI: 10.1007/s11665-018-3733-8.
14. Nordin N.A., Abubakar T., Hamzeh E., Farahany S., Ourdjini A. Effect of superheating melt treatment on Mg₂Si particulate reinforcement in Al—Mg₂Si—Cu in situ composite. *Procedia Eng.* 2017. Vol. 184. P. 595—603.
 15. Zhang J.T., Zhao Y.G., Xu X.F., Liu X.B. Effect of ultrasonic on morphology of primary Mg₂Si in in-situ Mg₂Si/Al composite. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2013. Vol. 23. P. 2852—2856.
 16. Деев В.Б., Ру Э.Х., Прусов Е.С., Ермаков М.А., Гончаров А.В. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов системы Al—Mg—Si обработкой жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. No. 4. С. 32—41.
Deev V.B., Ri E.H., Prusov E.S., Ermakov M.A., Goncharov A.V. Grain refinement of casting aluminum alloys of the Al—Mg—Si system by processing the liquid phase using nanosecond electromagnetic pulses. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2021. Vol. 62. No. 5. P. 522—530.
 17. Li J., An Q., Wu S., Li F., Lü S., Guo W. Relationship of Mg₂Si morphology with Mg₂Si content and its effect on properties of in-situ Mg₂Si/Al—Cu composites. *J. Alloy Compd.* 2019. Vol. 808. Paper 151771.
 18. Li C., Wu Y.Y., Li H., Liu X.F. Morphological evolution and growth mechanism of primary Mg₂Si phase in Al—Mg₂Si alloys. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 1058—1067. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.10.036.
 19. Li C., Wang C., Ju H., Xue X., Zha M., Wang H. Prediction of modified morphology for primary Mg₂Si induced by trace-element adsorption: A first-principles study. *Materialia.* 2020. Vol. 14. Paper 100875. DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100875.
 20. Bhandari R., Mallik M., Mondal M.K. Microstructure evolution and mechanical properties of in situ hypereutectic Al—Mg₂Si composites. *AIP Conf. Proc.* 2019. Vol. 2162. Paper 020145. DOI: 10.1063/1.5130355.
 21. Deev V., Ri E., Prusov E. Effect of aluminum melt treatment by nanosecond electromagnetic pulses on structure and properties of castings. In: *Proc. 73-rd World foundry congress «Creative Foundry» (WFC 2018)* (Polish Foundrymen's Association). 2018. P. 155—156.
 22. Krymsky V., Shaburova N. Applying of pulsed electromagnetic processing of melts in laboratory and industrial conditions. *Materials.* 2018. Vol. 11. No. 6. Paper 954.
 23. Ri E.K., Hosen R., Ermakov M.A., Knyazev G.A., Dzhou B.L., Ri V.E. Solidification of low-silicon iron under the action of nanosecond electromagnetic pulses. *Steel Trans.* 2013. Vol. 43. No. 8. P. 471—473.
 24. Krymsky V.V., Shaburova N.A., Litvinova E.V. Microstructure and properties of cast metal treated with electromagnetic pulses while in molten state. *Mater. Sci. Forum.* 2016. Vol. 843. P. 106—110.
 25. Deev V., Prusov E., Rakhuba E. Physical methods of melt processing at production of aluminum alloys and composites: Opportunities and prospects of application. *Mater. Sci. Forum.* 2019. Vol. 946. P. 655—660. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.946.655.

НАСЛЕДСТВЕННОЕ ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОТХОДОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al–Si–Mg И Al–Mg

© 2022 г. К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, Р.М. Биктимиров, А.П. Новиков

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 18.02.22 г., доработана 07.03.22 г., подписана в печать 10.03.22 г.

Аннотация: Представлены результаты исследований по влиянию состава шихты на структуру и механические свойства литейных алюминиевых сплавов систем Al–Si–Mg (АК9ч) и Al–Mg (АМг6л). Показано, что вовлечение в состав шихты деформированных отходов (электротехнических отходов алюминия и баночных отходов на основе сплава 3104 – для АК9ч; пластин сплава АМг6 – для АМг6л) способствует формированию дисперсной микро- и макроструктуры рабочих сплавов в твердом состоянии. Исследовано влияние модифицирования (лигатура AlSr20 – для АК9ч; лигатура AlTi5 – для АМг6л) на структуру и механические свойства сплавов, полученных по различным вариантам шихты. Эксперименты по влиянию состава шихты на модифицируемость сплавов АК9ч и АМг6л выявили, что структура деформированных отходов частично наследуется рабочими сплавами через жидкое состояние. При близких химических составах меньшими размерами микро- и макроструктуры и повышенными механическими свойствами (предел прочности и относительное удлинение при растяжении) характеризуются сплавы, полученные с использованием повышенной доли деформированных отходов в составе шихты. Установлено, что в таких сплавах превышение определенного количества элемента-модификатора (0,06 % Sr – для сплава АК9ч; 0,04 % Ti – для сплава АМг6л) обуславливает проявление эффекта перемодифицирования. Это выражается в укрупнении параметров микро- и макроструктуры, а также снижении предела прочности при растяжении. Полученные результаты показывают, что оптимальное количество доли деформированных отходов в составе шихты позволит на практике сократить расход дорогостоящих модифицирующих лигатур с обеспечением гарантированного эффекта от модифицирования.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, деформированные отходы, модифицирование, структура, механические свойства, явление структурной наследственности.

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

Никитин В.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: tlp@samgtu.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 кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: r.biktimirov1995@gmail.com.

Новиков А.П. – магистрант кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Для цитирования: Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю., Биктимиров Р.М., Новиков А.П. Наследственное влияние деформированных отходов на эффективность модифицирования сплавов систем Al–Si–Mg и Al–Mg. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 3. С. 38–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2022-3-38-46.

Hereditary influence of deformed waste on the efficiency of Al–Si–Mg and Al–Mg alloy modification

K.V. Nikitin, V.I. Nikitin, I.Yu. Timoshkin, R.M. Biktimirov, A.P. Novikov

Samara State Technical University (SSTU), Samara, Russia

Received 18.02.2022, revised 07.03.2022, accepted for publication 10.03.2022

Abstract: The paper provides the results of studies into the effect of the charge composition on the structure and mechanical properties of Al–Si–Mg (AK9ch) and Al–Mg (AMg6l) cast aluminum alloys. It was shown that deformed waste included in the charge composition (electrical waste of aluminum and waste of beverage cans based on the 3104 alloy – for AK9ch; AMg6 alloy plates – for AMg6l) contributes to the formation of dispersed micro- and macrostructure of working alloys in the solid state. The effect of modification (AlSr20 master alloy – for

AK9ch; AlTi5 master alloy – for AMg6l) on the structure and mechanical properties of alloys obtained with various charge options was studied. Experiments on the effect of the charge composition on the AK9ch and AMg6l modifiability showed that the deformed waste structure is partially inherited by working alloys through the liquid state. With similar chemical compositions, alloys obtained with an increased proportion of deformed waste in the charge composition feature by smaller micro- and macrostructure sizes and improved mechanical properties (tensile strength and tensile elongation). It was found that when a certain amount of the modifier element (0.06 % Sr for the AK9ch alloy; 0.04 % Ti for the AMg6l alloy) is exceeded in these alloys, the over-modification effect appears. This is expressed in enlarged micro- and macrostructure parameters, as well as lowered tensile strength. The results obtained show that the optimal amount of the deformed waste proportion in the charge composition will make it possible to reduce the consumption of expensive modifying master alloys with a guaranteed effect of modification in practice.

Keywords: aluminum alloys, deformed waste, modification, structure, mechanical properties, structural heredity phenomenon.

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

Nikitin V.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU. E-mail: tlp@samgtu.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. E-mail: r.biktimirov1995@gmail.com.

Novikov A.P. – master student, Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU. E-mail: tlp@samgtu.ru.

For citation: Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Biktimirov R.M., Novikov A.P. Hereditary influence of deformed waste on the efficiency of Al–Si–Mg and Al–Mg alloy modification. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 38–46 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2022-3-38-46.

Введение

Наряду с рафинированием и дегазацией модифицирование структуры является основным технологическим приемом, направленным на обеспечение гарантированного уровня механических и эксплуатационных свойств литых изделий из сплавов на основе алюминия [1–8].

Все способы модифицирования можно разделить на три большие группы: химическое модифицирование (введение в расплавы химических элементов-модификаторов в составе флюсов (солевых композиций) или лигатур); физическое (воздействие на расплавы высокотемпературным перегревом, ультразвуком, магнитными полями, вибрацией и т.д.); комплексное (сочетание химических добавок и физических воздействий). В силу ряда причин наибольшее распространение получило химическое модифицирование.

Широкое распространение для производства литых алюминиевых изделий получили сплавы системы Al–Si. В мировой практике для модифицирования доэвтектических силуминов используются лигатуры систем Al–Ti, Al–Ti–B, Al–Zr и др. [3, 4, 9–11]. Известно, что модифицирующий эффект титана возрастает в присутствии бора [11, 12]. Элементы-модификаторы (Zr, Ti, B), в первую очередь, оказывают модифицирующее воздействие на дендриты α -Al по зародышеобразующему механизму. Измельчение кристаллов эвтектиче-

ского кремния в доэвтектических и эвтектических силуминах эффективно осуществляется в случае применения лигатуры Al–Sr [13–15].

В качестве модификаторов для сплавов системы Al–Mg тоже широко используются зародышеобразующие элементы-модификаторы (Zr, Ti, Sc), которые вводятся в расплавы в составе лигатур [16–19]. Модифицирование структуры сплавов Al–Mg небольшими добавками скандия и/или циркония обеспечивает не только измельчение структуры и повышение механических свойств, но и улучшение деформационной обработки, а также обработки резанием [20].

Однако единое мнение о механизмах модифицирования алюминиевых сплавов элементами-модификаторами у исследователей до сих пор отсутствует [21, 22].

В реальных производственных условиях для получения фасонных отливок применяются различные шихтовые материалы: чушковые сплавы, лигатуры, возврат собственного производства, переплавы технологических остатков, различные виды отходов и т.д. Каждый элемент шихты содержит в себе определенную структурную информацию, которая оказывает наследственное влияние на качество рабочих сплавов и литых изделий из них. Такое многообразие структурной информации в многофакторной системе «шихта–расплав–литое

изделие» затрудняет понимание механизмов модифицирования и управление ими [23, 24].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния деформированных отходов в составе шихты на эффективность модифицирования сплавов систем Al—Si—Mg и Al—Mg добавками микрокристаллических лигатур AlSr10 и AlTi5.

Материалы и методика экспериментов

Эксперименты проводили на литейных сплавах АК9ч (система Al—Si—Mg) и АМг6л (система Al—Mg), химические составы которых даны в табл. 1, 2. В табл. 3, 4 представлены шихтовые материалы,

Таблица 1. Химический состав сплава АК9ч (ГОСТ 1583-93)

Table 1. AK9ch alloy chemical composition (GOST 1583-93)

Основные легирующие элементы, %			Примеси, %, не более				
Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Ti + Zr
8,0–10,5	0,20–0,35	0,2–0,5	0,5	0,3	0,3	0,1	0,12

Таблица 2. Химический состав сплава АМг6л (ГОСТ 1583-93)

Table 2. AMg6l alloy chemical composition (GOST 1583-93)

Основные легирующие элементы, %				Примеси, %, не более				
Mg	Zr	Be	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Si
6,0–7,0	0,05–0,20	0,02–0,10	0,05–0,15	0,02	0,1	0,15	0,10	0,20

Таблица 3. Шихтовые материалы для приготовления сплава АК9ч (система Al—Si—Mg)

Table 3. Charge materials for AK9ch alloy preparation (Al—Si—Mg system)

№ п/п	Наименование	ГОСТ	Вид, характеристика
Вариант К I			
1	Алюминий первичный марки А5	11069-2001	Первичный чушковый алюминий
2	Лигатура AlSi20	53777-2010	Чушковая лигатура
3	Магний чушковый Мг90	804-93	Первичный чушковый магний
4	Лигатура AlMn10	53777-2010	Чушковая лигатура
5	Отходы сплава АК9ч	54564-2011	Литые отходы, образующиеся при литье в кокиль, в виде прибылей
6	Лигатура AlSr10	53777-2010	Микрокристаллическая лигатура для модифицирования структуры, полученная кристаллизацией в водоохлаждаемом валковом кристаллизаторе
Вариант К II			
7	Алюминий электротехнический марки А5Е		Электротехнические отходы в виде проволоки Ø 3–5 мм
8	Магний чушковый Мг90	804-93	Первичный чушковый магний
9	Лигатура AlSi20	53777-2010	Чушковая лигатура
10	Отходы сплава 3104 (Al—Mn—Mg)	54564-2011	Баночные отходы
11	Лигатура AlSr10	53777-2010	Микрокристаллическая лигатура для модифицирования структуры, полученная кристаллизацией в водоохлаждаемом валковом кристаллизаторе

Таблица 4. Шихтовые материалы для приготовления сплава АМг6л (система Al–Mg)

Table 4. Charge materials for AMg6l alloy preparation (Al–Mg system)

№ п/п	Наименование	ГОСТ	Вид, характеристика
Вариант МI			
1	Алюминий первичный марки А85	11069-2001	Первичный чушковый алюминий
2	Магний чушковый марки Мг95	804-93	Первичный чушковый магний
3	Отходы сплава АМг6л	54564-2011	Литые отходы, образующиеся при литье в песчано-глинистые формы, в виде прибылей
4	Лигатура AlTi5	53777-2010	Микрористаллическая лигатура для модифицирования структуры, полученная кристаллизацией в водоохлаждаемом валковом кристаллизаторе
5	Лигатура AlBe3	53777-2010	Чушковая лигатура
Вариант МII			
6	Алюминий первичный марки А85	11069-2001	Первичный чушковый алюминий
7	Магний чушковый марки Мг95	804-93	Первичный чушковый магний
8	Отходы сплава АМг6	54564-2011	Деформированные отходы в виде пластин толщиной 2 мм
9	Лигатура AlTi5	53777-2010	Микрористаллическая лигатура для модифицирования структуры, полученная кристаллизацией в водоохлаждаемом валковом кристаллизаторе
10	Лигатура AlBe3	53777-2010	Чушковая лигатура

использованные для приготовления сплавов АК9ч и АМг6л.

Составы шихт по вариантам KI (АК9ч) и MI (АМг6л) включали в себя, в основном, чушковые шихтовые материалы и литой возврат собственного производства в виде прибыльных частей литейно-питающих систем. В составы шихт по вариантам KII (АК9ч) и MII (АМг6л) были введены деформированные отходы (Д-шихта).

Применяемые отходы перед загрузкой в плавильную печь предварительно очищали и обезжиривали. Баночные отходы после очистки подвергали прессованию в брикеты. Сплавы готовили в индукционной тигельной печи марки УИП-001 (РЭЛТЭК, РФ) в графитовом тигле емкостью 10 кг по Al. Модифицирование лигатурами (AlSr20 — для АК9ч, AlTi5 — для АМг6) не осуществляли. Перед разливкой при температуре 750 ± 5 °C расплав АК9ч рафинировали флюсовой комплексной композицией «Эвтектика» (ТУ-ВУ 100196035.018-2010), расплав АМг6 — карналлитовым флюсом (ТУ 1714-470-05785388-2011). После выдержки в течение 20 мин с зеркала расплава снимали шлак, пе-

ремешивали и производили разливку в чугунные изложницы. Далее полученные шихтовые заготовки переплавляли отдельно в тигельных печах сопротивления GRAFICARBO GF.1100 (компания GRAFICARBO, Италия) в графитовых тиглях емкостью 1 кг по Al. Модифицирование расплавов лигатурами производили при $t = 720 \div 730$ °C и после выдержки в течение 15 мин осуществляли заливку в кокиль, получая опытные отливки типа «Пластина» толщиной 15 мм. Лигатуру AlSr20 вводили в сплав АК9ч из расчета 0,04; 0,06; 0,08 мас.% по стронцию; лигатуру AlTi5 в сплав АМг6л — из расчета 0,02; 0,04; 0,06 мас.% по титану.

Химический состав сплавов определяли спектральным методом на спектроанализаторе ARL 3460 (компания «Thermo Fisher Scientific (Eucubens) 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). Метал-

Таблица 5. Химический состав опытных сплавов АК9ч

Table 5. Chemical composition of experimental AK9ch alloys

Вариант состава шихты	Основные легирующие элементы, %			Примеси, %				
	Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Ti
KI	9,5	0,27	0,3	0,25	0,03	0,03	0,01	0,05
KII	9,43	0,26	0,3	0,26	0,15	0,03	0,01	0,05

Таблица 6. Химический состав опытных сплавов АМг6л

Table 6. Chemical composition of experimental АМг6l alloy

Вариант состава шихты	Основные легирующие элементы, %				Примеси, %, не более				
	Mg	Zr	Be	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Si
MI	6,45	0,08	0,070	0,08	0,018	0,020	0,060	0,030	0,020
MII	6,51	0,07	0,071	0,08	0,019	0,017	0,061	0,028	0,015

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

В табл. 5, 6 приведены химические составы опытных сплавов, полученных по различным вариантам шихтовых составов (см. табл. 3 и 4 соответственно) до введения модифицирующих лигатур.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Модифицирование сплава АК9ч

На рис. 1 представлены микроструктуры опытного сплава в зависимости от варианта шихты до

модифицирования лигатурой AlSr20. Видно, что приготовление сплава по варианту шихты KII (рис. 1, б) способствует формированию более измельченных фазовых составляющих по сравнению с вариантом KI (рис. 1, а).

Сохранение структурной информации от Д-шихты и ее трансляция через жидкое состояние подтверждаются сравнительным анализом микроструктуры сплавов, полученных по вариантам шихты KI и KII (рис. 2). При одинаковом количестве введенного стронция сплав, приготовленный по варианту KI, характеризуется укрупненными размерами дендритов α -Al и кристаллов эвтектического кремния (Si_3) по срав-

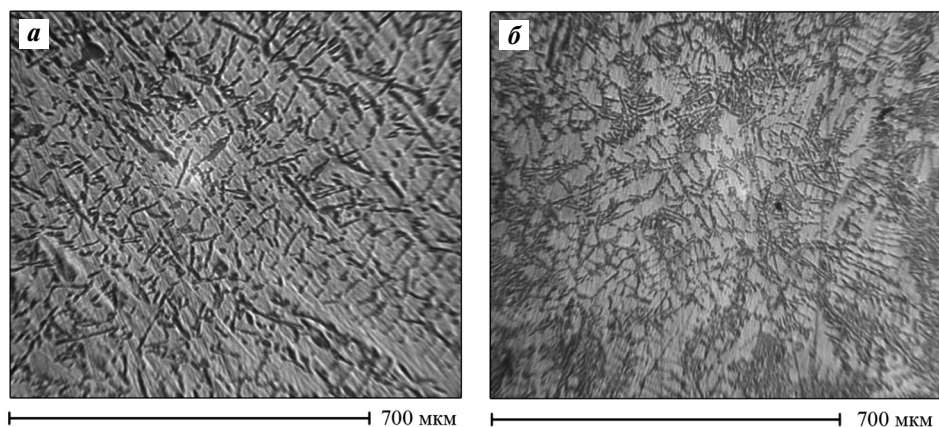


Рис. 1. Микроструктура опытного сплава АК9ч до модифицирования
а, б – составы шихт KI и KII соответственно

Fig. 1. Microstructure of experimental AK9ch alloy before modification
а, б – compositions of KI and KII charges, respectively

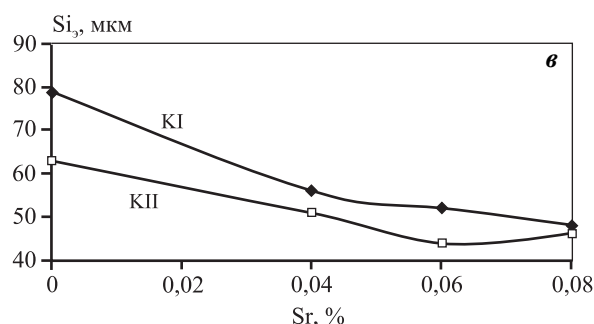
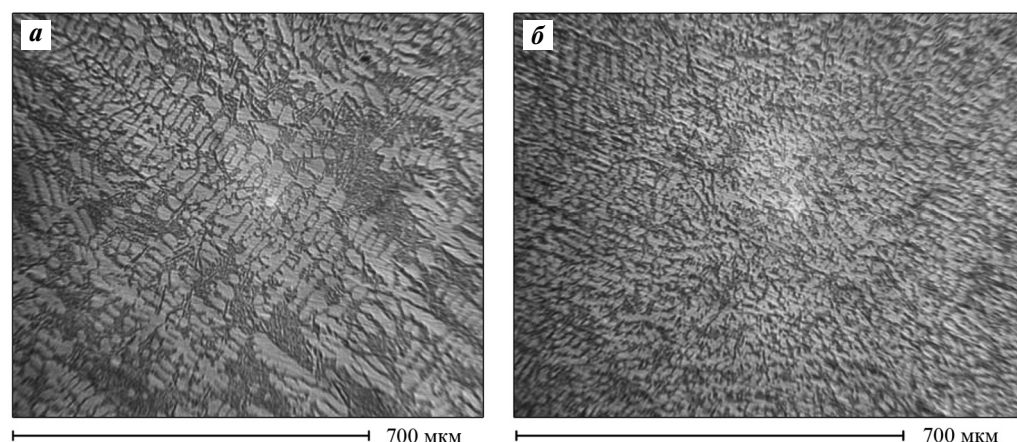


Рис. 2. Влияние состава шихты на структуру и размеры эвтектического кремния (Si_3) сплава АК9ч

а, б – микроструктура сплавов, полученных, соответственно, по вариантам КИ и КII при введении 0,06 % Sr

в – влияние количества вводимого Sr на размеры Si_3

Fig. 2. Effect of charge composition on the structure and size of eutectic silicon (Si_3) of AK9ch alloy

а, б – microstructure of alloys obtained according to KI and KII options, respectively, with 0.06 % Sr added

в – effect of Sr quantity added on Si_3 size

нению со сплавом, приготовленным по варианту КII.

На рис. 3 показано влияние состава шихты и модифицирования на механические свойства сплава АК9ч. Анализ результатов, представленных на рис. 3, свидетельствует, что состав шихты оказывает наследственное влияние на склонность сплава к модифицированию. Модифицирование стронцием способствует росту механических свойств сплава. Однако при одинаковых химических составах сплав, полученный из шихтовых материалов по варианту КИ, характеризуется пониженным пределом прочности (рис. 3, *а*) и относительным удлинением (рис. 3, *б*) по сравнению со сплавом, полученным по варианту КII, во всем исследованном диапазоне вводимого Sr. Кроме того, предел прочности (рис. 3, *а*) сплава, полученного из шихты по варианту КII, достигает максимума при количестве стронция 0,06 %, а затем снижается. Установленный эффект можно объяснить перемодифицированием сплава, приготовленного с использованием в составе Д-шихты деформированных отходов электротехнического алюминия и банок.

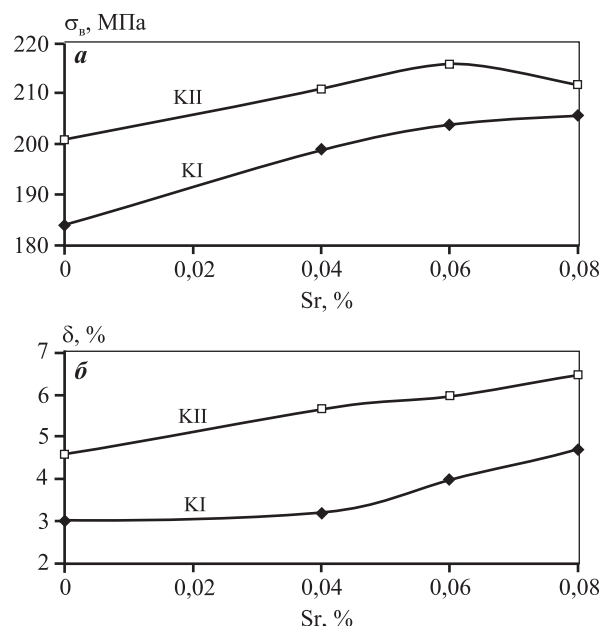


Рис. 3. Влияние состава шихты на механические свойства сплава АК9ч при модифицировании

а, б – соответственно предел прочности при растяжении и относительное удлинение

Fig. 3. Effect of charge composition on AK9ch alloy mechanical properties at modification

а, б – tensile strength and tensile elongation, respectively

Модифицирование сплава АМгбл

Замена в составе шихты крупнокристаллических литых отходов в виде прибылей (вариант шихты МI) на деформированные отходы (вариант шихты МII) способствовала измельчению макрозерна сплава АМгбл до модифицирования (рис. 4). Прибыли, обеспечивающие питание отливки в форме, затвердевают в последнюю очередь, что обуславливает формирование в них крупнокристаллической структуры и повышенной газоусадочной пористости. Такая отрицательная структурная информация наследуется и транслируется через жидкое состояние в рабочий сплав. Д-шихта, как и в экспериментах со сплавом АК9ч, оказывает положительное наследственное влияние на структуру рабочего сплава.

Сохранение структурной информации от Д-шихты и ее трансляция через жидкое состояние подтверждаются сравнительным анализом макроструктуры сплавов, полученных по вариантам МI и МII (рис. 5). Сплав, полученный по варианту МII, характеризуется меньшими размерами макрозерен (R) во всем исследованном интервале вводимого титана.

На рис. 6 показано влияние состава шихты и модифицирования на механические свойства сплава АМгбл. Модифицирование титаном обеспечивает рост механических свойств сплава. Однако при одинаковых химических составах сплав, полученный из шихтовых материалов по варианту МI, характеризуется пониженным пределом прочности (рис. 6, а) и относительным удлинением (рис. 6, б) по сравнению со сплавом, полученным по вариан-

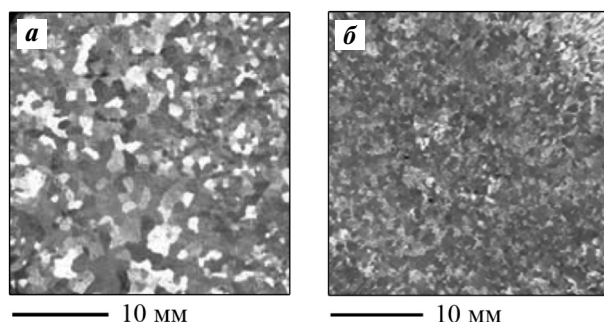


Рис. 4. Макроструктура опытного сплава АМгбл до модифицирования

а, б – соответственно составы шихты МI и МII

Fig. 4. Macrostructure of experimental AMg61 alloy before modification

а, б – M1 and MII charge compositions, respectively

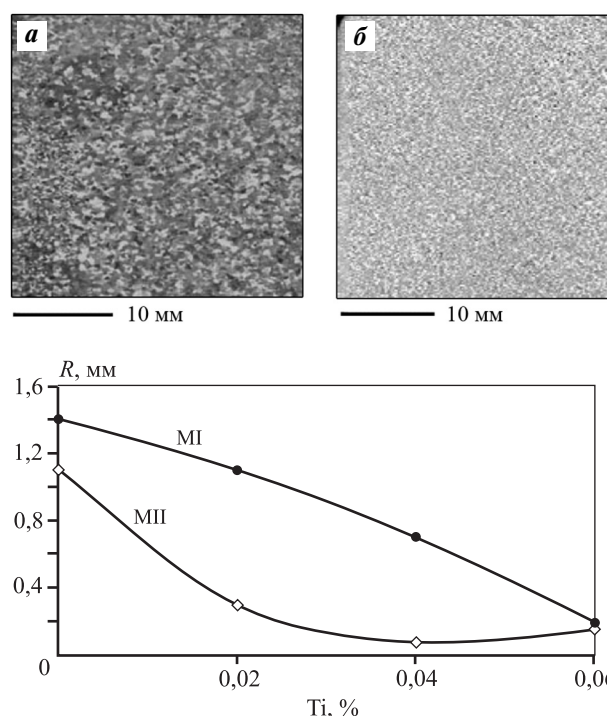


Рис. 5. Влияние состава шихты на размеры макрозерна сплава АМгбл

а, б – макроструктура сплавов, полученных, соответственно, по вариантам МI и МII при введении 0,04 % Ti
 а – влияние вводимого количества Ti на размеры макрозерна

Fig. 5. Effect of charge composition on AMg61 alloy macrograin size

а, б – macrostructure of alloys obtained according to M1 and MII options, respectively, with 0.04 % Ti added
 а – effect of Ti quantity added on macrograin size

ту МII, во всем исследованном диапазоне вводимого Ti. Кроме того, предел прочности и относительное удлинение сплава, полученного из шихты по варианту МII, достигают максимума при введении титана в количестве 0,04 %, а затем снижаются. Установленный эффект можно объяснить перемодифицированием сплава, приготовленного с использованием в составе Д-шихты деформированных листовых отходов сплава АМгбл.

Анализ полученных результатов (см. рис. 1, 4) показывает, что введение в состав шихты деформированных отходов (варианты КII и МII) обуславливает формирование более измельченной структуры рабочих сплавов АК9ч и АМГбл, чем в случае применения шихты, в составе которой преобладают чушковые шихтовые материалы (варианты KI и MI). Наследственное влияние Д-шихты сохраняется и при модифицировании сплавов лигатурами AlSr20 (АК9ч) и AlTi5 (АМГбл). Эф-

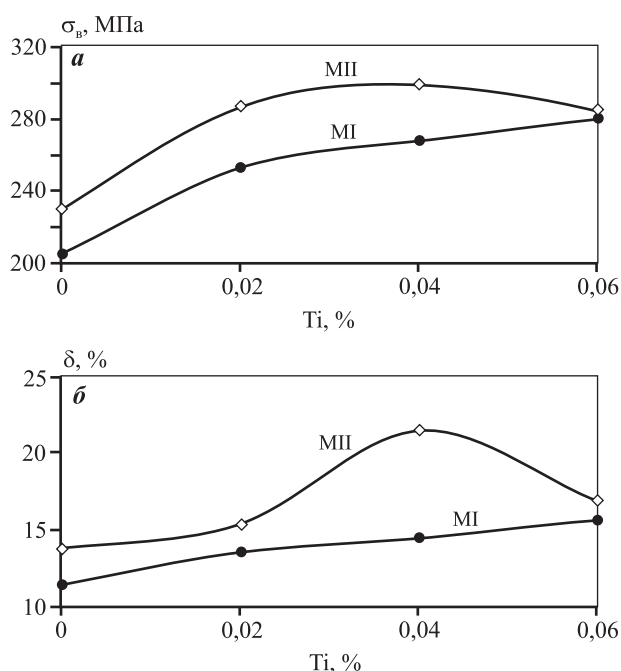


Рис. 6. Влияние состава шихты на механические свойства сплава АМгбл при модифицировании

а, б — соответственно предел прочности при растяжении и относительное удлинение

Fig. 6. Effect of charge composition on AMg6l alloy mechanical properties at modification

а, б — tensile strength and tensile elongation, respectively

фективность модифицирования увеличивается при использовании Д-шихты при меньших количествах вводимых модификаторов (см. рис. 2, 3, 5, 6). Наследственное влияние структуры Д-шихты [25] сохраняется в течение длительного времени во взаимосвязанной системе «шихта—расплав—литое изделие». В данном случае сохранение и трансляция унаследованной структурной информации через жидкое состояние объясняются следующими закономерностями явления структурной наследственности [23]:

— унаследованные дисперсные частицы и кластеры в расплаве являются генами структурной информации шихтового материала;

— унаследованные расплавом дисперсные частицы и кластеры являются потенциальными дозародышами и центрами кристаллизации.

Заключение

Согласно результатам выполненных исследований, состав шихты оказывает существенное на-

следственное влияние на структуру сплавов АК9ч (система Al—Si—Mg) и АМгбл (система Al—Mg). Использование в составе шихты деформированных отходов (баночных для сплава АК9ч и пластин для АМгбл) обуславливает формирование измельченной микро- и макроструктуры рабочих сплавов.

Структура рабочих сплавов оказывает наследственное влияние на их модифицируемость. При одинаковых количествах вводимых модификаторов (Sr — для АК9ч, Ti — для АМгбл) измельченной микро- и макроструктурой, а также повышенными пределом прочности и относительным удлинением характеризуются сплавы, полученные с применением Д-шихты (вариант КII — для АК9ч, вариант МII — для АМгбл).

Установлена повышенная склонность сплавов, полученных по вариантам КII (АК9ч) и МII (АМгбл), к перемодифицированию, что выражается в укрупнении микро- и макроструктуры, а также в незначительном снижении механических свойств.

Таким образом, оптимальное количество доли деформированных отходов в составе шихты позволит на практике сократить расход дорогостоящих модифицирующих лигатур с обеспечением гарантированного эффекта от модифицирования.

Литература/References

1. Murty B.S., Kori S.A., Chakraborty M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. *Int. Mater. Rev.* 2002. Vol. 47. No. 1. P. 3—29.
2. Sigworth G.K., Kuhn T.A. Grain refinement of aluminium casting alloys. *Int. J. Metalcast.* 2007. Vol. 1. Iss. 1. P. 31—40.
3. Sigworth G.K. The modification of Al—Si casting alloys: Important practical and theoretical aspects. *Int. J. Metalcast.* 2008. Vol. 2. No. 2. P. 19—40.
4. Faraji M., Katgerman L. Grain refinement and modification in hypoeutectic Al—Si alloys. *Foundry Trade J.* 2010. Vol. 184. P. 315—318.
5. Lakhwinder S., Geetesh G., Rupinderpreet S. Review of the latest developments in grain refinement. *Int. J. Modern Eng. Res.* 2012. Vol. 2. Iss. 4. P. 2724—2727.
6. Easton M.A., Qian M., Prasad A., StJohn D.H. Recent advances in grain refinement of light metals and alloys. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2016. No. 20. P. 13—24.
7. Zaguliaev D., Konovalov S., Ivanov Y., Gromov V. Effect of electron-plasma alloying on structure and mechanical properties of Al—Si alloy. *Appl. Surf. Sci.*

2019. Vol. 498. No. 143767. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143767.
8. Aryshenskii E., Hirsch J., Yashin V., Kononov S., Kawalla R. Influence of local inhomogeneity of thermomechanical treatment conditions on microstructure evolution in aluminum alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 2018. No. 27. P. 6780—6799.
9. Rathod N.R., Manghani J.V. Effect of modifier and grain refiner on cast Al—7Si aluminum alloy: A review. *Int. J. Emerg. Trends Eng. Dev.* 2012. Vol. 5. No. 2. P. 574—581.
10. Fang Q., Granger D. Porosity formation in modified and unmodified A356 alloy castings. *AFS Trans.* 1989. No. 97. P. 989—1000.
11. Safwan M.A. Al-Qawabah, Adnan I.O. Zaid. Different methods for grain refinement of materials. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2016. Vol. 7. Iss. 7. P. 1133—1140.
12. Rana R.S., Rajesh Purohit, Das S. Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum. *Int. J. Sci. Res. Publ.* 2012. Vol. 2. Iss. 6. P. 1—7.
13. Timpel M., Wanderka N., Schlesiger R., Yamamoto T., Lazarev N., Isheim D., Schmitz G., Matsumura S., Banhart J. The role of strontium in modifying aluminium—silicon alloys. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. Iss. 9. P. 3920—3928.
14. Chandra Sekhar Rao P.V., Satya Devi A., Basava Kumar K.G. Influence of melt treatments on dry sliding wear behavior of hypereutectic Al—15Si—4Cu cast alloys. *Jordan J. Mech. Ind. Eng.* 2012. Vol. 6. No. 1. P. 55—61.
15. Averkina A.I., Korchunov B.N., Nikanorov S.P., Osipov V.N. The effect of strontium on the mechanical properties of aluminum—silicon alloy. *Techn. Phys. Lett.* 2016. Vol. 42. No. 2. P. 201—203.
16. Mil'man Yu.V., Neikov O.D., Sirko A.I., Danilenko N.I., Samelyuk A.V., Zakharova N.P., Sharovskii A.I., Ivashchenko R.K., Goncharuk V.A., Chaikina N.G. Structure and properties of Al—Mg alloys depending on scandium and zirconium additions and production methods. *Powder Metall. Metal Ceram.* 2010. Vol. 49. No. 7—8. P. 430—437.
17. Wang Xu, Chen Guoqin, Li Bing, Wu Lianmei, Jiang Daming. Effects of Sc, Zr and Ti on the microstructure and properties of Al alloys with high Mg content. *Rare Metals.* 2010. Vol. 29. No. 1. P. 66—71.
18. Shi'ang Zhou, Zhen Zhang, Ming Li, Dejiang Pan, Hailin Su, Xiaodong Du, Ping Li, Yucheng Wu. Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of as-cast Al—Mg alloys. *Mater. Design.* 2016. Vol. 90. P. 1077—1084.
19. Kaiser M.S., Datta S., Roychowdhury A., Banerjee M.K. Effect of scandium on the microstructure and ageing behaviour of cast Al—6Mg alloy. *Mater. Charact.* 2008. Vol. 59. No. 11. P. 1661—1666.
20. Kaiser M.S., Datta S., Bandyopadhyay P.P., Guha A., Roychowdhury A., Banerjee M.K. Effect of grain refinement through minor additions of scandium and zirconium on the machinability of Al—Mg alloys. *J. Inst. Eng. (India): Ser. D.* 2013. Vol. 94. No. 1. P. 17—24.
21. Никитин В.И., Никитин К.В. О классификации модификаторов для получения литейных и деформируемых сплавов. *Металлургия машиностроения.* 2020. No. 6. С. 8—17.
Nikitin V.I., Nikitin K.V. Classification of modifiers for the production of cast and wrought alloys. *Metallurgiya mashinostroeniya.* 2020. No. 6. P. 8—17 (In Russ.).
22. Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю., Деев В.Б. Влияние модифицирования расплава лигатурами на основе алюминия с добавками редкоземельных и щелочноземельных металлов на структуру и свойства доэвтектических силуминов. *Металлург.* 2021. No. 6. С. 81—86.
Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Deev V.B. Effect of adding rare-earth and alkaline-earth metals to aluminum-based master alloys on the structure and properties of hypoeutectic silumines. *Metallurgist.* 2021. Vol. 65. No. 5—6. P. 681—688.
23. 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.).
24. 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.).
25. 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.
Nikitin V.I., Nikitina K.V., Timoshkin I.Yu., Biktimirov R.M. Synthesis of aluminum alloys from dispersed waste based on aluminum. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 6. P. 632—640.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИСАДОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ ЗАВАРКИ ДЕФЕКТОВ В ОТЛИВКАХ ИЗ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ12 (ZK51)

© 2022 г. А.В. Колтыгин, В.Е. Баженов, С.А. Таволжанский, С.В. Матвеев,
И.В. Плисецкая, М.В. Белов, А.В. Самохин, В.Д. Белов

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

Статья поступила в редакцию 02.02.22 г., доработана 01.04.22 г., подписана в печать 05.04.22 г.

Аннотация: В отливках, полученных из магниевых сплавов, часто возникают литейные дефекты усадочной природы или изъяны, связанные с поверхностным окислением металла в форме (загары). Подобные дефекты можно заделывать путем их разделки и последующей заварки или наплавки с использованием специальной присадочной проволоки. В России объем потребляемой присадочной проволоки очень мал, поэтому специально ее производством отечественные предприятия не занимаются, ограничиваясь импортом либо кустарно произведенными низкокачественными суррогатами. Тем не менее потребность в присадочной проволоке имеется, причем в последнее время покрывать ее импортными материалами стало невыгодно из-за сильно возросшей цены. Поэтому существует необходимость в исследовании технологии ее получения для замещения импортных образцов присадочной проволоки отечественным материалом. В работе изучали магниевые сплавы на базе системы Mg–Zn–Zr (La, Nd): СВ1, СВ122 и МЛ12, применяемые в качестве присадочной проволоки для заварки дефектов в отливках из сплава МЛ12. Образцы получали методом наполнительного литья в алюминиевые цилиндрические изложницы с последующим горячим экструдированием в присадочную проволоку диаметром 4 мм. В результате проведенных исследований было показано, что все изученные сплавы могут быть получены в виде проволоки диаметром 4 мм. Исследованные образцы проволоки из сплава СВ122 использованы в качестве присадочного материала для заварки дефектов отливок из магниевого сплава МЛ12. Сварной шов в состоянии Т1 имеет предел прочности на растяжение (σ_b), составляющий около 80 % от предела прочности материала отливки.

Ключевые слова: магниевые сплавы, заварка, литейные дефекты, присадочный сплав, микроструктура, механические свойства.

Колтыгин А.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ), НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: misistlp@mail.ru.

Баженов В.Е. — канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: v.e.bagenov@gmail.com.

Таволжанский С.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: stavolj@gmail.com.

Матвеев С.В. — канд. техн. наук, начальник отдела Инжинирингового центра «Литейные технологии и материалы» (ИЦ ЛТМ), НИТУ «МИСиС». E-mail: matveev.ltm@mail.ru.

Плисецкая И.В. — канд. техн. наук, ст. препод. кафедры ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: inga.plisetskaya@gmail.com.

Белов М.В. — канд. техн. наук, зам. директора ИЦ ЛТМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: belov.ltm@mail.ru.

Самохин А.В. — начальник цеха ИЦ ЛТМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: samohin_anton@bk.ru.

Белов В.Д. — докт. техн. наук, зав. кафедрой ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: vdbelov@mail.ru.

Для цитирования: Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Таволжанский С.А., Матвеев С.В., Плисецкая И.В., Белов М.В., Самохин А.В., Белов В.Д. Получение присадочной проволоки для заварки дефектов в отливках из магниевого сплава МЛ12 (ZK51). *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 3. С. 47–56. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-47-56.

Production of filler rods for repair welding of ML12 (ZK51) magnesium alloy castings

A.V. Koltygin, V.E. Bazhenov, S.A. Tavolzhanskii, S.V. Matveev, I.V. Plisetskaya,
M.V. Belov, A.V. Samokhin, V.D. Belov

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

Received 02.02.2022, revised 01.04.2022, accepted for publication 05.04.2022

Abstract: In magnesium alloys castings, the casting defects such as shrinkage porosity are often occur. Such defects can be suppressed by repair welding or surfacing using a special filler rod. Unfortunately, in Russia, the low amount of filler rod is consumed. Therefore, native enterprises

do not manufacture it, limiting themselves to imports or homemade low-quality substitutes. Nevertheless, there is a need for filler rod, and recently it has become unprofitable to replace them with imported materials due to a significantly increased price. Therefore, there is a need to study the technology of its production to replace imported filler rod with native material. Magnesium alloys based on the Mg–Zn–Zr (La, Nd) system: SV1, SV122, and ML12 (ZK51) that used as a filler rod for repair welding of ZK51 alloy castings were studied in this work. The samples were obtained by permanent mold casting into aluminum molds followed by hot extrusion into a filler rod with a diameter of 4 mm. It was shown that all the investigated alloys could be obtained in the form of a rod with a diameter of 4 mm. Therefore, the investigated rod samples from the SV122 alloy were used as filler material for repair welding of ZK51 magnesium alloy castings. The weld seam in the T1 condition has an ultimate tensile strength (UTS) about 80 % of the UTS of the casting material.

Keywords: magnesium alloys, repair welding, casting defects, filler alloy, microstructure, mechanical properties.

Koltygin A.V. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: misistlp@mail.ru.

Bazhenov V.E. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: v.e.bagenov@gmail.com.

Tavolzhanskii S.A. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: stavolj@gtmail.com.

Matveev S.V. — Cand. Sci. (Eng.), head of the Department of Engineering center of foundry technologies and materials, NUST «MISIS». E-mail: matveev.ltm@mail.ru.

Plisetskaya I.V. — Cand. Sci. (Eng.), senior lecturer, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: inga.plisetskaya@gmail.com.

Belov M.V. — Cand. Sci. (Eng.), vice director of the Department of Engineering center of foundry technologies and materials, NUST «MISIS». E-mail: belov.ltm@mail.ru.

Samokhin A.V. — head of the workshop of the Department of Engineering center of foundry technologies and materials, NUST «MISIS». E-mail: samokhin_anton@bk.ru.

Belov V.D. — Dr. Sci. (Eng.), head of the Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: vdbelov@mail.ru.

For citation: Koltygin A.V., Bazhenov V.E., Tavolzhanskii S.A., Matveev S.V., Plisetskaya I.V., Belov M.V., Samokhin A.V., Belov V.D.

Production of filler rods for repair welding of ML12 (ZK51) magnesium alloy castings. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya* (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy). 2022. Vol. 28. No. 3. P. 47–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-47-56.

Введение

Широкий интервал кристаллизации большинства литейных магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr часто приводит к возникновению литейных дефектов усадочной природы, многие из которых заделываются путем заварки и наплавки с использованием специальной присадочной проволоки. Особенно часто усадочные дефекты проявляются в отливках, изготавливаемых из сплава МЛ12 (ZK51), который относится к трудносвариваемым материалам [1].

В настоящее время для заварки дефектов обычно применяют метод заварки с нерасходуемым электродом в среде инертного газа (tungsten inert gas — TIG) [2] с использованием присадочного материала. Также для этой цели применяют аргонодуговую [3–10] и лазерную сварку с использованием порошка или присадочной проволоки [11, 12]. Для заварки магниевого сплава МЛ12 (ГОСТ 2856-79) в качестве присадочного материала обычно применяют базовый сплав (это материал, из которого изготовлена отливка) либо сплавы, содержащие редкоземельные металлы (РЗМ). За рубежом рекомендуют заваривать отливки из

сплавов ZK51 и ZK41 с помощью присадочной проволоки из сплава EZ33 (2,0–3,1 Zn, 0,45–1,0 Zr, 2,5–4,0 РЗМ)¹ [1, 10]. В России сплав СВ122 (4,0–5,0 Zn, 0,6–1,1 Zr, 1,1–1,5 La) [13, 14] используют для заварки отливок из сплава МЛ12, поскольку лантан, входящий в состав сплава СВ122, может способствовать увеличению доли эвтектики, измельчению зерна и сужению интервала кристаллизации, тем самым снижая вероятность образования горячих трещин в зоне заварки [12, 15]. Кроме того, известен сплав СВ1 (1,0–1,8 Zn, 0,4–1,0 Zr, 3,0–3,7 Ce; ГОСТ Р 56031-2014), применяемый для изготовления прессованной проволоки для заварки магниевых отливок, который, в отличие от сплавов EZ33 и СВ122, содержит меньше цинка, что сужает температурный интервал кристаллизации сплава.

Из-за малых объемов потребляемой присадочной проволоки она в России практически не производится. Это вынуждает предприятия из-

¹ Здесь и далее указано содержание в мас. %.

готовавливать ее заменители своими силами. Чаще всего присадочным материалом служат самодельные литые полосы из сплава, применяемого для получения отливок. Однако для создания качественного сварного шва необходимо использовать экструдированную проволоку вместо литых полос ввиду значительных дефектов литого материала (пористость, шлаковые включения, плены и т.п.) и более низкой концентрации водорода в проволоке [10, 13, 14].

Основным критерием для оценки возможности свариваемости изделия из магниевого сплава является его склонность к образованию горячих трещин [16]. У таких магниевых сплавов, как МЛ10, МЛ12, AZ80, WE43, наблюдается высокая вероятность возникновения горячих трещин при заварке [4–6, 8, 12, 16, 17].

Чаще всего состав присадочной проволоки близок или совпадает с составом завариваемой отливки. Это обеспечивает совпадение цвета места заварки, отсутствие негативного влияния на коррозионную стойкость, а также одинаковое влияние термообработки на структуру и свойства тела отливки и места заварки.

Для сплава МЛ12 рекомендуется производить сварку после термообработки, предварительно нагрев заготовку до температуры 315 °С. После сварки отливку также желательно термообработать по двухступенчатому режиму: при $t = 330$ °С в течение 2 ч и при $t = 175$ °С, $\tau = 16$ ч [18]. В работе [19] предлагается более высокая температура нагрева под сварку для сплава МЛ12: до 380–420 °С. Термообработка и нагрев заготовки перед заваркой также рекомендуются и для других магниевых сплавов [8, 9, 20, 21].

Целью работы являлась разработка технологии получения прутков диаметром 4 мм из сплавов системы Mg–PЗМ(La, Nd)–Zn–Zr для возможности использования их в качестве присадочного материала при сварке деталей из магниевого сплава МЛ12 с опробованием полученной присадочной проволоки.

Материалы и методики исследования

Методика приготовления образцов присадочной проволоки

Для приготовления сплавов использовали следующие шихтовые материалы: магний Мг90 (99,9 % Mg, ГОСТ 804-93), цинк Ц0 (99,98 % Zn,

ГОСТ 3640-94), лантан ЛаМ-1 (99,8 % La), лигатура Л4: Mg–15%Zr (СМЗ, г. Соликамск), лигатура МН: Mg–20%Nd. Из-за склонности циркония к гравитационной ликвации выплавку сплавов осуществляли в лабораторной индукционной тигельной печи РЭЛТЕК (г. Екатеринбург) в стальных сварных тиглях. Масса одной плавки составляла 4 кг. Для защиты расплава от возгорания применяли карналлит ($KCl \cdot MgCl_2$). Сплавы заливали в алюминиевые цилиндрические изложницы диаметром 60 мм и высотой 200 мм. Разливку осуществляли при температуре 760 ± 10 °С.

Выплавляли образцы сплавов СВ1, СВ122 и МЛ12, причем для легирования сплава СВ1 вместо церия использовали неодим. Это связано с тем, что неодим имеет более высокую растворимость в магнии, а значит, окажет меньшее негативное влияние на механические и коррозионные характеристики сплава сварного шва. Химический состав приготовленных сплавов определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на площади 1×1 мм² с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Vega SBH3» (Tescan, Чехия) с системой энергодисперсионного микроанализа (Oxford, Великобритания). Состав приготовленных сплавов представлен в таблице.

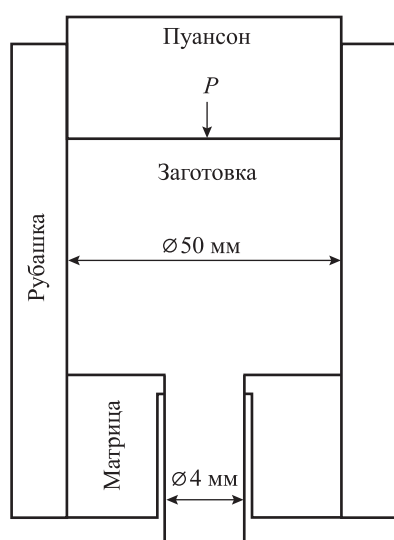
После затвердевания от полученных слитков отрезали головную и донную части, содержащие литейные дефекты. Полученные слитки обрабатывали на токарном станке до диаметра 50 мм и высоты 140 мм. После этого заготовки подвергали горячей экструзии через матрицу диаметром 4 мм (рис. 1). Перед экструзией заготовки нагревали до $t = 430 \div 450$ °С и помещали в контейнер, нагретый до $t = 400$ °С. Скорость движения пуансона составляла 1 мм/с, а коэффициент вытяжки, рассчитанный как отношение начальной площади поперечного сечения заготовки к получаемой в результате деформации площади поперечного сечения, составил 156. Получаемый пруток вытягивался из матрицы для предотвращения его деформации до полной выработки заготовки, после чего разрезался на мерные длины ~800 мм.

Микроструктуру и содержание элементов в сплавах изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Vega SBH3» (Tescan, Чехия) с системой энергодисперсионного микроанализа (Oxford, Великобритания). Исследование макроструктуры литых сплавов проводили с использованием оптического микроскопа

Состав присадочных сплавов

Composition of filler alloys

Сплав	Основные компоненты, %				
	Mg	Zn	Zr	La	Nd
CB1	Осн.	0,96	0,57	—	2,91
CB122	Осн.	3,82	0,66	1,10	—
МЛ12	Осн.	4,01	0,69	—	—

**Рис. 1.** Схема проведения экструзии заготовки**Fig. 1.** The extrusion process scheme

(ОМ) «Axio Observer.D1m» (Carl Zeiss, Германия). Выявление границ зерен осуществляли с помощью травителя состава: 11 г пикриновой кислоты, 11 мл уксусной кислоты и 100 мл этилового спирта. Размер зерна определяли методом секущих с помощью программы «Sizer» (каф. МЦМ, НИТУ «МИСиС»).

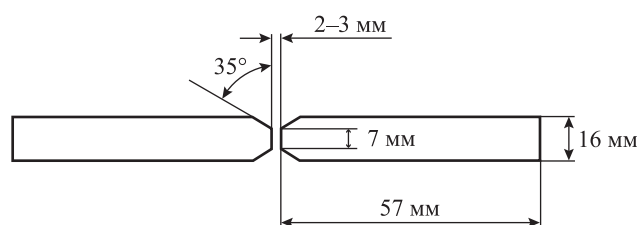
Методика приготовления сварных образцов

Заготовки, из которых были изготовлены сварные и контрольные (из сплава той же самой плавки, что и сварные) образцы, вытачивали на токарном станке из темплетов, вырезанных из отливки, изготовленной из сплава МЛ12 в ООО «ЛМЗ «АвиаЛит» (г. Москва). Сварной и контрольный образцы использовали для проведения сравнительных механических испытаний по ГОСТ 1497-84. Образцы подвергали испытаниям в термообработанном состоянии по режиму Т1, ОСТ1 90121-90 (состарен-

ные из литого состояния), принятому для сплава МЛ12: старение при $t = 300 \pm 5$ °С в течение 6 ч с последующим охлаждением на воздухе. Образцы для механических испытаний представляли собой стандартные образцы типа III с диаметром рабочей части 6 мм. Сварной шов в сварных образцах находился по центру рабочей части.

Заготовки под сварку были подготовлены в соответствии со схемой, представленной на рис. 2. Толщина образцов квадратного сечения была обусловлена возможностями имеющегося сварочного оборудования и геометрическими размерами образцов для испытания на разрыв, разделка кромок — Х-образная.

Для сварки образцов использовался аргонодуговой сварочный аппарат ESAB Caddy TIG 2200 AC/DC (Швеция) с нерасходуемым вольфрамовым электродом (TIG). Подогрев образцов перед сваркой осуществлялся в печи сопротивления по режиму: нагрев до 350 °С за 1,5 ч, выдержка при $t = 350$ °С, $\tau = 2$ ч. Образцы размещались на массивной чугушной подложке, вместе с которой извлекались из печи, и на ней же производилась сварка током 220 А. Поверхность присадочной проволоки перед применением механически очищали и обезжиривали. После сварки выполняли термическую обработку образцов по двухступенчатому режиму: 1 ступень — нагрев до 330 °С за 2 ч, выдержка при $t = 330$ °С, $\tau = 2$ ч, охлаждение на возду-

**Рис. 2.** Схема заготовок, подготовленных под сварку**Fig. 2.** Drawing of samples for welding

хе до комнатной температуры; 2 ступень — нагрев до 180 °С за 1 ч, выдержка при $t = 180$ °С, $\tau = 16$ ч. Термообработку проводили с целью гомогенизации состава и снятия термических напряжений в образцах после сварки.

Методика проведения испытаний сварного шва

Контроль качества сварных соединений осуществляли визуально на всех стадиях изготовления, а также с помощью универсального рентгеновского телевизионного комплекса «Филин 238» (АО «Тестрон», г. Санкт-Петербург) после того, как была проведена выточка образцов для механических испытаний.

В ходе испытаний определяли предел прочности (σ_B) и предел текучести ($\sigma_{0,2}$) образцов при комнатной температуре по ГОСТ 1497-84. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Instron 5569» (США). Испытывали по 5 контрольных и сварных образцов.

Методика расчета температурного интервала кристаллизации

Расчеты температурного интервала кристаллизации и зависимости доли твердой фазы от температуры при равновесной и неравновесной (по Шейлу—Гулливеру) кристаллизации сплавов были выполнены с помощью программы «Thermo-Calc 2016b» [22] с использованием термодинамической базы данных сплавов на основе магния TTMG3.

Результаты и их обсуждение

Изучение микроструктуры присадочной проволоки

Микроструктуры полученных литых заготовок представлены на рис. 3. Видно, что у сплавов СВ1 и СВ122 они схожи и отличаются от структуры сплава МЛ12 наличием значительного количества эвтектической фазы по границам твердого раствора на основе магния (α -Mg). Самой мелкозернистой структурой обладает сплав МЛ12, средний размер литого зерна которого не превышает 50 мкм. Сплавы СВ1 и СВ122 имеют примерно одинаковый размер литого зерна, который несколько крупнее, чем у МЛ12, и достигает 100 мкм.

Присутствие РЗМ в сплавах СВ1 и СВ122 приводит к образованию интерметаллических соединений магния с РЗМ, располагающихся в структуре по границам первичных дендритов твердого раствора на основе магния. В соответствии с результатами микрорентгеновского анализа, это фаза $Mg_{12}Nd$ в сплаве СВ1 и $Mg_{12}La$ в сплаве СВ122. Наибольшее количество интерметаллических соединений, формирующихся по эвтектической реакции по границам зерен твердого раствора на основе магния, обнаружено в сплаве СВ1. В сплаве СВ122 присутствует меньшее их количество из-за меньшего содержания РЗМ. В сплаве МЛ12 отсутствуют РЗМ, поэтому вторая фаза, образующаяся по границам α -Mg, представляет собой соединение магния с цинком (Mg_7Zn_3) [23], а ее количество невелико по сравнению с другими сплавами.

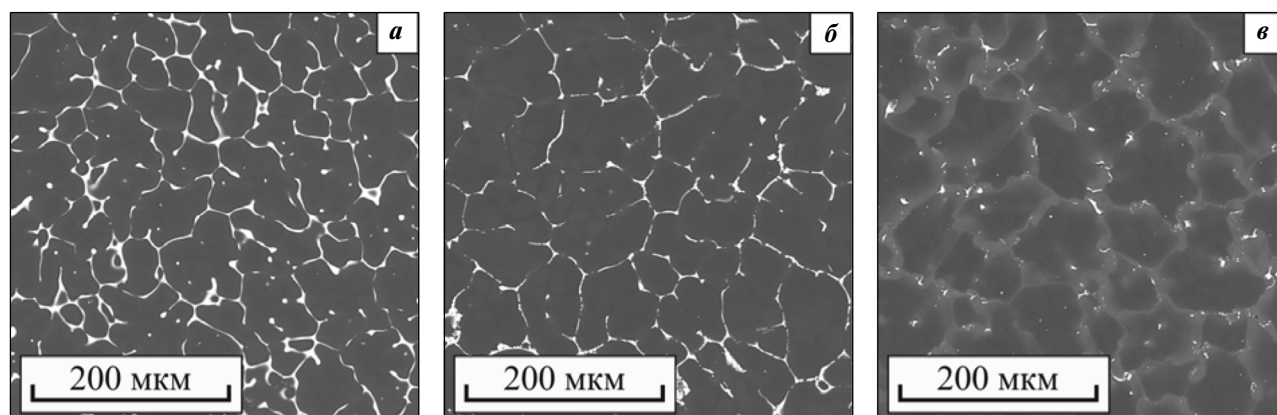


Рис. 3. Микроструктура литых заготовок (СЭМ)

a — сплав СВ1, *б* — СВ122, *в* — МЛ12

Fig. 3. Microstructure of ingots in as-cast condition (SEM)

a — SV1 alloy, *б* — SV122 alloy, *в* — ZK51 alloy

Микроструктура сплавов после горячей экструзии представлена на рис. 4. Видно, что в образцах присутствует ярко выраженная текстура, сформированная за счет течения твердого металла через калибровочное отверстие матрицы. Интерметаллические соединения, образованные в процессе кристаллизации сплавов СВ1 и СВ122 в результате экструзии, подверглись дроблению и представляют собой строчные включения мелких частиц размером примерно 1 мкм, расположенные по направлению течения металла при деформации.

В деформированном состоянии наблюдается сильное измельчение зерна в сплавах (рис. 5). Наименьший размер зерна был достигнут в сплаве СВ122 (3,7 мкм), а наибольший — в сплаве СВ1 (5,4 мкм), у сплава МЛ12 размер зерна составляет 4,6 мкм.

Для выявления возможности использования присадочной проволоки, изготовленной методом горячей экструзии, провели сварку образцов. Ее выполняли с помощью присадочной проволоки из сплава СВ122. Выбор сплава был обусловлен схо-

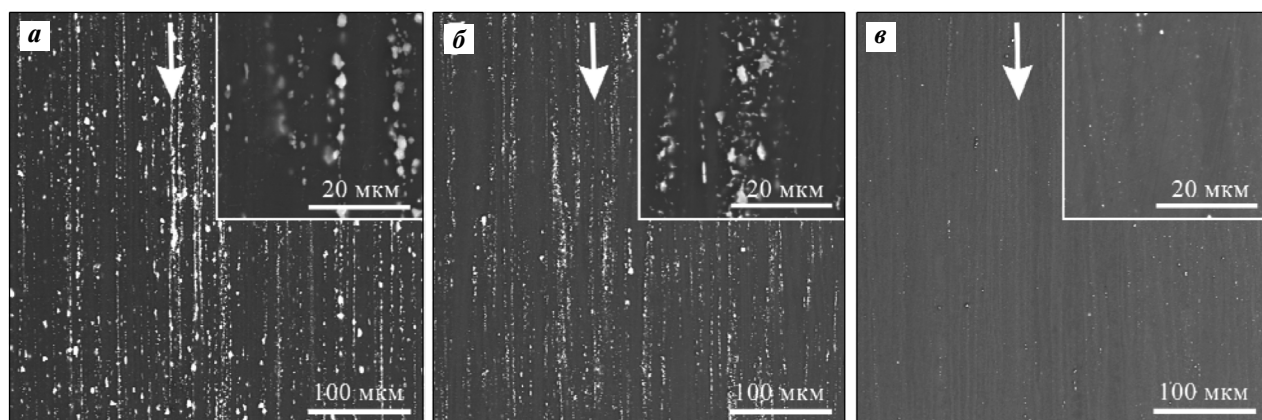


Рис. 4. Микроструктура (СЭМ) заготовок после проведения горячей экструзии (продольный шлиф)

a – сплав СВ1, *б* – СВ122, *в* – МЛ12

Стрелками показано направление экструдирования заготовки

Fig. 4. Microstructure (SEM) of hot extruded rods (longitudinal section)

a – SV1 alloy, *б* – SV122 alloy, *в* – ZK51 alloy

Arrows indicates extrusion direction

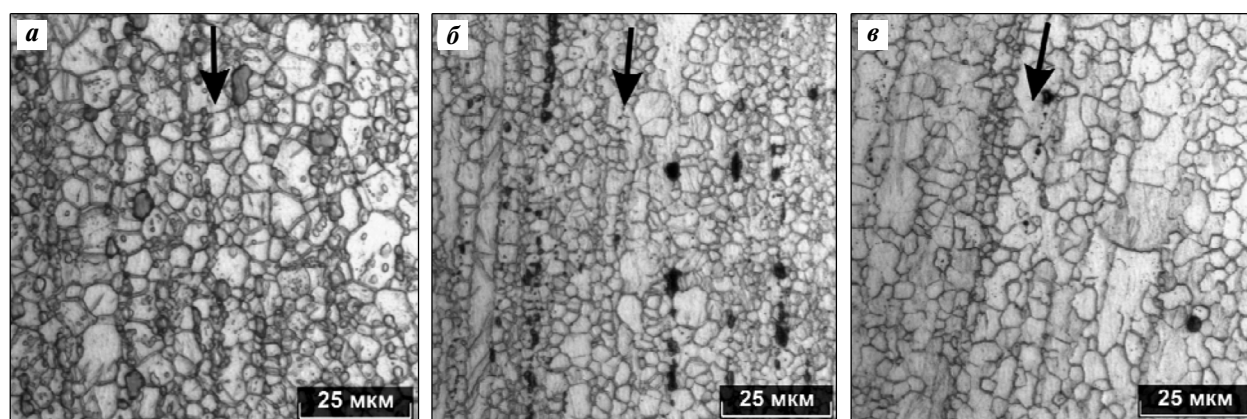


Рис. 5. Микроструктура (ОМ) заготовок после проведения горячей экструзии (продольный шлиф)

a – сплав СВ1, *б* – СВ122, *в* – МЛ12

Стрелками показано направление экструдирования заготовки

Fig. 5. Microstructure (OM) of hot extruded rods (longitudinal section)

a – SV1 alloy, *б* – SV122 alloy, *в* – ZK51 alloy

Arrows indicates extrusion direction

жестью неравновесного температурного интервала кристаллизации сплавов СВ122 и МЛ12 (рис. 6) — это должно уменьшить термические напряжения при соединении сплавов с различными теплофизическими свойствами и снизить, ввиду присутствия лантана, вероятность образования горячих трещин за счет образования дополнительной эвтектики. Сплав СВ122 традиционно используется на отечественных предприятиях для заварки отливок из сплава МЛ12, поскольку является по сути сплавом МЛ12 с небольшой добавкой лантана [19].

Результаты рентген-контроля стандартных образцов для испытаний на разрыв, выточенных из сваренных с применением присадочной проволоки заготовок, показаны на рис. 7. В некоторых образцах замечены дефекты в области сварного шва (отмечено стрелкой). Несмотря на выявленные дефекты, все образцы были подвергнуты испытаниям на разрыв. Для сравнения испытаниям были

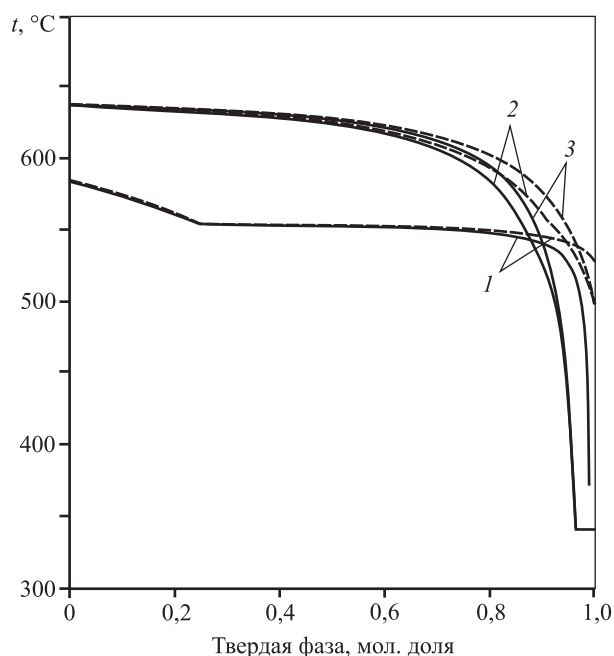


Рис. 6. Изменение мольной доли твердой фазы в интервале кристаллизации для сплавов СВ1 (1), СВ122 (2) и МЛ12 (3), рассчитанное в программе «Thermo-Calc» для равновесной (сплошные линии) и неравновесной (по модели Шейла—Гулливера, штриховые) кристаллизации

Fig. 6. Change of solid phase mole fraction in freezing range for SV1 (1), SV122 (2), and ZK51 (3) alloys, calculated via Thermo-Calc software for equilibrium (solid lines) and non-equilibrium solidification (in accordance with Scheil—Gulliver model, dashed lines)

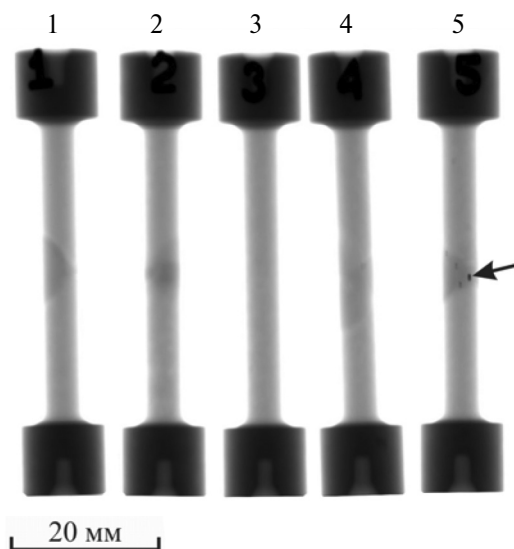


Рис. 7. Рентгеновский снимок сварных соединений в образцах для испытаний на разрыв

Стрелкой показан дефект сварного шва

Fig. 7. X-ray photograph of weld joints in tensile test samples
The arrow shows the weld defect

подвергнуты контрольные образцы, изготовленные из сплава той же самой плавки, что и сварные образцы. Некоторые сварные образцы, подвергнутые испытаниям, продемонстрировали очень низкие свойства, их не учитывали в итоговых подсчетах.

Результаты механических испытаний представлены на рис. 8. У сварных образцов, по сравнению с контрольными, выявлено некоторое снижение предела прочности, а также больший разброс его значений. Так, если для контрольных образцов величина σ_b изменялась от 201 до 248 МПа, то для не имеющих видимых дефектов сварных образцов интервал σ_b составлял от 162 до 247 МПа.

Анализ изломов сварных образцов с низкими механическими свойствами показал, что их поверхность окислена, а их цвет варьируется от желтоватого до темно-коричневого. Это указывает на наличие протяженных микротрещин (по которым и произошло разрушение образцов), возникающих в нагретом состоянии, т.е. в процессе проведения заварки. При анализе шлифов, сделанных в области сварного шва образцов, имевших низкие значения прочности на растяжение, отмечены многочисленные микротрещины, проходящие по границам зерен твердого раствора (рис. 9). Причиной образования микротрещин могут служить на-

пряжения, возникающие в сварном шве в результате быстрого или неравномерного охлаждения заготовки либо из-за отклонения температуры образцов при сварке от рекомендуемой для спла-

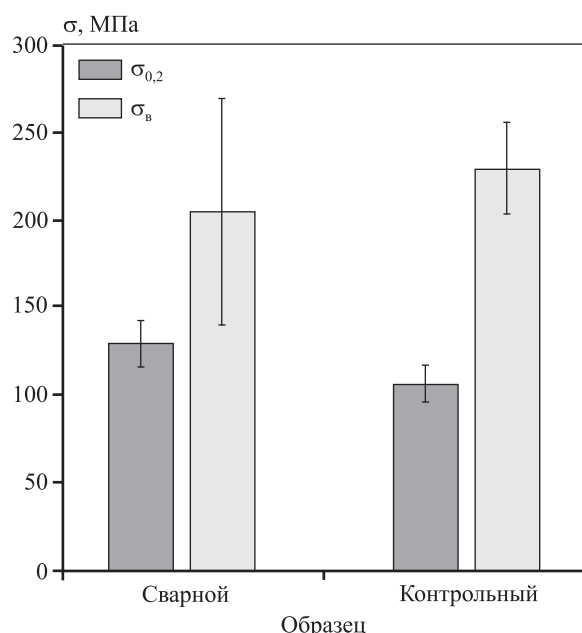


Рис. 8. Механические свойства сварных и контрольных образцов из сплава МЛ12 после термической обработки

Fig. 8. The mechanical properties of welded and control samples made of ZK51 alloy after heat treatment

ва МЛ12. Излом контрольных образцов, выточенных из литых заготовок, имел белый цвет. Сам излом оказался вязким, и на образцах после испытания была заметна область образования «шейки». Изломы сварных образцов, продемонстрировавших хорошие механические свойства, имели сходный вид. Они также были белого цвета, без присутствия плен и неметаллических включений.

Было установлено, что микроструктура образцов в зоне сварного шва представляет собой твердый раствор на основе магния. Зерна магниевого твердого раствора в области сварного шва имеют размер 50–150 мкм, по их границам и в центре заметны точечные включения фазы, богатой цирконием (белого цвета на рис. 9, б). Микрорентгеноспектральный анализ показывает наличие La в количестве 0–0,5 %. Это меньше, чем в исходной присадочной проволоке из сплава СВ122, что является результатом смешивания материалов отливки и присадочной проволоки в зоне сварки.

Для проверки пригодности использования полученной проволоки в качестве присадочного материала для заварки была проведена заварка дефектов усадочного происхождения в отливке из сплава МЛ12 в промышленных условиях. Присадочным материалом служил сплав СВ122. Отливки прошли сдаточные испытания и были признаны годными к использованию.

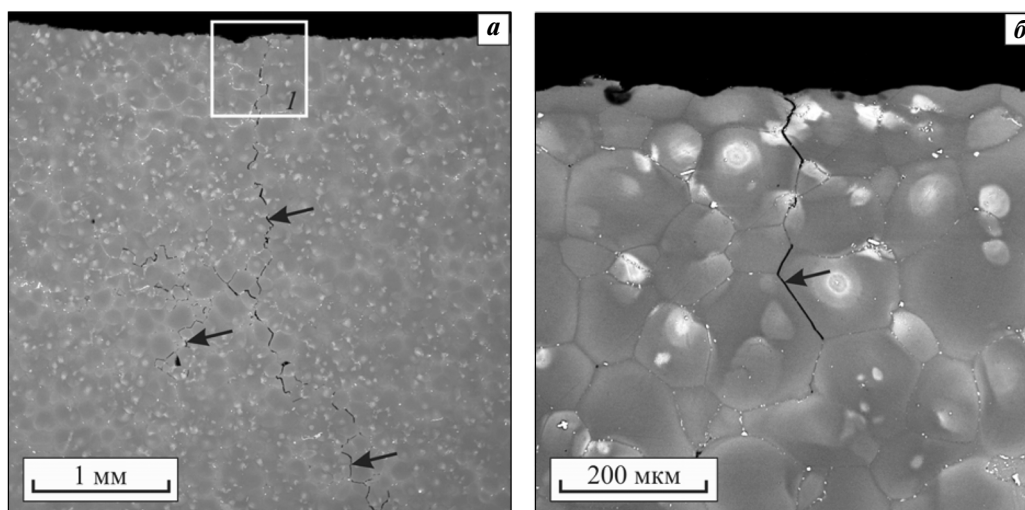


Рис. 9. Трещины в сварном соединении (показаны стрелками) образцов из сплава МЛ12 (СЭМ)

а – сварной шов при малом увеличении; *б* – выделенная на рис. 9, *а* область 1 при большем увеличении

Fig. 9. Weld cracks (indicated by arrows) in ZK51 alloy samples (SEM)

а – welded seam at low magnification; *б* – area 1 highlighted in Fig. 9, *а* at higher magnification

Выводы

1. Показана возможность проведения горячей экструзии сплавов СВ1, СВ122 и МЛ12 без дополнительной термической обработки заготовок перед прессованием с получением присадочной проволоки диаметром 4 мм, пригодной для проведения заварки магниевых отливок.

2. После горячей экструзии структура сплавов имеет выраженную текстуру с мелкодисперсными строчными включениями интерметаллических фаз, причем наибольшее количество этих фаз наблюдается в сплаве СВ1, а в сплаве МЛ12 они практически отсутствуют, как и в литых заготовках.

3. В деформированном состоянии наблюдается сильное измельчение зерна по сравнению с литыми заготовками во всех изученных сплавах: от 50—100 мкм в литом состоянии до 4—6 мкм после горячей экструзии.

4. В случае получения бездефектного сварного шва, после термической обработки по двухступенчатому режиму (1-я ступень — нагрев до 330 °С за 2 ч, выдержка при этой температуре в течение 2 ч, охлаждение на воздухе до комнатной температуры; 2-я ступень — нагрев до 180 °С за 1 ч с последующей выдержкой 16 ч), величина σ_b сварного шва составляет не менее 80 % от σ_b свариваемого металла, а $\sigma_{0,2}$ — не меньше, чем у свариваемого металла. Основной причиной разрушения сварных образцов являются микротрещины, проходящие по границам зерен сплава.

Литература/References

1. Liu L. Welding and joining of magnesium alloys. 1-st ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010. DOI: 10.1533/9780857090423.
2. Bettles C., Barnett M. Advances in wrought magnesium alloys. Fundamentals of processing, properties and applications. 1-st ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012.
3. Лобанов Л.М., Пащин Н.А., Савицкий В.В., Миходуй О.Л. Исследование остаточных напряжений в сварных соединениях жаропрочного магниевого сплава МЛ10 после электродинамической обработки. *Пробл. прочности*. 2014. No. 6. С. 33—41.
Lobanov L.M., Pashchin N.A., Savitskii V.V., Mikhodui O.L. Investigation of residual stresses in welded joints of heat-resistant magnesium alloy ML10 after electrodynamic treatment. *Problemy prochnosti*. 2014. No. 6. P. 33—41 (In Russ.).
4. Шаломеев В.А. Улучшение макро- и микроструктуры авиационного литья из магниевых сплавов. *Вестн. двигателестроения*. 2013. No. 1. С. 127—132.
Shalomeev V.A. Improvement of the macro- and microstructure of aviation castings from magnesium alloys. *Vestnik dvigatelestroeniya*. 2013. No. 1. P. 127—132 (In Russ.).
5. Шаломеев В.А., Цивирко Э.И., Петрик И.А., Лукинов В.В. Заварка поверхностных дефектов литья из сплава МЛ-10 скандийсодержащим материалом. *Автом. сварка*. 2009. No. 3. С. 34—38.
Shalomeev V.A., Tsivirko E.I., Petrik I.A., Lukinov V.V. Welding of surface defects in casting from ML-10 alloy with scandium-containing material. *Avtomaticheskaya svarka*. 2009. No. 3. P. 34—38 (In Russ.).
6. Шаломеев В.А., Цивирко Э.И., Ключихин В.В., Зинченко М.М. Исправление дефектов корпусных деталей из сплава МЛ10 для ГТД. *Вестн. двигателестроения*. 2015. No. 1. С. 122—127.
Shalomeev V.A., Tsivirko E.I., Klochikhin V.V., Zinchenko M.M. Correction of defects in body parts made of ML10 alloy for gas turbine engines. *Vestnik dvigatelestroeniya*. 2015. No. 1. P. 122—127 (In Russ.).
7. Adamiec J. Repairing the WE43 magnesium cast alloys. *Solid State Phenomena*. 2011. Vol. 176. P. 99—106. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.176.99>.
8. Lobanov L.M., Pashchin N.A., Mikhodui O.L., Khokhlova J.A. Investigation of residual stresses in welded joints of heat-resistant magnesium alloy ML10 after electrodynamic treatment. *J. Magnesium Alloys*. 2016. Vol. 4. P. 77—82. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.04.005>.
9. Adamiec J., Roskosz S., Jarosz R. Repair of magnesium alloy castings by means of welding and pad welding. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 2007. Vol. 22. P. 21—24. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.176.99>.
10. Węgrzyn J., Mazur M., Szymański A., Balcerowska B. Development of a filler for welding magnesium alloy GA8. *Weld. Int.* 1987. Vol. 1. P. 146—150. <https://doi.org/10.5781/KWJS.2012.30.1.8>.
11. Никитин А.И., Кульчин Ю.Н., Гнеденков С.В., Иванов М.Н., Ионов А.А., Маштальер Д.В., Пивоваров Д.С., Синябрюхов С.Л., Субботин Е.П., Шпаков А.В., Яцко Д.С. Исследование возможности практического применения волоконных технологических лазеров в задачах ремонтного восстановления деталей авиационной техники. В сб.: *IV Всеросс. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»* (28 июня 2018 г.). М.: ВИАМ, 2018. С. 247—267.

- Nikitin A.I., Kul'chin Yu.N., Gnedenkov S.V., Ivanov M.N., Ionov A.A., Mashtalyar D.V., Pivovarov D.S., Sinebryukhov S.L., Subbotin E.P., Shpakov A.V., Yatsko D.S. Study of the possibility of practical application of fiber technological lasers in the problems of repair restoration of aircraft parts. In: *IV All-Russ. Conf. «The role of fundamental research in the implementation of strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period until 2030»* (June 28, 2018). Moscow: VIAM, 2018. P. 247—267 (In Russ.).
12. Cao X., Jahazi M., Immarrigeon J.P., Wallace W. A review of laser welding techniques for magnesium alloys. *J. Mater. Process. Technol.* 2006. Vol. 171. P. 188—204. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.06.068>.
 13. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Кошелев О.В., Кошелев А.О. Об устранении металлургических дефектов сложноконтурных отливок из Mg-сплавов. *Литейн. пр-во*. 2019. No. 2. С. 7—13.
Mukhina I.Yu., Duyunova V.A., Koshelev O.V., Koshelev A.O. About elimination of metallurgical defects of complex contour castings from Mg-alloys. *Liteinoe proizvodstvo*. 2019. No. 2. P. 7—13 (In Russ.).
 14. Кошелев А.О., Мухина И.Ю. Совершенствование технологии устранения дефектов в крупногабаритных отливках из магниевых сплавов. В сб.: *Сб. докл. науч.-техн. конф. «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов»* (18 мая 2016 г.) М.: ВИАМ, 2016. С. 18.
Koshelev A.O., Mukhina I.Yu. Improving the technology for eliminating defects in large-sized castings from magnesium alloys. In: *Sat. report scientific and technical conference «Metal science and modern developments in the field of casting, deformation and heat treatment of light alloys»* (May 18, 2016) Moscow: VIAM, 2016. P. 18.
 15. Лукин В.И., Добрынина И.С. Свариваемость литейных магниевых сплавов системы Mg—Zn—Zr. *Сварочное пр-во*. 1998. No. 4. С. 6—8.
Lukin V.I., Dobrynina I.S. Weldability of cast magnesium alloys of the Mg—Zn—Zr system. *Svarochnoe proizvodstvo*. 1998. No. 4. P. 6—8 (In Russ.).
 16. Kierzek A., Adamiec J. Evaluation of susceptibility to hot cracking of magnesium alloys joints in variable stiffness condition. *Archives Metall. Mater.* 2011. Vol. 56. P. 759—767. DOI: 10.2478/v10172-011-0084-y.
 17. Huang C.J., Cheng C.M., Chou C.P. The influence of aluminum content of AZ61 and AZ80 magnesium alloys on hot cracking. *Mater. Manuf. Process.* 2011. Vol. 26. P. 1179—1187. DOI: 10.1080/10426914.2010.536936.
 18. Liu L. Welding and joining of magnesium alloys. Woodhead Publ. Elsevier, 2010. DOI: 10.1533/9780857090423.
 19. Речкалов А.В., Скорняков Ю.Л., Гусева В.В. Технологические особенности исправления дефектов отливок из магниевых сплавов. *Литейн. пр-во*. 2008. No. 3. С. 14—16.
Rechkalov A.V., Skorniyakov Yu.L., Guseva V.V. Special technological features of eliminating defects in magnesium alloy castings. *Liteinoe proizvodstvo*. 2008. No. 3. P. 14—16 (In Russ.).
 20. Kocurek R., Adamiec J. The repair welding technology of casts magnesium alloy QE22. *Solid State Phenomena*. 2014. Vol. 212. P. 81—86. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.212.81.
 21. Stolbov V.I., El'tsov V.V., Oleinik I.A., Matyagin V.F. Effect of the nature of thermal processes on cracking in repair welding components of magnesium alloys. *Weld. Int.* 1991. Vol. 5. P. 799—802. DOI: 10.1080/09507119109447850.
 22. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *CALPHAD*. 2002. Vol. 26. P. 273—312. DOI: 10.1016/S0364-5916(02)00037-8.
 23. Колтыгин А.В., Баженов В.Е. Влияние химического состава и режимов термической обработки на фазовый состав и механические свойства магниевого сплава ZK51A (МЛ12). *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018. No. 1. С. 64—74. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-1-64-74>.
Koltygin A.V., Bazhenov V.E. Effect of alloy composition and heat treatment on ZK51A (ML12) magnesium alloy phase composition and mechanical properties. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2018. No. 1. P. 64—74 (In Russ.).

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ ПРОКАТКИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Al–Mg–Sc НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2022 г. Ю.В. Гамин¹, С.П. Галкин¹, С.З. Нгуен¹, Т.К. Акопян^{1,2}

¹ Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 18.01.22 г., доработана 14.02.22 г., подписана в печать 15.02.22 г.

Аннотация: Рассмотрены особенности радиально-сдвиговой прокатки (РСП) алюминиевого сплава Al–Mg–Sc. Реализовано моделирование процесса РСП методом конечных элементов в программе «QForm 3D» с варьированием коэффициента вытяжки за проход и скорости прокатки. На основе полученных результатов проведено исследование температурного поля прутка в очаге деформации с учетом цикличности деформации и конфигурации траекторий течения. Установлено, что температурное поле в очаге деформации определяется существенными различиями в геометрии траекторий течения металла в поверхностных слоях и осевой зоне. При варьировании коэффициента вытяжки от 1,6 до 2,4 разогрев происходит неравномерно от центра к поверхности. Наибольшее увеличение температуры происходит для области, которая находится на расстоянии $\sim 0,3R$ от поверхности. Для осевой зоны изменение температуры в очаге деформации происходит плавно и с незначительной разницей по величине (5–10 °C). Наибольшие колебания температуры отмечены на поверхности прутка — это объясняется деформационным разогревом максимальной интенсивности и одновременным контактом с холодным инструментом при каждом цикле деформации. При снижении скорости прокатки наблюдается картина распределения температурного поля прутка в очаге деформации с превышением температуры центральных слоев по сравнению с поверхностью. Из-за длительного времени контакта прутка с валком на поверхности происходят колебания температуры до 40–50 °C при каждом цикле деформации. При увеличении скорости прокатки амплитуда колебаний температуры на поверхности уменьшается, а деформационный разогрев возрастает. Полученные данные о связи управляющих технологических параметров с изменением температурного поля заготовки могут быть полезны при проектировании технологических режимов прокатки.

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

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

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

Нгуен С.З. — аспирант кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: xuandiep0307@gmail.com.

Акопян Т.К. — ст. науч. сотр. кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС»; науч. сотр. Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). E-mail: nemiroffandtor@yandex.ru.

Для цитирования: Гамин Ю.В., Галкин С.П., Нгуен С.З., Акопян Т.К. Анализ температурно-деформационных условий прокатки алюминиевого сплава Al–Mg–Sc на основе моделирования методом конечных элементов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 57–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-57-67.

Analysis of temperature-deformation conditions for rolling aluminum alloy Al–Mg–Sc based on FEM modeling

Yu.V. Gamin¹, S.P. Galkin¹, X.D. Nguyen¹, T.K. Akopyan^{1,2}

¹ National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

² Institute of Metallurgy and Materials Science n.a. A.A. Baikov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received 18.01.2022, revised 14.02.2022, accepted for publication 15.02.2022

Abstract: The article discusses the features of Al–Mg–Sc aluminum alloy radial shear rolling (RSR). The RSR process was modeled by the finite element method in the QForm 3D program with the variable elongation ratio per pass and rolling speed. The results obtained were

used as a basis for studying the temperature field of the rod in the deformation zone taking into account the cyclic nature of deformation and the configuration of flow paths. It was found that the temperature field in the deformation zone is determined by significant differences in the metal flow path geometry in surface layers and in the axial zone. When the elongation ratio is varied from 1.6 to 2.4, heating occurs inconsistently from the center to the surface. The highest temperature rise occurs for an area that is located $\sim 0.3R$ from the surface. For the axial zone, temperature variation in the deformation zone occurs smoothly and with an insignificant temperature difference of 5–10 °C. Highest temperature fluctuations are observed on the rod surface, and this is explained by deformation heating and simultaneous contact with a cold roll during each deformation cycle. As the rolling speed decreases, a picture of the rod temperature field distribution in the deformation zone is observed with the temperature in central layers exceeding the surface temperature. Due to the long time of the rod contact with the roll, the surface temperature fluctuates up to 40–50 °C at each deformation cycle. As the rolling speed rises, the amplitude of temperature fluctuations on the surface decreases, and deformation heating increases. The data obtained on the relationship between control process parameters and rod temperature field variation can be useful in the design of rolling process modes.

Keywords: aluminium, radial-shear rolling, flow paths, deformation cyclicity, finite element modelling, plastic deformation, elongation ratio, deformation modes.

Gamin Yu.V. – Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of metal forming of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (19991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: y.gamin@mail.ru.

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

Nguyen X.D. – postgraduate student of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: xuandiep0307@gmail.com.

Akopyan T.K. – senior research fellow of the Department of metal forming of NUST «MISIS»; research fellow at the Institute of Metallurgy and Materials Science n.a. A.A. Baikov of the Russian Academy of Sciences (119334, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49). E-mail: nemiroffandtor@yandex.ru.

For citation: Gamin Yu.V., Galkin S.P., Nguyen X.D., Akopyan T.K. Analysis of temperature-deformation conditions for rolling aluminum alloy Al–Mg–Sc based on FEM modeling. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 57–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-57-67.

Введение

Алюминий и сплавы на его основе используются во многих областях промышленности благодаря удачному сочетанию их свойств [1–3]. В ракетно-космической отрасли алюминиевые сплавы нашли широкое применение благодаря низкому удельному весу, высокой прочности, отличной коррозионной стойкости. Долгое время традиционным конструкционным материалом для ракет и космических аппаратов был алюминиевый сплав АМгб [4]. Данный сплав изготавливается в виде прутков, плит, профилей и других деформированных полуфабрикатов [2, 5, 6]. Вместе с тем термически неупрочняемый сплав АМгб имеет недостаточно высокую прочность [7, 8]. Интерес к аэрокосмической области и ее значимость для государства предопределяют проведение поисковых исследований по разработке алюминиевых сплавов, обладающих требуемыми свойствами и более высокой прочностью. Многочисленными исследованиями показана перспективность легирования сплавов системы Al–Mg скандием [9–12]. Выделения дисперсных частиц фазы Al_3Sc размером 1–10 нм повышают температуру рекристаллизации и способствуют получению мелкозернистой структуры деформированных полуфабрикатов [4, 13, 14].

Получивший наибольшее распространение сплав марки 01570 изготавливают либо в виде прутков из слитков большого сечения и массы, либо в виде катанных плит. Такие технологии являются негибкими, требуют энергоемкого оборудования и не позволяют получать небольшие партии с широким размерным рядом полуфабрикатов. Для получения небольших партий и быстрого перехода с размера на размер может быть использован способ радиально-сдвиговой прокатки (РСП). Показано, что РСП может успешно применяться практически для любых материалов, в том числе труднодеформируемых [15–18]. Кроме того, благодаря схеме деформации с большими сдвиговыми деформациями в поверхностных слоях прутка, возможно получение градиентной микроструктуры, обеспечивающей повышение механических свойств материала, в особенности пластических [19, 20]. Так, например, для сплава Д16 при определенных режимах деформации получены прутки с одинаковым уровнем прочности, но при этом разной пластичностью, превышающей требования нормативной документации в 2 раза [21].

Для использования способа деформации применительно к новому сплаву необходимо правильно выбрать и рассчитать параметры деформиро-

вания. К основным задачам при проектировании прокатной технологии можно отнести:

- изготовление продукции заданных геометрических размеров, не выходящих за поля допусков;
- получение продукции без дефектов (наружных, внутренних);
- соответствие продукции требованиям нормативной документации по механическим или эксплуатационным свойствам и характеристикам микроструктуры.

В связи с отмеченным выше, при выборе технологических режимов деформации нового сплава актуальным является анализ температурных и деформационных условий, влияющих на качество и свойства проката. При этом определение оптимальных режимов на основе большого количества экспериментов влечет за собой большие временные и материальные издержки, а особенности процесса не позволяют проанализировать параметры, изменяющиеся в очаге деформации. Современные компьютерные программы для моделирования, основанные на методе конечных элементов (МКЭ), позволяют сократить время разработки и на раннем этапе оценить основные технологические параметры. Последние результаты исследований [22–25] подтверждают перспективность применения компьютерного моделирования для теоретических исследований в области ОМД и инженерных расчетов.

Основной целью данной статьи является анализ температурных полей в очаге деформации в процессе радиально-сдвиговой прокатки сплава Al–6Mg–0,3Sc с различными коэффициентами вытяжки и скоростями прокатки.

Методы и материалы исследования

Моделирование процесса РСП проводили в программном комплексе «QForm v9x» для алюминиевого сплава Al–6Mg с добавкой 0,3 % Sc, химический состав которого был следующим, мас. %:

Al.....основа	Fe0,09
Mg6,25	Si0,08
Sc.....0,27	Zn.....0,2
Mn.....0,46	Ti0,03

Точность моделирования методом конечных элементов во многом зависит от определения свойств материала и принятых параметров. Для моделиро-

вания горячей пластической деформации в данной работе были использованы данные, полученные при испытаниях образцов на сжатие на комплексе «Gleeble 3800» (Dynamic System, Inc., США) (рис. 1). Цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм, вырезанные из исходного слитка, испытывали при температурах 200, 300, 400 °С и скоростях деформации 1, 10 и 20 с⁻¹. Полученные данные добавлены в базу данных «QForm» в виде табличной функции значений, описываемых уравнением

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

где $\bar{\epsilon}$ — накопленная деформация; $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, с⁻¹; t — температура, °С.

Анализ кривых течения показал, что такое деформационное поведение может быть следствием развития процессов динамического восстановления (полигонизации), а при больших скоростях деформации (10 и 20 с⁻¹) сплав имеет склонность к интенсивному деформационному разогреву, благодаря чему напряжения течения снижаются с ростом степени деформации [26].

Для решения температурной задачи для исходного материала были заданы теплофизические свойства в виде табличной функции в соответствии с [27].

Моделирование прокатки выполнялось в 1 проход с варьированием коэффициента вытяжки за проход (μ) и изменением частоты вращения (n) рабочих валков (скорости прокатки). В результате получено 8 вариантов расчета. Основные параметры моделирования представлены ниже:

Диаметр заготовки (D_0), мм.....42

Температура, °С:

заготовки перед прокаткой (t)..... 400

валков (t_v) 20

окружающей среды (t_{oc}) 20

Угол, град:

конусности очага деформации
на обжимном участке (α_1)..... 11

подачи (β) 20

раскатки (δ)..... 7

Материал валков Сталь 5ХНМ

Коэффициент вытяжки (μ) 1,2; 1,6; 2,0; 2,4

Частота вращения валков (n),
об/мин 15; 30; 60; 120

Для анализа изменения параметров в очаге деформации создана область точек на краях и по середине длины заготовки (рис. 2).

После завершения расчета в режиме постпроцессора программы выполняется трассировка данных точек вдоль траектории их движения. Для

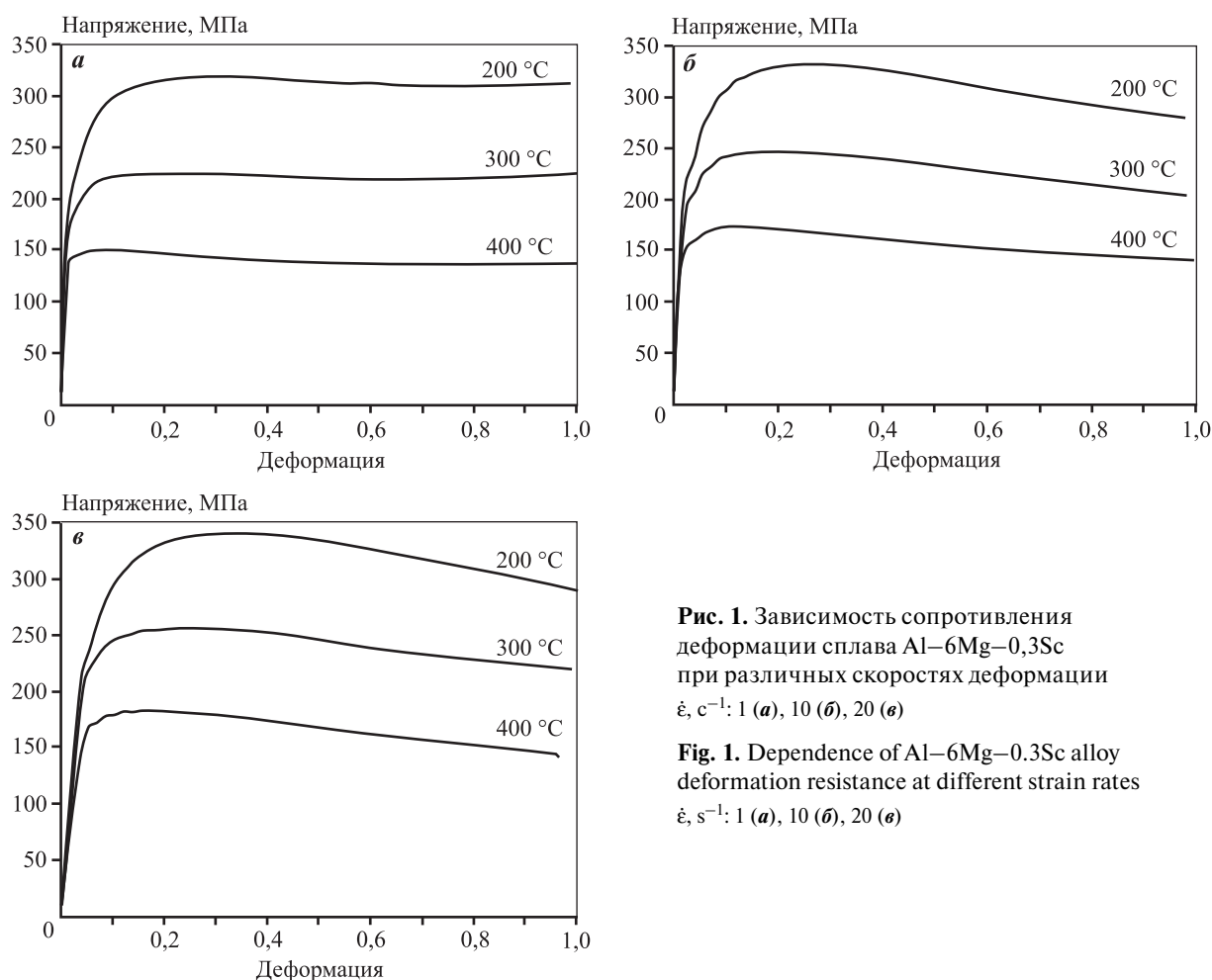


Рис. 1. Зависимость сопротивления деформации сплава Al–6Mg–0,3Sc при различных скоростях деформации $\dot{\epsilon}$, с⁻¹: 1 (*a*), 10 (*b*), 20 (*v*)

Fig. 1. Dependence of Al–6Mg–0.3Sc alloy deformation resistance at different strain rates $\dot{\epsilon}$, s⁻¹: 1 (*a*), 10 (*b*), 20 (*v*)

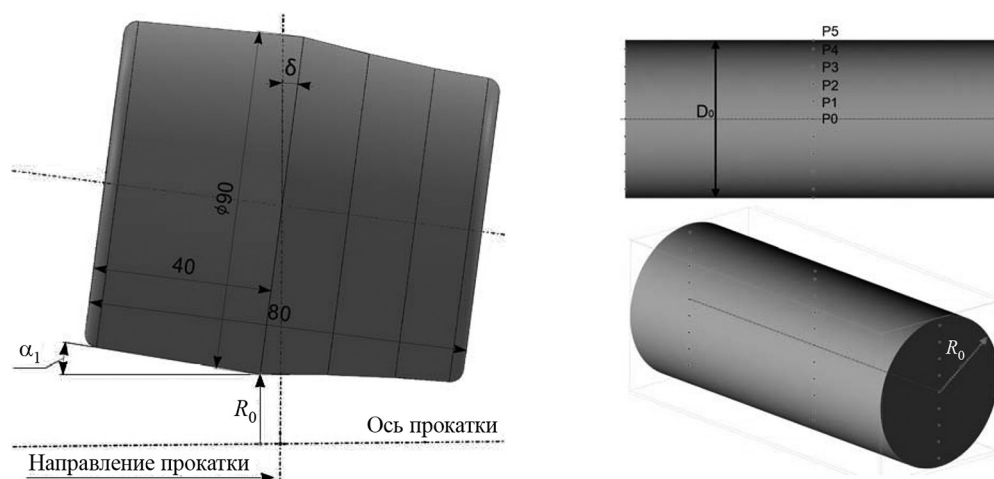


Рис. 2. Калибровка рабочего вала (*a*) и схема положения трассируемых точек (*b*)

Fig. 2. Work roll calibration (*a*) and layout of traced points (*b*)

анализа использованы точки, обозначенные $P0$ — $P5$, где точка $P0$ находится на оси заготовки, а точка $P5$ — на ее наружной поверхности.

По результатам расчета выполнялся анализ распределения температуры и траекторий течения в трассируемых точках.

Результаты и их обсуждение

Траектории течения металла и цикличность процесса

Изучение траекторий истечения деформируемого металла позволяет выявить наиболее общие закономерности конкретного процесса. Траекторный метод особенно информативен и популярен

в исследованиях стационарных процессов ОМД [28—30]. Конечно-элементное моделирование существенно расширяет возможности этого метода, в первую очередь за счет детализации параметров траекторий для произвольной точки и наглядности представления результатов.

На рис. 3 приведены проекции траекторий истечения металла на плоскость, перпендикулярную оси прокатки, для трех точек — $P1$, $P3$ и $P5$.

Периферийная траектория (т. $P5$, рис. 3, *а*) имеет знакопеременную кривизну. Вблизи контакта заготовки с валками образуются вогнутые участки с условно отрицательной кривизной, в зазоре между валками — выпуклые с условно положительной кривизной. Деформация элементарных объемов,

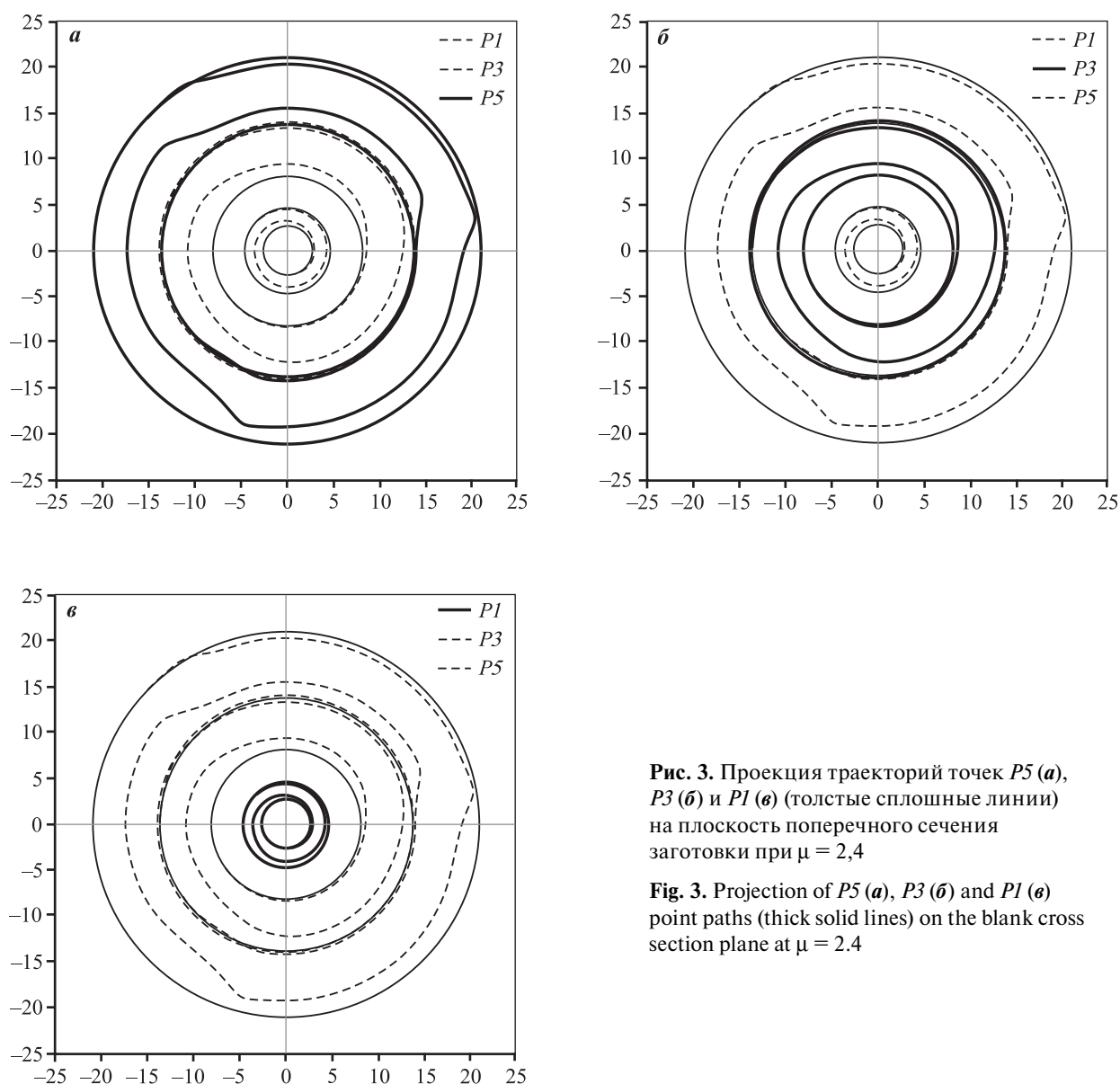


Рис. 3. Проекция траекторий точек $P5$ (*а*), $P3$ (*б*) и $P1$ (*в*) (толстые сплошные линии) на плоскость поперечного сечения заготовки при $\mu = 2,4$

Fig. 3. Projection of $P5$ (*а*), $P3$ (*б*) and $P1$ (*в*) point paths (thick solid lines) on the blank cross section plane at $\mu = 2.4$

совершающих движения по этой траектории, имеет немонотонный, явно выраженный циклический характер.

Проявление элементов цикличности процесса максимально на внешнем контуре и затухает по мере приближения к центру. В промежуточной зоне (т. *P3*, рис. 3, б) имеется определенная немонотонность в изменении радиуса и кривизны траектории при существенно ослабленной цикличности.

В центральной зоне (т. *P1*, рис. 3, в) металл постоянно находится в состоянии непрерывного радиального и окружного сжатия и, соответственно, осевого растяжения. Радиус геликоидальной траектории монотонно уменьшается без изменения знака кривизны. Цикличность деформации практически отсутствует. Деформированное состояние близко к осесимметричному.

Известно [31], и это подтверждается настоящими расчетами, что особенности пластического течения при РСП моделируются выделением двух характерных зон с качественно различными условиями формоизменения. Во внешней зоне развивается знакопеременная радиальная деформация циклического характера. В центральной зоне металл постоянно находится в состоянии равномерного радиального сжатия. Согласно расчетам, величина накопленной степени деформации в центральной зоне определяется текущим значением коэффициента вытяжки μ для всего сечения, практически совпадая с $\ln \mu$, а во внешней зоне она в 8–10 и более раз больше, чем в центральной. Именно с наличием внешней зоны связаны наиболее характерные особенности РСП — такие, как циклический, знакопеременный характер развития деформации, интенсивная проработка структуры с формированием мелкодисперсного строения даже при небольших изменениях габаритных размеров заготовки, существенный и неравномерный деформационный разогрев.

Распределение температуры

На рис. 4 показано изменение температуры металла в контрольных точках по мере прохождения очага деформации. Температурное поле формируется взаимодействием двух разнонаправленных процессов: повышением температуры в результате деформационного разогрева и снижением температуры при контакте металла с относительно холодными валками. Оба процесса имеют существенную неравномерность по объему очага

деформации, достигая максимальной интенсивности в периферийных слоях заготовки и минимальной — в центральных.

В приконтактных слоях отмечается резко выраженная цикличность изменения температуры по ходу движения контрольных точек *P4* и *P5*. В зоне контакта с валками температура падает, в зазоре между валками она возрастает. Максимальный прирост температуры приходится на точку *P4*, которая находится на расстоянии приблизительно 3,5 мм (или $0,3R$) от поверхности. Температура в точке *P5* на поверхности заготовки имеет наибольшую амплитуду колебаний, что связано с резким охлаждающим действием валков на поверхности контакта.

По мере приближения к центру очага деформации (т. *P3–P0*) цикличность изменения температуры затухает, приобретая характер монотонного роста от входа в очаг деформации к выходу.

Увеличение коэффициента вытяжки имеет существенное влияние на результирующий рост температуры сплава $Al-6Mg-0,3Sc$ в процессе прокатки. Наибольший деформационный разогрев образуется на участке обжатия до сечения пережима, а на калибрующем участке температура всех точек стремится к одинаковому значению. При коэффициенте вытяжки $\mu = 1,2$ среднее увеличение температуры прутка на выходе из очага деформации составляет $20^\circ C$ (рис. 4, а), в то время как для $\mu = 2,4$ разогрев превышает $60^\circ C$ (рис. 4, б).

Температурное поле в очаге деформации весьма существенно и качественным образом зависит от скорости вращения валков (рис. 5). При высоких значениях $n = 60\div 120$ об/мин температурное поле для каждой из точек *P0–P5* изменяется достаточно монотонно и равномерно. Амплитуда температурных колебаний в наиболее разогретых периферийных слоях минимальна и не превышает $15^\circ C$. Из валков выходит прутки, температура поверхности которого на $5\text{--}15^\circ C$ больше температуры центра.

Для максимальной скорости прокатки (рис. 5, б) на участке обжатия происходит резкий рост температуры по всему сечению прутка (от $20^\circ C$ в центре до $70^\circ C$ на поверхности), в результате чего в сечении пережима формируется наибольший перепад температур. После пережима температура поверхности начинает снижаться, а в центральных слоях продолжает расти, приближаясь к одинаковому значению за счет внутренней теплопередачи.

С уменьшением скорости прокатки температурное поле качественно изменяется (рис. 5 а, б).

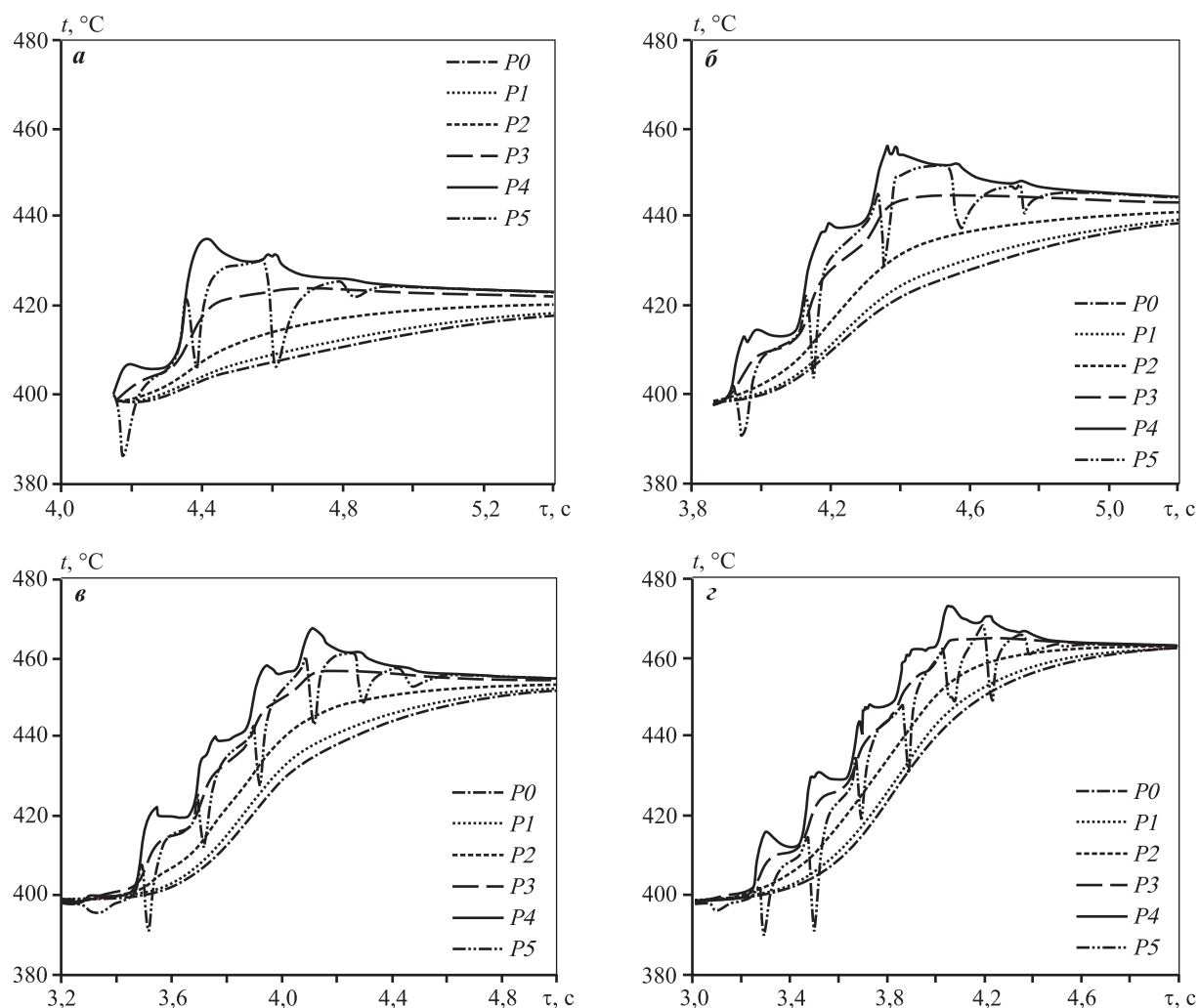


Рис. 4. Распределение температуры в очаге деформации при различных коэффициентах вытяжки $\mu = 1,2$ (а); 1,6 (б); 2,0 (в); 2,4 (г)

Fig. 4. Temperature distribution in deformation zone at different elongation ratios $\mu = 1.2$ (а); 1.6 (б); 2.0 (в); 2.4 (г)

Возрастает время контакта металла с валками, что приводит к усилению их охлаждающего действия, особенно в приповерхностных слоях. Резко повышается неравномерность температурного поля по ходу движения рассматриваемых точек в очаге деформации. Локальное падение температуры для точки $P5$ в зоне контакта увеличивается до 40–50 °С в каждом цикле деформации. Происходит общее снижение температуры наружных слоев. Максимум разогрева смещается в осевую зону очага деформации. Из валков выходит пруток с максимумом температуры на оси и ее минимумом на поверхности, т.е. с температурным перепадом, обратным по отношению к прокатке на высоких оборотах.

Описанные изменения температурного поля прутка в очаге деформации определяются разницей траекторного истечения различных слоев металла при цикличности контактного взаимодействия периферийных слоев металла с валками. Поверхностные слои металла деформируются в условиях резко выраженных колебаний температуры, амплитуда которых зависит от управляемых технологических факторов (температуры и скорости прокатки, режима обжатий, калибровки валка). В центральных слоях температура деформируемого металла монотонно повышается. В совокупности указанные температурно-траекторные особенности процесса РСП оказывают влияние на формирование структуры и свойств проката.

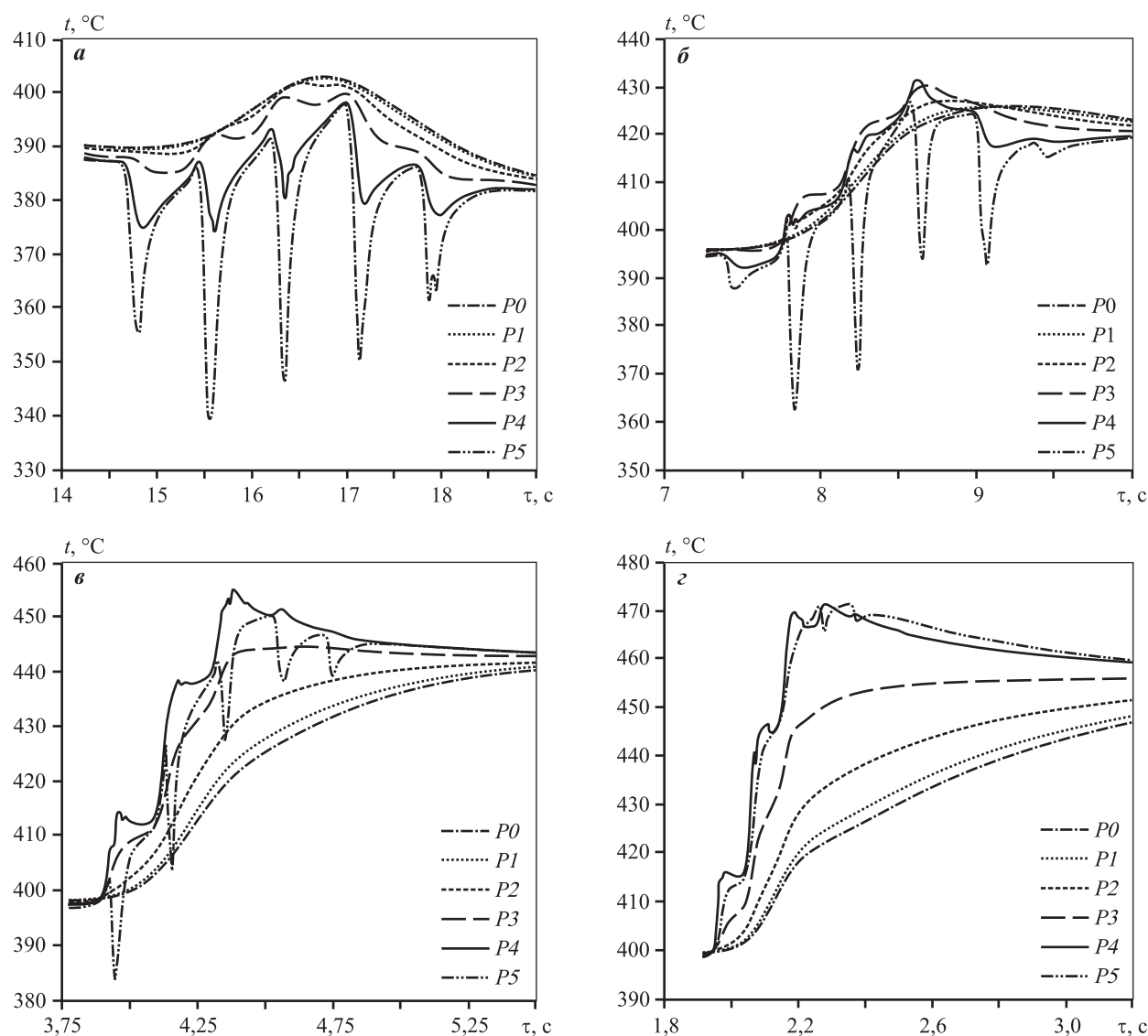


Рис. 5. Распределение температуры в очаге деформации при различной частоте вращения валков
 n , об/мин: 15 (а), 30 (б), 60 (в), 120 (г)

Fig. 5. Temperature distribution in deformation zone at different roll rotation speeds
 n , rpm: 15 (а), 30 (б), 60 (в), 120 (г)

Адекватность полученных результатов можно оценить по количеству циклов деформации на обжимном участке (N_0). Величина N_0 представляет одну из важнейших обобщенных характеристик процесса РСП, которая связывает угол подачи (β), угол конусности очага деформации на обжимном участке (α_1) и коэффициент вытяжки (μ) следующим соотношением [30, 31]:

$$N = (\mu^{3/2} - 1)/C, \quad (2)$$

где $C = 2\pi t g \alpha_1 t g \beta$ — постоянная очага деформации.

Для вышеуказанных параметров моделирования $C = 0,44$. Сопоставление результатов модели-

рования и аналитического расчета приведено в таблице.

В целочисленном представлении результаты моделирования и расчета совпадают.

Выявленные в результате анализа изменения температурного поля являются существенными для исследуемого сплава и при определенных условиях могут приводить к формированию структуры различных видов (рекристаллизованной, частично рекристаллизованной, полигонизованной или деформированной). Как было показано в ранее проведенных работах на примере алюминиевых сплавов АД0 и Д16 [21, 32], возможен выбор

Сравнение количества циклов на обжимном участке при моделировании и аналитическом расчете

Comparison of cycle quantities at reduction area during modeling and analytical calculation

Коэффициент вытяжки	Количество циклов деформации на обжимном участке (N_0)	
	Моделирование	Расчет по формуле (2)
1,2	1	0,71
1,6	2	2,33
2,0	4	4,16
2,4	6	6,18

сочетания температурно-деформационных и скоростных условий процесса РСП, который позволит получить микроструктуру, отвечающую наилучшему сочетанию прочности и пластичности материала.

Выводы

1. Проведен анализ температурных и деформационных условий радиально-сдвиговой прокатки сплава Al—6Mg—0,3Sc при варьировании коэффициента вытяжки за проход и скорости прокатки.

2. На основании анализа траекторий истечения деформируемого металла в очаге деформации выявлены и описаны особенности процесса радиально-сдвиговой прокатки и их влияние на параметры формоизменения. Наличие внешней циклической зоны траекторного перемещения металла обуславливает знакопеременный характер развития деформации и формирование наружного мелкодисперсного структурного слоя.

3. Поверхностные слои металла характеризуются цикличностью изменения параметров температуры и напряжений, амплитуда которых зависит от управляемых технологических факторов (температуры и скорости прокатки, режима обжатия, калибровки валка), а центральные слои подвержены монотонному изменению. Выявленные в результате анализа изменения температурного поля являются существенными для исследуемого сплава и при определенных условиях могут приводить к формированию различных видов структуры.

4. Частота вращения валков оказывает существенное влияние на температурное поле деформируемой заготовки с качественным переходом: при низких оборотах (15—30 об/мин) из очага деформации выходит прутки, температура цен-

тральной части которого выше температуры на поверхности. При частоте вращения валков 60—120 об/мин формируется обратный перепад температуры между центром и поверхностью.

5. Выполненные расчеты подтверждаются аналитическим расчетом циклов деформации на обжимном участке. Полученные данные могут быть полезны при проектировании технологии и расчете режимов деформации сплава Al—6Mg—0,3Sc способом РСП.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-00144).

Acknowledgments. The research was funded by the Russian Science Foundation grant (Project No. 21-79-00144).

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 (In Russ.).
3. Williams J.C., Starke E.A. Progress in structural materials for aerospace systems. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. No. 19. P. 5775—5799. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.023>.
4. 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 (7). С. 62—67.
Bronz A.V., Efremov V.I., Plotnikov A.D., Chernyavskii A.G. Alloy 1570S is a material for sealed structures of promising reusable products of RSC ENERGIA. *Kosmicheskaya tekhnika i tekhnologii.* 2014. No. 4 (7). P. 62—67 (In Russ.).
5. Hirsch J. Aluminium sheet fabrication and processing. In: *Fundamentals of aluminium metallurgy: production, processing and applications.* Cambridge, UK: Woodhead Publ. Ltd., 2011. P. 719—746. <https://doi.org/10.1533/9780857090256.3.719>
6. Kleiner M., Chatti S., Klaus A. Metal forming techniques for lightweight construction. *J. Mater. Process. Technol.* 2006. Vol 177. No. 1—3. P. 2—7. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.04.085>.
7. Добаткин С.В., Захаров В.В., Перевезенцев В.Н., Ростова Т.Д., Копылов В.Н., Рааб Г.И. Механические свойства субмикроструктурных сплавов Al—Mg

- (AMg6) и Al—Mg—Sc (01570). *Технол. легких сплавов*. 2010. No. 1. С. 74—84.
- Dobatkin S.V., Zakharov V.V., Perevezentsev V.N., Rostova T.D., Kopylov V.N., Raab G.I. Mechanical properties of submicrocrystalline alloys Al—Mg (AMg6) and Al—Mg—Sc (01570). *Tekhnologiya legkikh splovov*. 2010 No. 1. P. 74—84 (In Russ.).
8. Узырханова Г.К., Рахадиллов Б.К., Виелеба В.К., Узырханова Ж.К. Структура и механические свойства алюминиевых сплавов АМц и АМг6 после пластической деформации. *Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика*. 2017. No. 3 (87). С. 38—47.
Uazyrkhanova G.K., Rakhadilov B.K., Vileba V.K., Uazyrkhanova Zh.K. Structure and mechanical properties of AMts and AMg6 aluminum alloys after plastic deformation. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Ser. Fizika*. 2017. No. 3 (87). P. 38—47 (In Russ.).
 9. Sitdikov O., Avtokratova E., Sakai T., Tsuzaki K., Kaibyshev R., Watanabe Y. Effect of processing temperature on microstructure development during ECAP of Al—Mg—Sc alloy. *Mater. Sci. Forum*. 2008. Vol. 584—586. P. 481—486. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.584-586.481>.
 10. Sitdikov O., Sakai T., Avtokratova E., Kaibyshev R., Kimura Y., Tsuzaki K. Grain refinement in a commercial Al—Mg—Sc alloy under hot ECAP conditions. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 444. No. 1—2. P. 18—30. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.081>.
 11. Филатов Ю.А. Сплавы системы Al—Mg—Sc как особая группа деформируемых алюминиевых сплавов. *Технол. легких сплавов*. 2014. No. 2. С. 34—41.
Filatov Yu.A. Alloys of the Al—Mg—Sc system as a special group of wrought aluminum alloys. *Tekhnologiya legkikh splovov*. 2014. No. 2. P. 34—41 (In Russ.).
 12. Han X., Wang S., Wei B., Pan S., Liao G., Li W. Wei Y. Influence of Sc addition on precipitation behavior and properties of Al—Cu—Mg alloy. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s40195-021-01328-9>.
 13. Buranova Yu., Kulitskiy V., Peterlechner M., Mogucheva A., Kaibyshev R., Divinski S.V., Wilde G. Al₃(Sc,Zr)-based precipitates in Al—Mg alloy: Effect of severe deformation. *Acta Mater*. 2017. Vol. 124. P. 210—224. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.064>.
 14. Lathabai S., Lloyd P.G. The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and weldability of a cast Al—Mg alloy. *Acta Mater*. 2002. Vol. 50. No. 17. P. 4275—4292. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00259-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00259-8).
 15. Arbuz A., Kawalek A., Ozhmegov K., Dyja H., Panin E., Lepsibayev A., Sultanbekov S., Shamenova R. Using of radial-shear rolling to improve the structure and radiation resistance of zirconium-based alloys. *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 19. Paper 4306. <https://doi.org/10.3390/ma13194306>.
 16. Патрин П.В., Карпов Б.В., Алешенко А.С., Галкин С.П. Оценка технологических возможностей радиально-сдвиговой прокатки сортового проката из жаропрочного сплава ХН73МБТЮ. *Сталь*. 2020. No. 1. С. 18—21.
Patrin P.V., Karpov B.V., Aleshchenko A.S., Galkin S.P. Capability process assessment of radial-displacement rolling of heat-resistant alloy HN73MBTYU. *Steel Transl*. 2020. Vol. 50. No. 1. P. 42—45 (In Russ.).
 17. 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 superelastic alloy based on combination of radial-shear rolling and rotary forging. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. P. 51—61. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00793-z>.
 18. Stefanik A., Szota P., Mróz S. Analysis of the effect of rolling speed on the capability to produce bimodal-structure AZ31 alloy bars in the three-high skew rolling mill. *Arch. Metall. Mater*. 2020. Vol. 65. No. 1. P. 329—335. <https://doi.org/10.24425/amm.2020.131734>.
 19. Galkin S.P., Aleschenko A.S., Romantsev B.A., Gamin Yu.V., Iskhakov R.V. Effect of preliminary deformation of continuously cast billets by radial-shear rolling on the structure and properties of hot-rolled chromium-containing steel pipes. *Metallurgist*. 2021. Vol. 65. P. 185—195. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01147-4>.
 20. Lezhnev S.N., Naizabekov A.B., Panin E.A., Volokitina I.E., Arbuz A.S. Graded microstructure preparation in austenitic stainless steel during radial-shear rolling. *Metallurgist*. 2021. Vol. 64. P. 1150—1159. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01100-5>.
 21. Gamin Y.V., Galkin S.P., Romantsev B.A., Koshmin A.N., Goncharuk A.V., Kadach M.V. Influence of radial-shear rolling conditions on the metal consumption rate and properties of D16 aluminum alloy rods. *Metallurgist*. 2021. Vol. 65. P. 650—659. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01202-0>.
 22. Koshmin A.N., Zinoviev A.V., Chasnikov A.Y., Grachev G.N. Investigation of the stress-strain state and microstructure transformation of electrotechnical copper buses in the deformation zone during continuous extrusion. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2021. No. 62. P. 179—189. <https://doi.org/10.3103/S1067821221020085>.
 23. Xuan T.D., Sheremetyev V.A., Komarov V.S., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V. Comparative study of superelastic Ti—Zr—Nb and commercial VT6 alloy billets by QForm simulation.

- Russ. J. Non-ferr. Met.* 2021. No. 62. P. 39—47. <https://doi.org/10.3103/S1067821221010168>.
24. Aleshchenko A.S., Budnikov A.S., Kharitonov E.A. Metal forming study during pipe reduction on three-high rolling mills. *Steel Transl.* 2019. Vol. 49. P. 661—666. <https://doi.org/10.3103/S0967091219100024>.
25. Akopyan T.K., Gamin Y.V., Galkin S.P., Prosviryakov A.S., Aleshchenko A.S., Noshin M.A., Koshmin A.N., Fomin A.V. Radial-shear rolling of high-strength aluminum alloys: Finite element simulation and analysis of microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. Vol. 786. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139424>
26. Lv J., Zheng J.-H., Yardley V.A., Shi Z., Lin J. A review of microstructural evolution and modelling of aluminium alloys under hot forming conditions. *Metals*. 2020. Vol. 10. No. 11. Paper 1516. <https://doi.org/10.3390/met10111516>.
27. Kostin V.A., Grigorenko G.M. Modeling of additive process of formation of thin-walled cylindrical shells. *Electrometall. Today*. 2018. No. 04. P. 52—61. <https://doi.org/10.15407/sem2018.04.04>.
28. Павлов И.М. Теория прокатки. М.: Metallurgizdat, 1950.
29. Samusev S.V., Fadeev V.A., Sidorova T.Y. Development of effective roll-pass designs for production of longitudinally welded pipes of small and medium diameters. *Metallurgist*. 2020. No. 64. P. 658—664. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-01042-4>.
30. Galkin S.P. Trajectory of deformed metal as basis for controlling the radial-shift and screw rolling. *Steel Transl.* 2004. No. 7. P. 63—66.
31. Галкин С.П. Теория и технология стационарной винтовой прокатки заготовок и прутков малопластичных сталей и сплавов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 1998.
- Galkin S.P. Theory and technology of stationary helical rolling of blanks and bars of low-ductility steels and alloys: Abstract of a thesis of the dissertation of Dr. Sci. (Eng.). Moscow: MISIS, 1998 (In Russ.).
32. Gamin Y.V., Akopyan T.K., Koshmin A.N., Dolbachev A.P., Goncharuk A.V. Microstructure evolution and property analysis of commercial pure Al alloy processed by radial-shear rolling. *Archiv. Civ. Mech. Eng.* 2020. Vol. 20. No. 143. <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00143-w>.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СПЛАВА Al–Mn–Cu

© 2022 г. О.А. Яковцева, А.С. Просвиряков, В.В. Чеверикин,
Э.Н. Занаева, А.В. Михайловская

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

Статья поступила в редакцию 28.02.22 г., доработана 22.03.22 г., подписана в печать 25.03.22 г.

Аннотация: Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, электронной сканирующей микроскопии исследовано влияние времени обработки в планетарной шаровой мельнице на морфологию, фазовый состав и микроструктуру гранул сплава системы Al–Mn–Cu с частицами наноалмаза и без них. Фазовый состав сплава определен методом рентгенофазового анализа после литья и обработки в течение 5–20 ч. Показано, что частицы наноалмаза способствуют огрублению гранул, особенно выраженному с увеличением времени размолла до 20 ч. При этом размер гранул исходного сплава слабо зависит от времени обработки. В процессе механического легирования происходит растворение фаз кристаллизационного происхождения, имеющих в составе медь. Период решетки алюминиевого твердого раствора уменьшается после 5-часовой обработки до 0,4028–0,4030 нм, а с увеличением времени размолла возрастает. При нагреве механически легированных гранул выявлены экзотермические эффекты, связанные с выделением вторичных фаз, а при более продолжительном времени размолла интенсивность пиков уменьшается. Температура солидуса образцов после механического легирования снижается, при этом в образце с частицами наноалмаза наблюдается экзотермический эффект, который может быть связан с образованием карбида алюминия, окислительными реакциями в частицах наноалмаза. Максимальные значения микротвердости гранул достигаются после 5–10 ч механического легирования, при этом наличие частиц наноалмаза незначительно повышает максимум микротвердости с 316 до 330 HV. Полученные результаты говорят о растворении меди и марганца в алюминиевом твердом растворе после 5 ч обработки и их выделении при большем времени размолла. Частицы наноалмаза не влияют на растворение элементов, но ускоряют распад твердого раствора с увеличением времени обработки.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, механическое легирование, микроструктура, рентгеноструктурный анализ, микротвердость.

Яковцева О.А. — канд. техн. наук, ассистент кафедры «Металловедение цветных металлов» (МЦМ), НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: yakovtseva.aa@misis.ru.

Просвиряков А.С. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории ультрамелкозернистых металлических материалов НИТУ «МИСиС». E-mail: pro.alex@mail.ru.

Чеверикин В.В. — канд. техн. наук, вед. науч. сотр. кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: cheverikin80@rambler.ru.

Занаева Э.Н. — канд. техн. наук, уч. мастер, науч. сотр. кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: zanaeva@misis.ru.

Михайловская А.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: mihaylovskaya@misis.ru.

Для цитирования: Яковцева О.А., Просвиряков А.С., Чеверикин В.В., Занаева Э.Н., Михайловская А.В. Влияние высокоэнергетической обработки в планетарной шаровой мельнице на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость сплава Al–Mn–Cu. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 68–76.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-68-76.

Effect of high-energy ball milling on the microstructure, phase composition and microhardness of the Al–Mn–Cu alloy

O.A. Yakovtseva, A.S. Prosviryakov, V.V. Cheverikin, E.N. Zanaeva, A.V. Mikhaylovskaya

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

Received 28.02.2022, revised 22.03.2022, accepted for publication 25.03.2022

Abstract: X-ray diffraction and scanning electron microscopy methods were used to study the effect of the planetary ball mill treatment time on the morphology, phase composition and microstructure of the Al–Mn–Cu-based alloy granules with and without nanodiamond

particles. The phase composition of the alloy was determined by *X*-ray diffraction after casting and milling for 5–20 h. It was shown that nanodiamond particles promote granule coarsening, and this is especially noticeable with an increase in the milling time up to 20 h. At the same time, the size of initial alloy granules weakly depends on the processing time. Cu-bearing phases of crystallization origin dissolve during mechanical alloying. The lattice constant of the aluminum solid solution decreases after 5-hour treatment to 0.4028–0.4030 nm, and increases with further increasing milling time. Exothermic effects associated with the precipitation of secondary phases were revealed for mechanically alloyed granules during heating. An increase in the milling time reduces the intensity of peaks. The solidus temperature of samples decreased after mechanical alloying. For the nanodiamond-bearing sample, an exothermic effect is observed which can be ascribed to the aluminum carbide formation or oxidation reactions in nanodiamond particles. The maximum microhardness is achieved after 5–10 h of mechanical alloying, and the nanodiamond particles slightly increase the maximum microhardness from 316 to 330 HV. The results indicate the dissolution of copper and manganese in the aluminum solid solution after 5 h of treatment and their precipitation with the increasing milling time. Nanodiamond particles have no effect on the dissolution of elements but accelerate the solid solution decomposition with the increasing treatment time.

Keywords: aluminum alloys, mechanical alloying, microstructure, *X*-ray diffraction analysis, microhardness.

Yakovtseva O.A. — Cand. Sci. (Eng.), assistant at the Department of physical metallurgy of non-ferrous metals (PMNFM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).
E-mail: yakovtseva.aa@misis.ru.

Prosviryakov A.S. — Cand. Sci. (Eng.), senior researcher of Laboratory of ultra fine grained metallic materials, NUST «MISIS».
E-mail: pro.alex@mail.ru.

Cheverikin V.V. — Cand. Sci. (Eng.), leading researcher at the Department of PMNFM, NUST «MISIS».
E-mail: cheverikin80@rambler.ru.

Zanaeva E.N. — Cand. Sci. (Eng.), educational master, researcher at the Department of PMNFM, NUST «MISIS».
E-mail: zanaeva@misis.ru.

Mikhaylovskaya A.V. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof. at the Department of PMNFM, NUST «MISIS».
E-mail: mihaylovskaya@misis.ru.

For citation: Yakovtseva O.A., Prosviryakov A.S., Cheverikin V.V., Zanaeva E.N., Mikhaylovskaya A.V. Effect of high-energy ball milling on the microstructure, phase composition and microhardness of the Al–Mn–Cu alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 68–76 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-68-76.

Введение

Алюминиевые сплавы широко распространены благодаря их высокой прочности, деформируемости, коррозионной и термической стойкости [1, 2]. Ограничивают области применения Al-сплавов низкая прочность и особенно жаропрочность [3]. Сплавы на основе системы Al–Cu–Mn имеют наиболее высокие характеристики длительной прочности и сопротивления ползучести [4–6]. Упрочнение при повышенных температурах достигается благодаря механизму дисперсионного твердения, реализуемому за счет дисперсоидов фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и выделений θ -фазы (CuAl_2). Mn-содержащая фаза выделяется при более высоких температурах и имеет более высокую термическую стабильность, чем CuAl_2 , во многом обеспечивая высокотемпературные свойства сплава. Из-за малой растворимости марганца в алюминии при использовании классических технологий не достигается достаточно высокая плотность выделений $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ -фазы [7]. В результате рабочие температуры в сплавах невысокие [1].

Композиционные материалы (КМ) с алюминиевой матрицей демонстрируют значительно более

высокие характеристики жаропрочности ввиду термической стабильности структуры, в том числе благодаря упрочнению керамическими частицами. Механическое легирование является эффективным методом получения КМ с однородно распределенными керамическими частицами в металлической матрице [8–12]. Дополнительное преимущество метода заключается в возможности формирования наноструктуры, обладающей высокой термической стабильностью [13–16]. Путем механического легирования можно увеличить содержание марганца и одновременно повысить прочностные характеристики [6, 17]. Так, обработка в шаровой мельнице алюминиевого сплава с большой добавкой переходного металла позволяет получить высокопрочный КМ в результате экстремального диспергирования микроструктуры [18].

Целью данной работы являлось изучение влияния продолжительности обработки в планетарной шаровой мельнице и добавки частиц наноалмаза на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость литого алюминиевого сплава с высоким содержанием марганца и меди.

Методика исследований

В качестве матричного сплава исследован сплав среднего состава Al—18%Mn—8%Cu (мас.%). Он был получен с использованием алюминия марки А85, марганца марки Мн95 и меди марки М1 литьем в графитовую изложницу в индукционной печи «Interselt» (г. С.-Петербург). Предварительно подготовленная из сплава стружка была подвергнута обработке в планетарной шаровой мельнице «Retsch PM400» (Retsch GmbH, Германия) в атмосфере аргона в течение 5—20 ч. Обрабатывали исходный матричный сплав и сплав с 5 об.% частиц наноалмаза. Средний размер неагломерированных частиц наноалмаза был равен 5 нм. Соотношение масс стальных мельющих шаров и обрабатываемого материала составляло 20 : 1. Скорость вращения планетарного диска/размольных барабанов — 300 об/мин.

Для измерения микротвердости и анализа микроструктуры гранул использовали образцы, полученные смешением гранул и самотвердеющего вещества в соотношении 1 : 1. Микротвердость измеряли по методу Виккерса на микротвердомере 402MVD (Wilson&Wolpert, Нидерланды) при нагрузке 25 г. Микроструктуру сплава, состав и структуру гранул изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Vega 3LMN» (Tescan, Чехия). Образцы литого сплава и гранул, запрессованных в самотвердеющую смесь, механически полировали на SiC-бумаге разной дисперсности, а затем на суспензии. Размер гранул оценивали по СЭМ-фотографиям и характеризовали величиной средней продольной хорды.

Температуру солидуса и плавления фаз сплава и обработанного материала определяли методом дифференциального термического анализа при нагреве в интервале температур 20—700 °С со скоростью 5 К/мин на калориметре «Labsys DSC 1600» (Setaram, Франция). Фазовый состав определяли по рентгенограммам, полученным на дифрактометре «D8 Discover» (Bruker AXS, Германия) в излучении $\text{CuK}\alpha$.

Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили методом Вильямсона—Холла, описанным в работах [9, 19]. По результатам расчета строили графики в координатах $\sin\theta$ по оси x и $\beta_{hkl}\cos\theta$ по оси y , по наклону прямой линии и ее пересечению с вертикальной ординатой определяли размер ОКР.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовым анализом (РФА) сплава в литом состоянии идентифицированы алюминиевый твердый раствор и интерметаллиды $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, Al_6Mn , CuAl_2 (рис. 1).

Микроструктура сплава в литом состоянии представлена алюминиевым твердым раствором темно-серого цвета, серыми включениями Mn-содержащих интерметаллидов, принадлежащих, согласно РФА, фазам $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, Al_6Mn , и белыми включениями, богатыми медью, фазы CuAl_2 (рис. 2). Согласно энергодисперсионному анализу (ЭДА), в твердом растворе содержалось в среднем 3 % Cu и 2 % Mn, а в интерметаллидах — от 25 до 36 % Mn и 4—11 % Cu (мас.%). Фазовый состав сплава соответствовал рассчитанным в программе «ThermoCalc» данным (рис. 3).

После обработки в планетарной шаровой мельнице в течение 5 ч стружка измельчалась (рис. 4), формировались гранулы исходного сплава со средним размером 54 ± 5 мкм. При увеличении времени размола ($\tau = 20$ ч) средний размер гранул уменьшался до 40 ± 4 мкм. У композиционного материала с частицами наноалмаза (НА) средний размер гранул варьировался в интервалах 48—63 мкм ($\tau = 5$ ч) и 190—350 мкм ($\tau = 20$ ч), наблюдались мелкая и крупная фракции гранул. Рент-

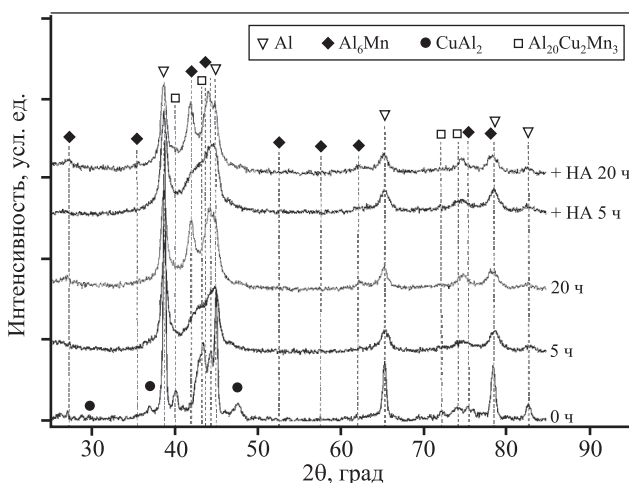


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Al—18%Mn—8%Cu исходного и с добавкой наноалмаза (НА) после литья (0 ч) и обработки в планетарной мельнице в течение 5 и 20 ч

Fig. 1. XRD diagram of Al—18%Mn—8%Cu alloy and granular with nanodiamond (ND); as-cast state (0 h) and planetary ball mill treatment for 5 and 20 h

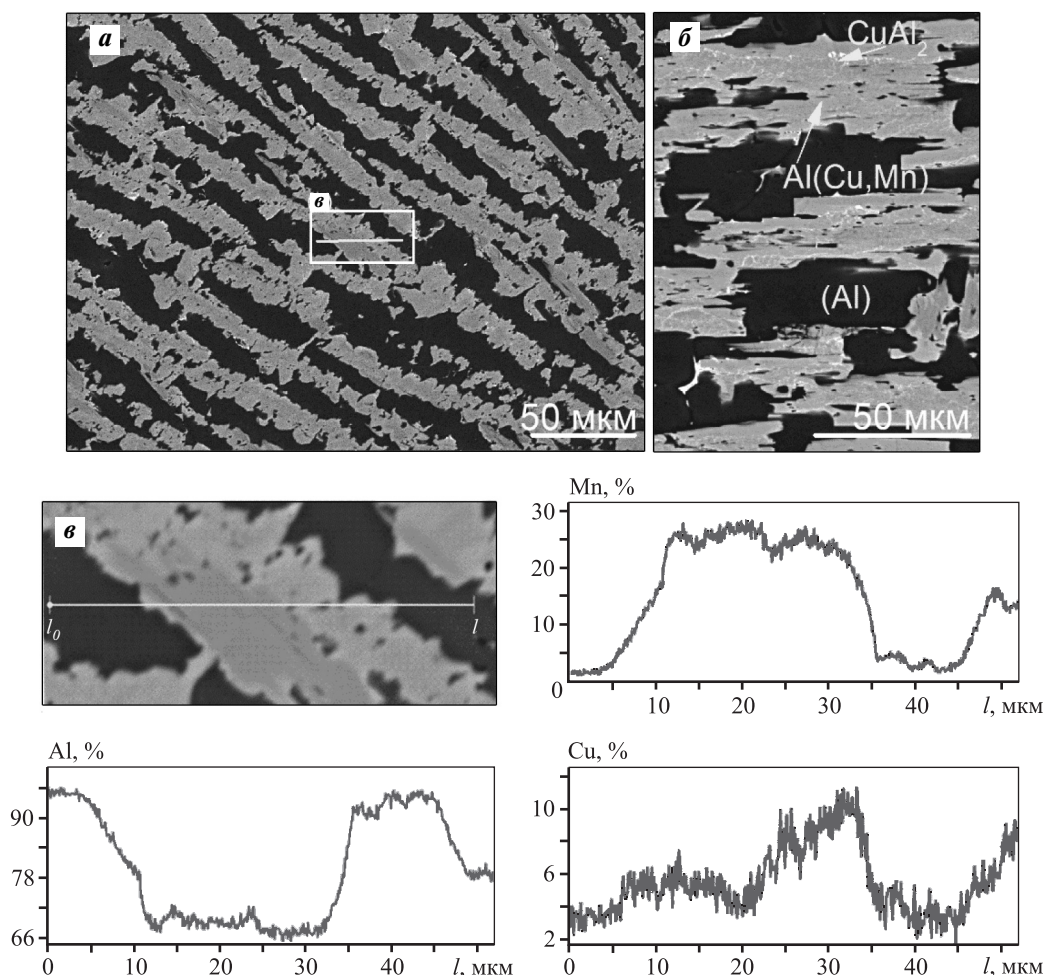


Рис. 2. Микроструктура литого сплава Al–18%Mn–8%Cu (*a, б*) и ЭДА-анализ увеличенного фрагмента вдоль линии l_0-l (*в*)

Fig. 2. Microstructure of Al–18%Mn–8%Cu (*a, б*) as-cast alloy and EDX analysis of the magnified fragment along the line l_0-l (*в*)

генограммы образцов при времени обработки 10 и 20 ч были идентичны. Таким образом, увеличение времени обработки не привело к укрупнению гранул исходного сплава, а добавление частиц наноалмаза способствовало слипанию частиц порошка и огрубению гранул.

Микроструктура гранул после обработки в течение 5–20 ч (рис. 4) представлена алюминиевым твердым раствором и включениями частиц интерметаллидов. По результатам СЭМ, различий в микроструктурах гранул с частицами наноалмаза и без них не выявили.

Температура неравновесного солидуса сплава в литом состоянии соответствует температуре плавления неравновесной эвтектики (Al) + CuAl_2 , т.е. 615 °С, а температура равновесного солидуса, определенного методом ДСК, равна 623 °С (рис. 5, *a*).

Равновесный солидус близок к расчетной температуре солидуса 627 °С, полученной в программе «ThermoCalc». Температура солидуса снизилась после 5 ч обработки до 610 °С в исходном порошке и до 605 °С в порошке с наноалмазом, что говорит об увеличении содержания меди и марганца в алюминиевом твердом растворе после обработки. В образце с наноалмазами наблюдали экзотермический эффект в интервале температур 550–600 °С, т.е. в области температур плавления матричного сплава. В работе [20] данный тепловой эффект связывали с формированием карбида алюминия Al_4C_3 . Также этот эффект может быть обусловлен окислением порошковых частиц сплава из-за присутствия некоторого количества кислорода [21].

Рентгенофазовый анализ (см. рис. 1) после 5 ч обработки не выявил фазу CuAl_2 , что говорит о

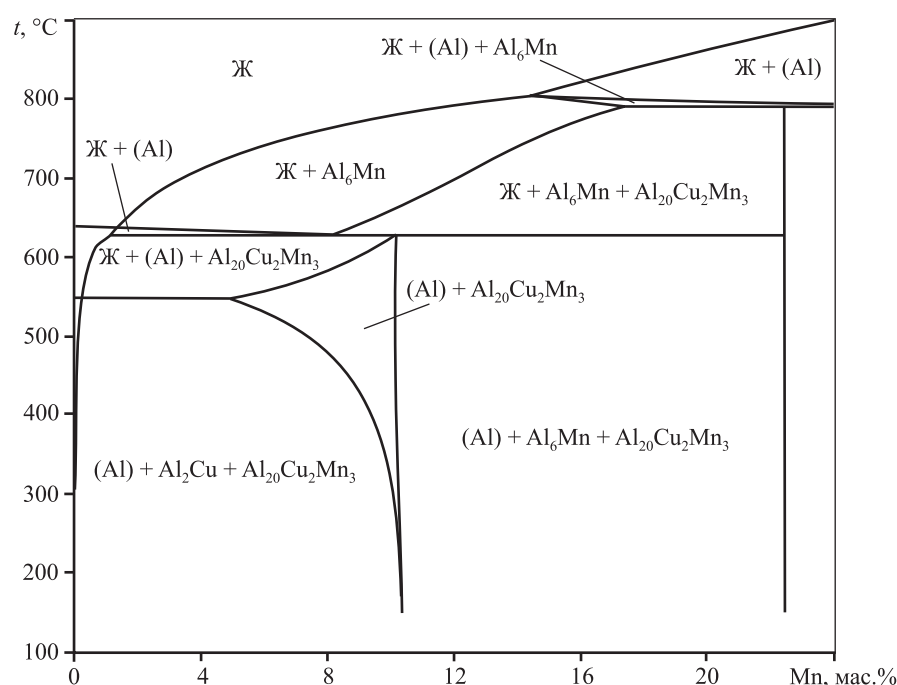


Рис. 3. Политермический разрез тройной диаграммы состояния Al–8%Cu–X%Mn (ThermoCalc)

Fig. 3. Polythermal cross section of Al–8Cu–var.%Mn (ThermoCalc software)

ее растворении в процессе механического легирования в исследуемых материалах. Наблюдается существенное уширение пиков, принадлежащих частицам интерметаллидов и алюминиевому твердому раствору. При этом интенсивность пиков от фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ уменьшилась после обработки в течение 5 ч, а после $\tau = 20$ ч рентгенофазовый анализ выявил две основные фазы — (Al) и Al_6Mn — в обоих материалах (с НА и без НА). Частицы наноалмаза не идентифицированы при РФА — вероятно, ввиду их нанометрического размера и малой объемной доли. Уширение дифракционных пиков свидетельствует о значительном диспергировании структуры, вплоть до нанокристаллического состояния, свойственного механически легированным гранулам [22].

По данным рентгеноструктурного анализа можно отметить значительное, по сравнению с литым состоянием, уменьшение периода решетки в образцах после 5-часовой обработки (рис. 6, а), что может быть связано с растворением фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$.

Увеличение времени обработки до 10–20 ч привело к росту периода решетки, причем в материале с частицами наноалмаза значения выросли существенно, чем в гранулах исходного сплава. Так как выделение Cu-содержащих частиц не выявлено,

повышение периода решетки должно быть результатом выделения частиц фазы Al_6Mn . Таким образом, рентгеноструктурный анализ свидетельствует об увеличении растворимости меди и марганца в алюминиевом твердом растворе после 5-часовой обработки и ее уменьшении при более длительной обработке. Минимальные значения периода решетки 0,4028 нм, полученные для гранул без наноалмаза, соответствуют содержанию в растворе 2,5 мас.% Mn при полном растворении 8 мас.% меди, содержащейся в сплаве. Данная оценка была проведена с помощью формулы, представленной авторами [23].

При этом после 5 ч обработки в сплаве присутствовала фаза $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, поэтому содержание меди в растворе должно быть меньше указанных значений, а марганца — больше. Аналогичное поведение с растворением марганца в первые 30 ч обработки и последующим его выделением наблюдали в двойном сплаве Al–Mn при механическом легировании. При этом в двойном сплаве растворимость Mn после механического легирования составила 3,1 ат.% [1].

Наименьшие значения ОКР = 7–12 нм получены в исходном сплаве после обработки при $\tau = 5 \div 10$ ч, с увеличением времени размола до 20 ч происходит их рост (см. рис. 6, б). В гранулах с нано-

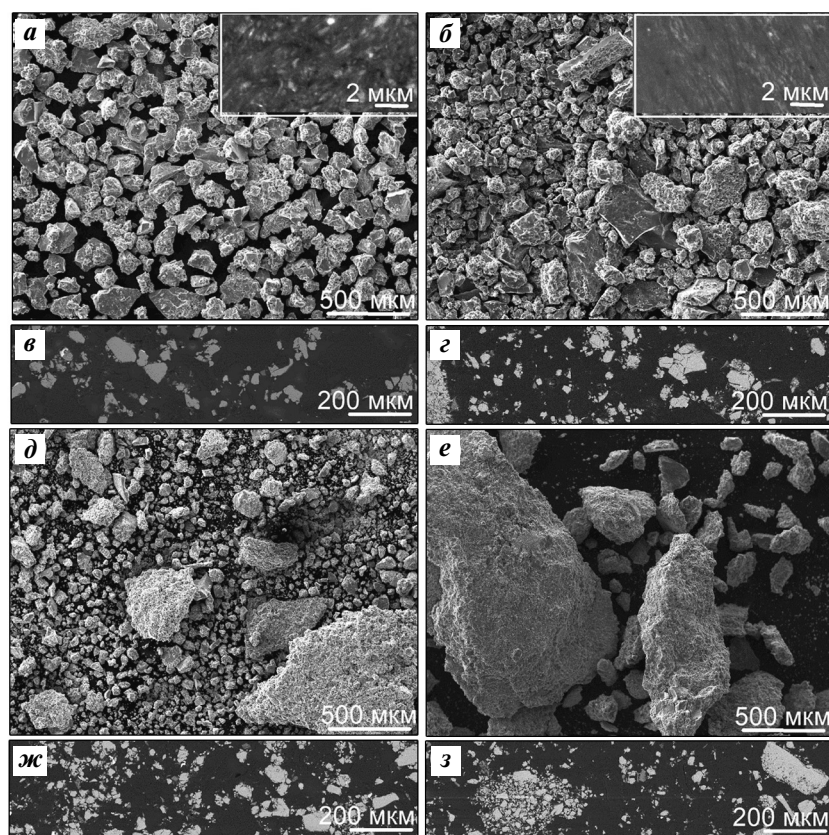


Рис. 4. Морфология порошковых частиц Al–18%Mn–8%Cu (*а, б, д, е*) и микроструктура (*в, з, ж, з*) после 5 ч (*а–з*) и 20 ч (*д–з*) обработки в планетарной мельнице

а, в, д, ж – исходный сплав; *б, з, е, з* – гранулы сплава с добавкой наноалмаза

Fig. 4. Morphology of Al–18%Mn–8%Cu (*a, б, д, е*) powder particles and microstructure (*в, з, ж, з*) after 5 h (*а–з*) and 20 h (*д–з*) of planetary mill treatment

а, в, д, ж – initial alloy; *б, з, е, з* – granular of the alloy with nanodiamond

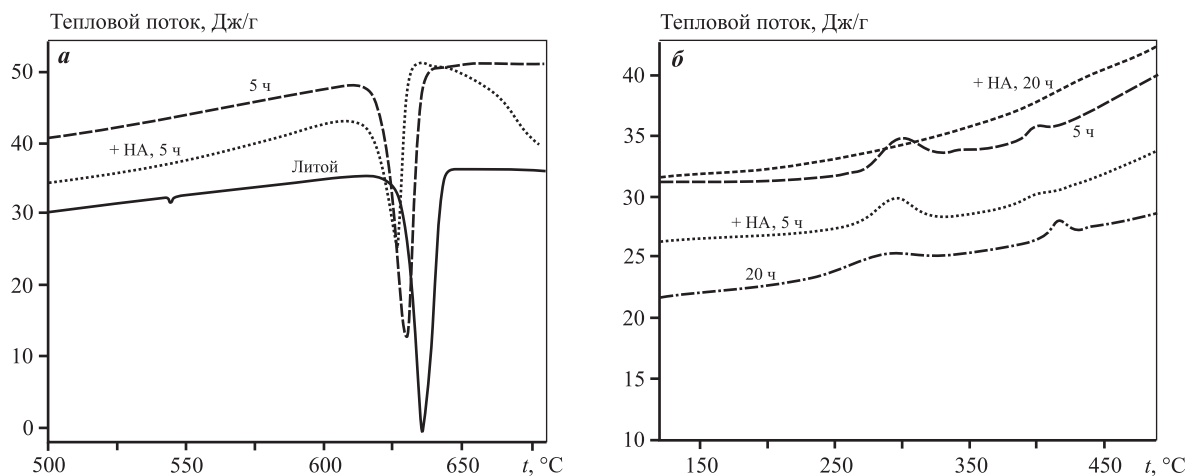


Рис. 5. Зависимости теплового потока от температуры в интервалах 500–700 °C (*а*) и 125–500 °C (*б*) для сплава Al–18%Mn–8%Cu и гранул сплава с добавкой наноалмаза (НА); состояние литое и после размол в планетарной мельнице в течение 5 и 20 ч

Fig. 5. Temperature dependence of heat flow in a temperature range of 500–700 °C (*a*) and 125–500 °C (*б*) for the Al–18%Mn–8%Cu alloy and granules of the alloy with nanodiamond (ND); the states are as-cast state and after planetary mill treatment for 5 and 20 h

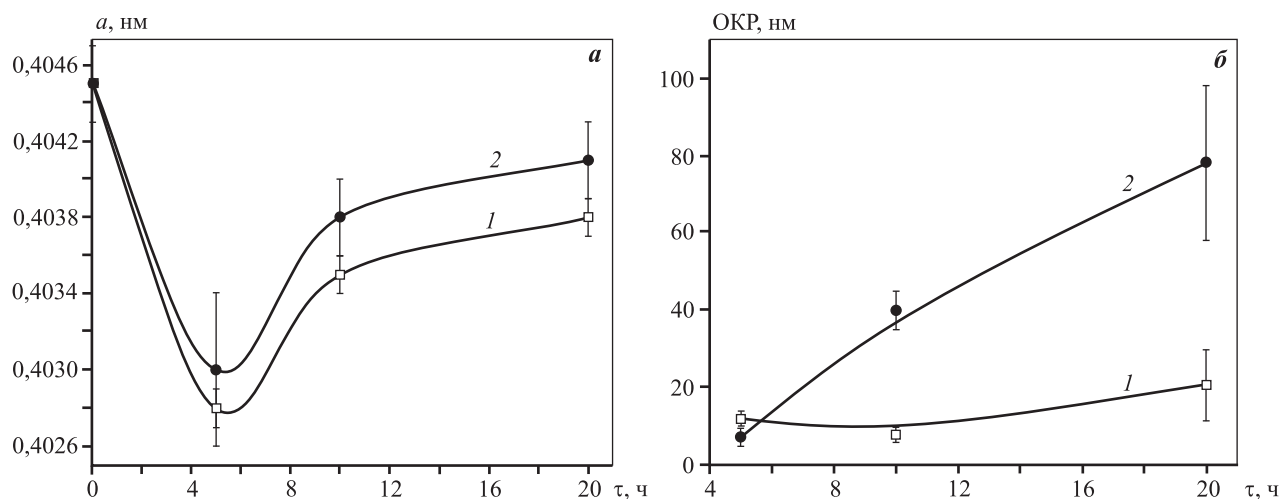


Рис. 6. Изменение периода решетки (*a*) и ОКР (*б*) в течение времени размола в гранулах сплава Al–18%Mn–8%Cu (*1*) и с добавкой нанодиамаза (*2*)

Fig. 6. Lattice parameter (*a*) and coherent scattering region (*б*) as a function of milling time in the Al–18%Mn–8%Cu granular alloy (*1*) and with nanodiamond (*2*)

алмазом минимум ОКР (8 ± 3 нм) наблюдали при $\tau = 5$ ч, причем при дальнейшем размоле значения ОКР растут значительно, достигая 78 ± 20 нм. Данный эффект нанодиамаза можно объяснить увеличением разогрева КМ в процессе обработки, что связано со свариванием гранул и снижением эффективности механического легирования.

На ДСК-кривых гранул исследуемых материалов при нагреве (см. рис. 5, б) отмечены два пика с выделением тепла в интервалах температур 230–330 и 385–430 °С, свидетельствующие о распаде твердого раствора с образованием вторичных фаз. Пики могут быть связаны с выделением при нагреве частиц вторичных фаз CuAl_2 , $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}$, Al_6Mn [24]. Данные эффекты наблюдали после 5 и 20 ч размола в гранулах исходного сплава и после 5 ч обработки в гранулах с частицами нанодиамаза. В гранулах матричного сплава увеличение времени размола приводит к уменьшению интенсивности низкотемпературного пика и росту интенсивности высокотемпературного пика. В гранулах с частицами нанодиамаза, подвергнутых 20-часовой высокоэнергетической обработке, тепловых эффектов в указанных диапазонах температур не обнаружено, что свидетельствует о меньшей пересыщенности твердого раствора в данном состоянии.

Микротвердость исходного литого сплава составила 210 ± 30 HV, а после высокоэнергетической обработки она возрастает. Так, после 10 ч размола

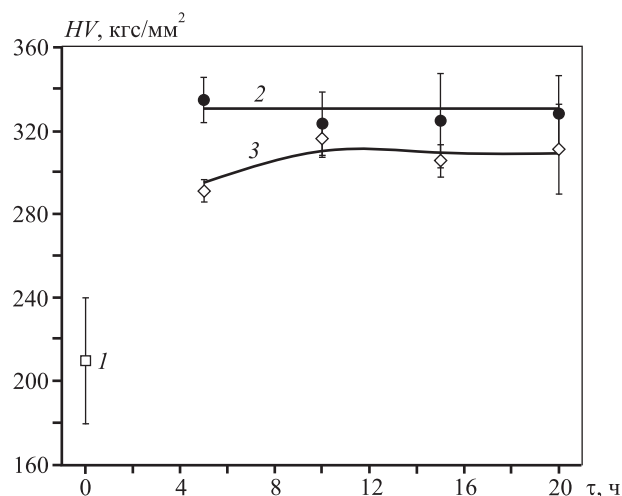


Рис. 7. Зависимость микротвердости литого сплава Al–18%Mn–8%Cu (*1*) и его гранул с добавкой нанодиамаза (*2*) и без нее (*3*) от времени размола

Fig. 7. Microhardness of Al–18%Mn–8%Cu as-cast alloy (*1*), the granules of the alloy (*3*) and the granular of the alloy with nanodiamond (*2*) as a function of milling time

значения микротвердости гранул чистого матричного сплава и с добавкой частиц нанодиамаза составили 316 ± 9 HV и 330 ± 15 HV соответственно. С дальнейшим увеличением времени размола твердость в пределах доверительного интервала не меняется. Таким образом, присутствие нанодиамазов не вносит существенного упрочнения.

Заключение

Изучено изменение параметров микроструктуры и фазового состава сплава Al—18%Mn—8%Cu без наноалмаза и с его добавкой 5 об.% в процессе высокоэнергетической обработки в планетарной шаровой мельнице в течение 5—20 ч. Обработка стружки сплава продолжительностью 5 ч приводит к формированию гранул размером 49—59 мкм в сплаве исходного состава и гранул 48—63 мкм в композиционном материале с частицами наноалмаза. При более длительном времени размола (до 20 ч) средний размер гранул в исходном сплаве не изменяется, а в КМ с НА — увеличивается, составляя 270 ± 80 мкм (величина гранул варьируется от 100 до 900 мкм).

В литом состоянии сплав состоял из твердого раствора на основе алюминия, интерметаллидов фаз $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, Al_6Mn и включений неравновесной фазы CuAl_2 . Показано, что в течение первых 5 ч обработки происходит растворение CuAl_2 , снижение доли фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, при этом период решетки алюминиевого твердого раствора уменьшается с 0,4045 до 0,4028 нм благодаря растворению меди и марганца в твердом растворе. С увеличением времени размола до 20 ч период решетки алюминиевого твердого раствора увеличивается до 0,4038 нм, при этом гранулы матричного сплава состоят в основном из алюминиевого твердого раствора и фазы Al_6Mn . При нагреве гранул сплава исходного состава наблюдали экзотермические эффекты, связанные с выделением вторичных фаз в интервалах температур 230—330 и 385—430 °C. Данные эффекты наиболее выражены после 5 ч обработки.

Обработка гранул матричного сплава в течение 10 ч приводит к росту микротвердости с 210 до 316 HV. Введение частиц наноалмаза незначительно повышает этот показатель до 330 HV, при этом максимум твердости достигается уже после 5 ч размола.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-79-00273.

Acknowledgments. The research was funded by the Russian Science Foundation, Project № 21-79-00273.

Литература/References

1. Darling K.A., Roberts A.J., Armstrong L., Kapoor D., Tschopp M.A., Kecskes L.J., Mathaudhu S.N. Influence of Mn solute content on grain size reduction and improved strength in mechanically alloyed Al—Mn alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 589. P. 57—65.
2. Konopatsky A.S., Yusupov K.U., Corthay S., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Shtansky D.V. High-strength aluminum-based composite materials reinforced by microstructures and nanostructures (mini review). *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 6. P. 720—729.
3. Шалунов Е.П., Архипов И.В. Жаропрочные материалы на основе порошкового алюминиевого сплава для армирования поршней форсированных двигателей. *Вестн. Чуваш. ун-та*. 2012. No. 3. С. 244—251.
Shalunov E.P., Arkhipov I.V. Heat-resistant materials based on powder aluminum alloys for reinforcement of the forced engines pistons. *Vestnik Chuvashskogo Universiteta*. 2012. No. 3. P. 244—251 (In Russ.).
4. Просвиряков А.С. Механическое легирование алюминиевого сплава частицами наноалмаза. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 4. С. 45—50.
Prosviryakov A.S. Mechanical alloying of aluminum alloy with nanodiamond particles. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. No. 56 (1). P. 92—96.
5. Shechtman D., Schaefer R.J., Biancaniello F.S. Precipitation in rapidly solidified Al—Mn alloys. *Metall. Trans. A. Phys. Metall. Mater. Sci.* 1984. Vol. 15 A. No. 11. P. 1987—1997.
6. Eckert J., Schultz L., Urban K. Compositional dependence of quasicrystal formation in mechanically alloyed Al—Cu—Mn. *J. Less Common Met.* 1990. Vol. 167. No. 1. P. 143—152.
7. Darling K.A., Roberts A.J., Catalano J.E., Tschopp M.A., Kecskes L.J. Effect of processing parameters on the microstructure of mechanically alloyed nanostructured Al—Mn alloys. In: *Advanced composites for aerospace, marine, and land applications II*. Springer, Cham., 2015. P. 3—11. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48141-8_1.
8. Murty B.S., Ranganathan S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *Int. Mater. Rev.* 1998. Vol. 43. No. 3. P. 101—141.
9. Rofman O.V., Prosviryakov A.S., Kotov A.D., Bazlov A.I., Milovich P.O., Karunakaran G., Mikhaylovskaya A.V. Fabrication of AA2024/SiCp metal matrix composite by mechanical alloying. *Met. Mater. Int. (Korean Institute of Metals and Materials)*. 2021. Vol. 28. No. 3. P. 811—822.
10. Sharifi H., Borujeni H.R., Nasresfahani M.R. The influence of volume fraction of SiC particles on the properties of Al/SiCp nanocomposites produced by powder metallurgy with high energy ball milling. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 7. P. 728—733.

11. Иванов Д.А., Шляпин С.Д., Вальяно Г.Е. Изучение механизма разрушения алюмоматричного дисперсно-упрочненного композиционного материала $\text{Al}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ со слоистой структурой при статическом и ударном нагружениях. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 66–75. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-66-75>.
Ivanov D.A., Shlyapin S.D., Valiano G.E. Mechanism of destruction of the $\text{Al}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ alumo-matrix dispersion-hardened composite material with a layered structure on static and shock loading. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 66–75 (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-66-75>.
12. Rofman O.V., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Mochugovskiy A.G., Mohamed A.K., Cheverikin V.V., Short M.P. AA2024/SiC metal matrix composites simultaneously improve ductility and cracking resistance during elevated temperature deformation. *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. Vol. 790. P. 139697.
13. Esquivel J., Wachowiak M.G., O'Brien S.P., Gupta R.K. Thermal stability of nanocrystalline $\text{Al}-5\text{at.}\%\text{Ni}$ and $\text{Al}-5\text{at.}\%\text{V}$ alloys produced by high-energy ball milling. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 744. P. 651–657.
14. Kim G.H., Kim H.S., Kum D.W. Determination of titanium solubility in alpha-aluminum during high energy milling. *Scr. Mater.* 1996. Vol. 34. No. 3. P. 421–428.
15. Li F., Ishihara K.N., Shingu P.H. The formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminum and copper system. *Metall. Trans. A*. 1991. Vol. 22. No. 12. P. 2849–2854.
16. Esquivel J., Gupta R.K. Influence of the V content on microstructure and hardness of high-energy ball milled nanocrystalline $\text{Al}-\text{V}$ alloys. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 760. P. 63–70.
17. Eckert J., Schultz L., Urban K. Quasicrystal formation and phase transitions by ball milling. *Mater. Sci. Eng. A*. 1991. Vol. 133. P. 393–397.
18. Prosviryakov A.S., Shcherbachev K.D., Tabachkova N.Y. Investigation of nanostructured $\text{Al}-10\text{wt.}\%\text{Zr}$ material prepared by ball milling for high temperature applications. *Mater. Charact.* 2017. Vol. 123. P. 173–177.
19. Rofman O.V., Prosviryakov A.S., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Bazlov A.I., Cheveriki V.V. Processing and microstructural characterization of metallic powders produced from chips of AA2024 alloy. *JOM*. 2019. Vol. 71. No. 9. P. 2986–2995.
20. Popov V.A., Prosviryakov A.S., Sagalova T., Többsen D., Kiryukhantsev-Korneev Ph. Use of mechanical alloying for production of aluminium matrix composites with non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles. *Acta Phys. Pol., A*. 2014. Vol. 126. P. 1008–1011.
21. Nayak S.S., Pabi S.K., Murty B.S. $\text{Al}-(\text{L12})\text{Al}_3\text{Ti}$ nanocomposites prepared by mechanical alloying: Synthesis and mechanical properties. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492. No.1–2. P. 128–133.
22. Prosviryakov A., Bazlov A., Pozdniakov A., Emelina N. Low-cost mechanically alloyed copper-based composite reinforced with silicate glass particles for thermal applications. *JOM*. 2019. Vol. 71. No. 3. P. 995–1001.
23. Prosviryakov A.S., Shcherbachev K.D. Strengthening of mechanically alloyed Al-based alloy with high Zr contents. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 713. P. 174–179.
24. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. No. 1–2. P. 1–184.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА Al–Cu–Yb С ПРИМЕСЯМИ ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ

© 2022 г. М.В. Барков, О.И. Мамзурина, М.В. Главатских, Р.Ю. Барков, А.В. Поздняков

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

Статья поступила в редакцию 25.02.22 г., доработана 23.03.22 г., подписана в печать 25.03.22 г.

Аннотация: Определено влияние примесей железа и кремния на фазовый состав и свойства квазибинарного сплава Al–4.3Cu–2.2Yb. В микроструктуре литого сплава помимо алюминиевого твердого раствора и дисперсной эвтектики ((Al) + Al₈Cu₄Yb), в которой растворено около 1 % железа, идентифицированы фазы Al₃Yb/(Al,Cu)₁₇Yb₂ и Al₈₀Yb₅Cu₆Si₈ (последней не обнаружено в сплаве аналогичного состава без примесей). После гомогенизационного отжига при температуре $t = 590$ °C в течение 3 ч структура представлена компактными фрагментированными и коагулированными интерметаллидами размером 1–2 мкм и твердым раствором (Al) с максимальным содержанием меди 2,1 %. Твердость деформированных листов существенно снижается через 30 мин отжига, а затем в последующие 5,5 ч слабо меняется при $t = 150 \div 210$ °C. После отжига при $t = 180$ °C ($\tau = 3$ ч) в структуре сплава формируется субструктура с размером субзерна 200–400 нм. Разупрочнение после отжига прокатанных листов при температурах до 250 °C происходит за счет протекания процессов возврата и полигонизации, а выше 300 °C – за счет рекристаллизации. После отжига при $t = 300$ °C ($\tau = 1$ ч) размер рекристаллизованного зерна составляет 7 мкм. Зерно увеличивается до 16 мкм после отжига при $t = 550$ °C ($\tau = 1$ ч). Исследуемый сплав демонстрирует высокий уровень механических свойств (условный предел текучести – 205–273 МПа, предел прочности – 215–302 МПа, относительное удлинение – 2,3–5,6 %) в отожженном после прокатки состоянии. Примеси железа и кремния не приводят к образованию грубых пластинчатых интерметаллидных фаз и не снижают пластичности исследованного сплава.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, иттербий, примеси, микроструктура, фазовый состав, твердость.

Барков М.В. – студент кафедры «Металловедение цветных металлов» (МЦМ) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: erconu@yandex.ru.

Мамзурина О.И. – ст. препод. кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: mamzurina.oi@misis.ru.

Главатских М.В. – аспирант кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: glavatskikh@edu.misis.ru.

Барков Р.Ю. – канд. техн. наук, ассистент кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: barkov@misis.ru.

Поздняков А.В. – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: pozdniakov@misis.ru.

Для цитирования: Барков М.В., Мамзурина О.И., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Структура и свойства сплава Al–Cu–Yb с примесями железа и кремния. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 77–85.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-77-85.

Structure and properties of Al–Cu–Yb alloy with iron and silicon impurities

M.V. Barkov, O.I. Mamzurina, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov

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

Received 25.02.2022, revised 23.03.2022, accepted for publication 25.03.2022

Abstract: The effect of iron and silicon impurities on the phase composition and properties of the Al–4.3Cu–2.2Yb quasi-binary alloy was determined. In addition to the aluminum solid solution and dispersed eutectic ((Al) + Al₈Cu₄Yb) containing about 1 % of dissolved iron, Al₃Yb/(Al,Cu)₁₇Yb₂ and Al₈₀Yb₅Cu₆Si₈ phases were identified in the cast alloy microstructure (the latter was not found in an alloy of a similar composition but without impurities). After homogenization annealing at $t = 590$ °C for 3 h, the structure is represented by compact fragmented and coagulated intermetallic compounds 1–2 μm in size, and a solid solution (Al) with a maximum copper content of 2.1 %. The hardness of deformed sheets significantly decreases after 30 min of annealing, and then changes slightly in the following 5.5 h of annealing at $t = 150 \div 210$ °C. After annealing at 180 °C ($\tau = 3$ h), a substructure with a subgrain size of 200–400 nm is formed in the alloy structure. Rolled sheet softening occurs due to recovery and polygonization processes after annealing at temperatures up to 250 °C, and due to recrystallization after annealing at temperature above 300 °C. After annealing at 300 °C ($\tau = 1$ h), the recrystallized grain size is 7 μm. The grain increases to 16 μm after annealing at $t = 550$ °C ($\tau = 1$ h). The alloy under study has a high level of mechanical properties (conditional yield limit is 205–273 MPa,

tensile strength is 215–302 MPa, relative elongation is 2.3–5.6 %) in the annealed state after rolling. Iron and silicon impurities do not lead to the formation of coarse lamellar intermetallic phases and do not reduce the ductility of the investigated alloy.

Keywords: aluminum alloys, ytterbium, impurities, microstructure, phase composition, hardness.

Barkov M.V. — student of the Department of physical metallurgy of non-ferrous metals (PMNFM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: erconu@yandex.ru.

Mamzurina O.I. — senior lecturer of the Department of PMNFM, NUST «MISIS». E-mail: mamzurina.oi@misis.ru.

Glavatskikh M.V. — graduate student of the Department of PMNFM, NUST «MISIS». E-mail: glavatskikh@edu.misis.ru.

Barkov R.Y. — Cand. Sci. (Eng.), assistant of the Department of PMNFM, NUST «MISIS». E-mail: barkov@misis.ru.

Pozdniakov A.V. — Cand. Sci. (Eng.), associate professor of the Department of PMNFM, NUST «MISIS». E-mail: pozdniakov@misis.ru.

For citation: Barkov M.V., Mamzurina O.I., Glavatskikh M.V., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Structure and properties of Al–Cu–Yb alloy with iron and silicon impurities. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 77–85 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-77-85.

Введение

Контроль влияния примесей железа и кремния в алюминиевых сплавах на их фазовый состав, микроструктуру и, соответственно, свойства является обязательным при создании новых материалов. В зависимости от содержания примесей и их соотношения в Al-сплавах морфология фаз может существенно изменяться, что сказывается как на конечных механических характеристиках материала, так и на его технологичности при обработке давлением [1, 2].

Изучать влияние примесей в процессе создания новых сплавов обязательно и актуально. В последние годы активно ведется разработка сплавов, легированных редкоземельными металлами (РЗМ). При этом легирование осуществляется не только малыми добавками РЗМ, но и с использованием их в качестве основных легирующих компонентов как для литейных, так и деформируемых сплавов. Сплавы квазибинарных разрезов тройных систем Al–Ce–Cu [3, 4], Al–Cu–Y [5–10], Al–Cu–Er [6, 9–14], Al–Cu–Yb и Al–Cu–Gd [15] показали свою перспективность для разработки новых высокотехнологичных и жаропрочных литейных и деформируемых сплавов [9, 10]. Сплавы тройных систем имеют узкий интервал кристаллизации, а эвтектические фазы — высокую стойкость к коагуляции [3–6, 11, 15]. Легирование цирконием, марганцем, титаном, а особенно магнием позволяет существенно повысить прочностные характеристики сплавов [7–10, 12–14]. Наличие по 0,15 % примесей железа и кремния в тройных сплавах Al–Cu–Y, Al–Cu–Er и Al–Cu–Gd приводит к образованию в процессе кристаллизации доста-

точно компактных фаз с кремнием — $\text{Al}_{11}\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{Si}_2$, $\text{Al}_3\text{Er}_2\text{Si}_2$ и $\text{Al}_{80}\text{Gd}_5\text{Cu}_8\text{Si}_5$ соответственно [16–18]. Железо при этом растворяется в других фазах кристаллизационного происхождения, не образуя грубых пластинчатых частиц. В малолегированных сплавах кремний в присутствии РЗМ [19–21] обуславливает ускорение дисперсионного упрочнения при отжиге слитков. В сплаве Al–Y–Sc при наличии примесей железа и кремния образуется фаза (AlYFeSi) в процессе кристаллизации, при этом скандий полностью растворяется в алюминиевом твердом растворе [22]. В сплаве Al–Y–Er–Zr–Sc снижается эффект упрочнения из-за частичного связывания циркония, эрбия и иттрия в фазы кристаллизационного происхождения с железом и кремнием (AlSiFeEr(Zr)) и (AlSiErY(Zr)) [23]. Сплавы, легированные иттербием совместно с другими РЗМ, демонстрируют высокий уровень свойств за счет дисперсоидов, которые образуются в процессе отжига слитков [24–34]. Малые добавки иттербия в алюминиевых сплавах способствуют повышению коррозионной стойкости [31, 32] и являются адекватной заменой дорогостоящему скандию в магналиях.

Квазибинарные сплавы с большим количеством эвтектики являются альтернативой легированию эвтектикообразующими элементами при создании новых литейных алюминиевых сплавов [35–42]. В частности, сплав Al–Cu–Yb [15], имеющий атомное соотношение элементов $\text{Cu/Yb} = 4/1$, находится на квазибинарном разрезе [43], характеризуется узким интервалом кристаллизации, а также, за счет присутствия фаз $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$ и Al_3Yb ,

демонстрирует хорошие механические свойства. В целях расширения области применения данных сплавов необходимо изучать влияние примесей железа и кремния.

Настоящая работа представляет результаты исследования структуры и свойств после прокатки тройного квазибинарного сплава $\text{Al}-4,3\text{Cu}-2,2\text{Yb}$ с примесями железа и кремния в количестве 0,3 %.

Методика экспериментов

Сплав для исследования выплавлен в печи сопротивления из алюминия (99,7 %), меди (99,9 %) и лигатуры $\text{Al}-10\text{Yb}$. Расплав заливали в медную водоохлаждаемую изложницу с внутренней полостью $20 \times 40 \times 100$ мм при скорости охлаждения около 15 К/с. Термическую обработку проводили в печах «Nabertherm» (Германия) и «Snol» (AB UMEGA, Литва) с вентилятором. Точность поддержания температуры в печах составляла 1 °С.

Подготовку шлифов для микроструктурных исследований выполняли на шлифовально-полировальной установке «Labopol-5» (Struers, Дания). Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на световом микроскопе (СМ) «Zeiss» (Германия) и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Vega 3LMH» (Tescan, Чехия) с использованием энергодисперсионного детектора «X-Max 80» (Oxford Instruments, Великобритания). Калориметрический анализ осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) «Labsys Setaram» (Франция). Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр «D8 Advanced» (Bruker, США).

Слиток после термической обработки (гомогенизации при $t = 590$ °С в течение 3 ч) был прокатан до толщины 10 мм при $t = 440$ °С и до толщины 1 мм при комнатной температуре. Отжиг после прокатки проводили при $t = 100-550$ °С в течение различного времени. Твердость измеряли стандартным методом Виккерса. Испытания на растяжение выполняли на машине «Zwick/Roll Z250» серии «Allround» (Zwick Roell AG, Германия) с автоматическим датчиком продольной деформации.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1, а приведена микроструктура слитка исследуемого сплава. Она представлена алюминиевым твердым раствором (Al), дисперсной эв-

тектикой и отдельными более светлыми и серыми включениями. Концентрация меди в (Al), согласно результатам точечного анализа в СЭМ, составляет 1,6 %, а содержание иттербия и кремния — до 0,2 % каждого. Дисперсная эвтектика состоит из (Al) и фазы, обогащенной медью и иттербием, в которой также отмечено наличие железа (до 1 %) и кремния (до 0,7 %). На рис. 1, а на картах распределения легирующих элементов между фазами отмечены области с повышенной концентрацией кремния и железа, соответствующие участкам структуры с отдельными светлыми включениями. Серые частицы (левый верхний угол карт распределения) обогащены только медью.

Температура солидуса сплава, согласно ДСК-анализу, составляет 602 °С. В соответствии с этим гомогенизацию слитка проводили при $t = 590$ °С в течение 3 ч. Режим гомогенизации соответствует режиму сплава близкого состава без примесей [15].

В процессе гомогенизации происходят растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения, фрагментация и сфероидизация равновесных интерметаллидов. После отжига продолжительностью 3 ч (рис. 1, б) микроструктура стабилизируется, размер частиц избыточных фаз составляет 1–2 мкм, а содержание меди в твердом растворе достигает максимума в 2,1 %. При этом в процессе гомогенизации в микроструктуре выделяются отдельные частицы размером 1,0–1,5 мкм, обогащенные медью, иттербием и кремнием. Химический анализ в СЭМ показывает наличие в них 20–30 % Yb, 10–15 % Cu и 5–6 % Si, что при пересчете в атомные доли позволяет записать формулу фазы как $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$. С учетом особенностей точечного анализа в СЭМ содержание основных элементов в фазе занижено, так как анализ охватывает окружающую частицу матрицу (Al). При этом данный факт не окажет существенного влияния на определенное соотношение Yb/Cu/Si в фазе $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$.

Основной эвтектической фазой в сплаве является фаза $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$, как и в сплаве без примесей [15]. Но при этом в частицах данной фазы растворяется железо без значительного изменения параметров кристаллической решетки. На рентгенограмме выявлены основные пики данной фазы при $\theta = 32 \pm 32,5^\circ$, $35,5^\circ$, $40 \pm 41^\circ$ и 46° (рентгенограмма для сплава AlCuYbFeSi). Для сравнения в сплаве без примесей отмечены те же пики (рентгенограмма для сплава AlCuYb на рис. 2). Более светлые включе-

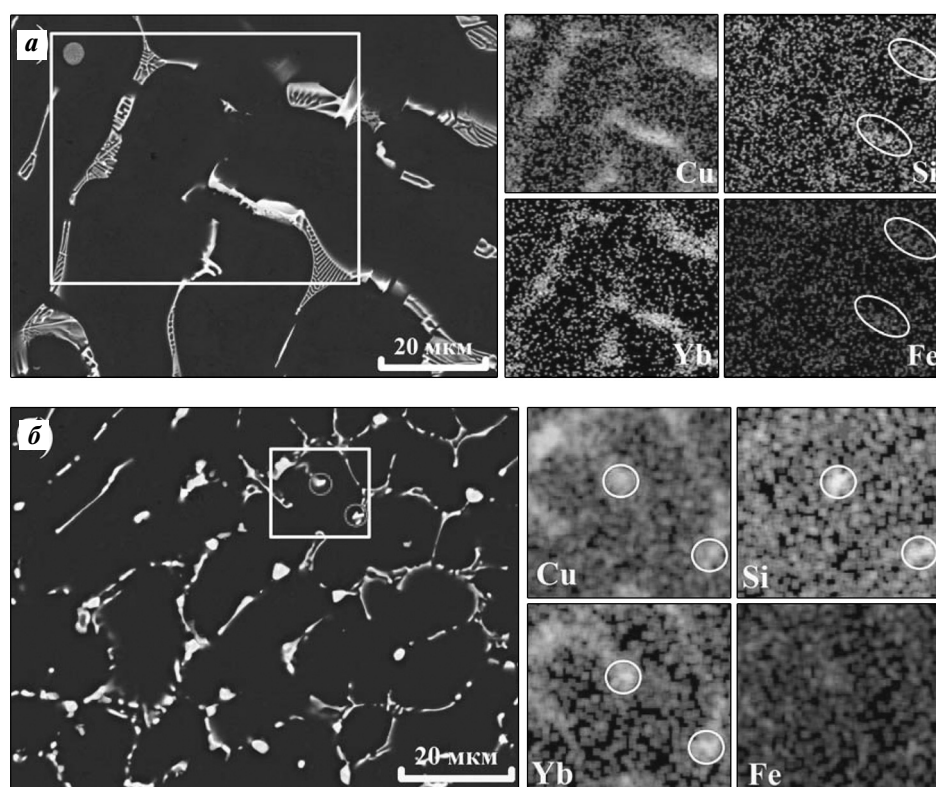


Рис. 1. Микроструктура в литом состоянии (а) и после гомогенизации в течение 3 ч при $t = 590\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

Показано распределение легирующих элементов между фазами в выделенных участках

Fig. 1. Microstructure in as-cast condition (a) and after homogenization for 3 h at $t = 590\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)

Distribution of alloying elements between phases in highlighted areas is shown

ния в микроструктуре могут соответствовать фазе $\text{Al}_3\text{Yb}/(\text{Al,Cu})_{17}\text{Yb}_2$ — пик на рентгенограмме при $\theta = 37^{\circ}$. А пики при $\theta = 31^{\circ}, 33,5^{\circ}, 37^{\circ}, 46^{\circ}, 47,5^{\circ}$, которых нет в сплаве без примесей, предположительно соответствуют фазе с примесью кремния (AlYbCuSi), которая идентифицирована как $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$. Фаза близкого состава $\text{Al}_{80}\text{Gd}_5\text{Cu}_8\text{Si}_5$ выявлена в сплаве $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Gd}-\text{Fe}-\text{Si}$, при этом на рентгенограмме этого сплава присутствуют неидентифицированные пики на тех же углах [18].

После гомогенизации при $t = 590\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч слиток сплава прокатан в лист толщиной 1 мм. На рис. 3 видно, что в процессе прокатки избыточные фазы однородно распределяются в микроструктуре, выстраиваясь в направлении деформации.

Зависимости твердости от времени отжига при $t = 150, 180$ и $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также от температуры отжига в течение 1 ч представлены на рис. 4. После прокатки твердость составляет $101 \pm 2\text{ HV}$. В процессе отжига при температурах до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ разупрочнение происходит за счет протекания процессов возврата и полигонизации. Твердость существенно сни-

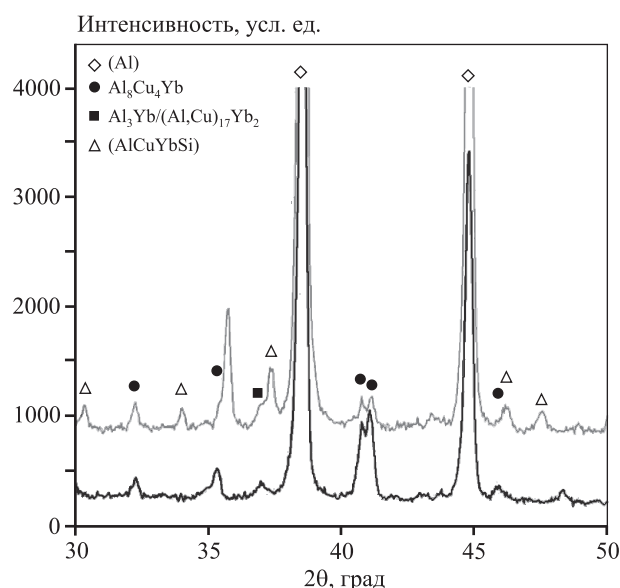


Рис. 2. Рентгенограммы исследуемого сплава AlCuYbFeSi (серая линия) и сплава AlCuYb без примесей (черная линия [15])

Fig. 2. X-ray patterns of the AlCuYbFeSi alloy under study (grey line) and AlCuYb alloy free from impurities (black line [15])

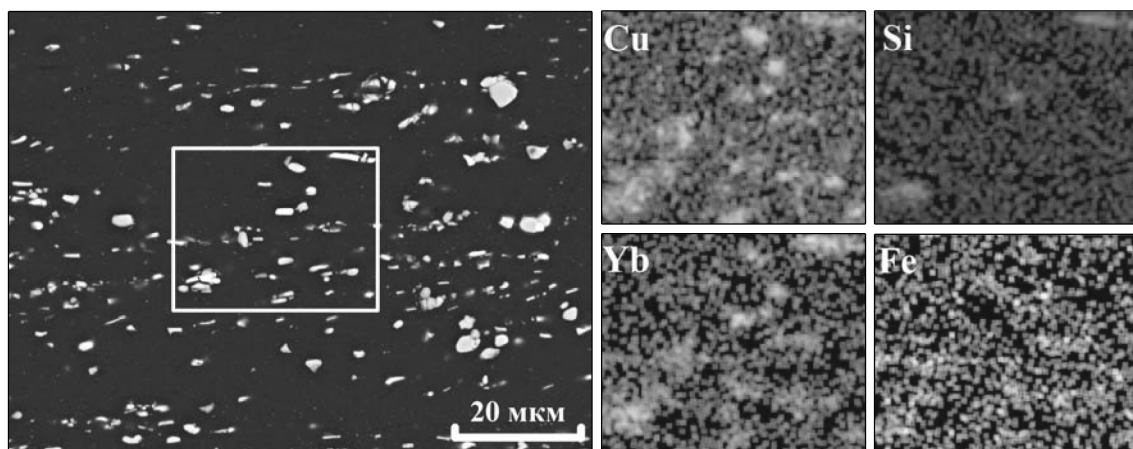


Рис. 3. Микроструктура в холодndeформированном состоянии и распределение легирующих элементов между фазами в выделенном участке

Fig. 3. Microstructure in the cold-worked state and distribution of alloying elements between phases in the highlighted area

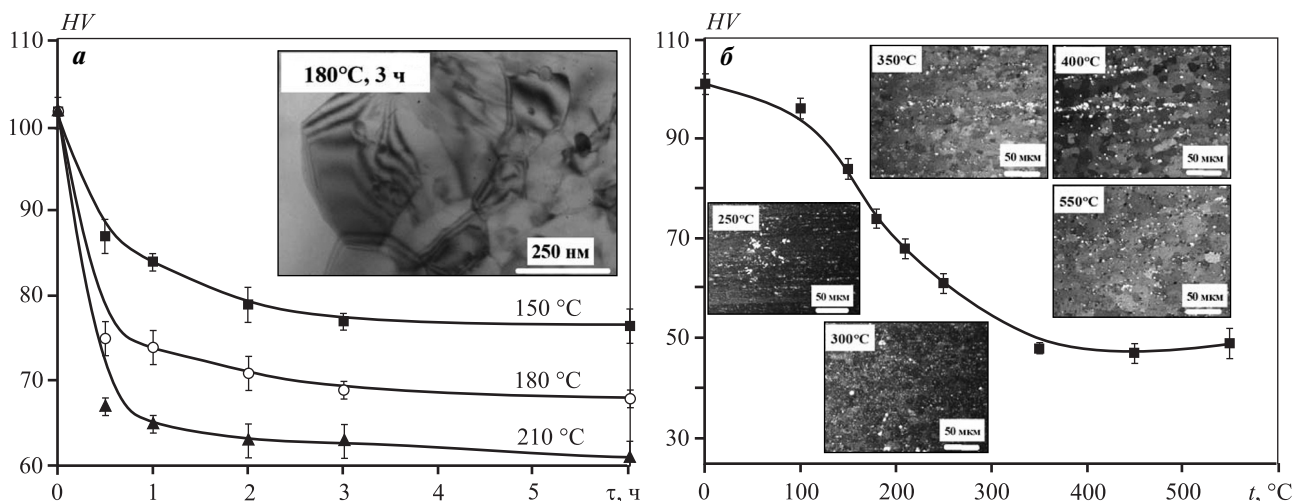


Рис. 4. Зависимости твердости деформированного листа от времени после отжига при различных температурах (*а*) и от температуры отжига в течение 1 ч (*б*)

Вставка: *а* – субструктура ПЭМ, *б* – зеренная структура СМ

Fig. 4. Dependences of deformed sheet hardness on the time after annealing at different temperatures (*a*) and on annealing temperature for 1 h (*b*)

Insert: *a* – TEM substructure, *b* – LM grain structure

жается после 0,5 ч отжига и затем слабо меняется (до $\tau = 6$ ч) при $t = 150\div 210$ °C (рис. 4, *a*).

На вставке рис. 4, *a* показано, что после отжига при $t = 180$ °C в течение 3 ч в структуре сплава формируется субструктура с размером субзерна 200–400 нм. После отжига при температурах до 250 °C зеренная структура в сплаве сохраняется не рекристаллизованной (вставки структур на рис. 4, *б*). Полностью рекристаллизация проходит после отжига при $t = 300$ °C в течение 1 ч, а размер зер-

на составляет 7 мкм (вставка микроструктуры на рис. 4, *б*). С увеличением температуры отжига деформированного листа до 550 °C размер рекристаллизованного зерна возрастает до 16 мкм. Сплав с примесями имеет несколько более высокую твердость по сравнению со сплавом близкого состава без примесей [15]. Такое же влияние оказывают примеси Fe и Si на свойства сплавов Al–Cu–Y [16] и Al–Cu–Er [17].

В таблице представлены значения условного

Характеристики механических свойств исследуемого сплава после испытаний на одноосное растяжение в деформированном и отожженном состояниях

Mechanical properties of the alloy under study after uniaxial tensile tests in deformed and annealed states

Температура термической обработки в течение 1 ч, °C	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Без ТО (сплав без примесей)	303 ± 2	327 ± 2	$3,2 \pm 0,8$
Без ТО	290 ± 5	320 ± 6	$2,0 \pm 0,2$
100	273 ± 2	302 ± 4	$3,6 \pm 0,4$
150	238 ± 1	262 ± 1	$4,2 \pm 0,4$
180	227 ± 1	243 ± 3	$5,6 \pm 0,8$
210	205 ± 5	215 ± 3	$4,0 \pm 2,0$

предела текучести ($\sigma_{0,2}$), предела прочности (σ_B) и относительного удлинения (δ) после испытаний на одноосное растяжение в деформированном и отожженном состояниях. Исследуемый сплав демонстрирует высокий уровень механических свойств. Результаты по пределу текучести достаточно хорошо коррелируют с твердостью (см. рис. 4). В деформированном состоянии предел текучести составляет 290 МПа при удлинении 2 %. С увеличением температуры отжига со 100 до 180 °C предел текучести снижается с 273 до 227 МПа, а относительное удлинение при этом возрастает с 3,6 до 5,6 %. При этом относительное удлинение в сплаве без примесей находится на том же уровне: 3,1–5,6 % [15].

Примеси железа и кремния не приводят к образованию грубых пластинчатых интерметаллидов и не снижают пластичности сплава.

Заключение

Исследовано влияние примесей железа (до 0,15 мас.%) и кремния (до 0,15 мас.%) на фазовый состав и свойства квазибинарного сплава Al—4,3Cu—2,2Yb. В микроструктуре помимо алюминиевого твердого раствора и дисперсной эвтектики ((Al) + Al₈Cu₄Yb), в которой растворено около 1 % железа, идентифицированы фазы Al₃Yb/(Al,Cu)₁₇Yb₂ и (AlYbCuSi) примерного состава Al₈₀Yb₅Cu₆Si₈. После гомогенизации при $t =$

$= 590$ °C в течение 3 ч структура представлена компактными фрагментированными и коагулированными интерметаллидами размером 1–2 мкм и твердым раствором (Al) с максимальным содержанием меди в 2,1 %. Разупрочнение в процессе отжига при температурах до 250 °C прокатанных листов связано с прохождением процессов возврата и полигонизации; рекристаллизация проходит при $t > 300$ °C. После отжига при $t = 300$ °C в течение 1 ч размер рекристаллизованного зерна составляет 7 мкм, а при $t = 550$ °C ($\tau = 1$ ч) он увеличивается до 16 мкм. Сплав с примесями имеет предел текучести 205–273 МПа, предел прочности 215–302 МПа при удлинении 2,3–5,6 % в отожженном после прокатки состоянии. Примеси железа и кремния не приводят к образованию грубых пластинчатых интерметаллидов и не снижают пластичность сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-00193).

Acknowledgments. The research was funded by the Russian Science Foundation (Project No. 21-79-00193).

Литература/References

1. Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. Casting aluminum alloys. Alcoa Technical Center, Alcoa Center, PA, US, 2007.
2. Белов Н.А., Хван А.В. Структура и фазовый состав сплавов системы Al—Ce—Cu в области квазибинарного разреза Al—Al₈CeCu₄. Известия вузов. Цветная металлургия. 2007. No. 1. С. 46–51.
Belov N.A., Khvan A.V. Structure and phase composition of alloys of the Al—Ce—Cu system in the region of the Al—Al₈CeCu₄ quasi-binary join. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2007. Vol. 48. P. 45–50.
3. Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N. Microstructure and phase composition of Al—Ce—Cu alloys in the Al-rich corner. Mater. Sci. Forum. 2006. Vol. 519–521 (part 1). P. 395–400.
4. Belov N.A., Khvan A.V. The ternary Al—Ce—Cu phase diagram in the aluminum-rich corner. Acta Mater. 2007. Vol. 55. P. 5473–5482.
5. Pozdniakov A.V., Barkov R.Y. Microstructure and materials characterisation of the novel Al—Cu—Y alloy. Mater. Sci. Tech. 2018. Vol. 34 (12). P. 1489–1496.
6. Амер С.М., Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Поздняков А.В. Сравнительный анализ структуры и свойств квазибинарных сплавов Al—6,5Cu—2,3Y и Al—6Cu—4,05Er. Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. No. 5. С. 528–534.

- Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Pozdniakov A.V. Comparative analysis of structure and properties of quasi-binary Al—6.5Cu—2.3Y and Al—6Cu—4.05Er alloys. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2020. Vol. 121. No. 5. P. 528—534 (In Russ.).
7. Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu., Amer S.M., Levchenko V.S., Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al—Cu—Y—Zr alloy. *Mat. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 758. P. 28—35.
 8. Амер С.М., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Влияние Mn на фазовый состав и свойства сплава Al—Cu—Y—Zr. *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. No. 12. С. 1331—1337.
Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of Mn on the phase composition and properties of Al—Cu—Y—Zr Alloy. *Phys. Met. Metall.* 2020. Vol. 121 (12). P. 1227—1232.
 9. Амер С.М., Барков Р.Ю., Просвирыков А.С., Поздняков А.В. Структура и свойства новых литейных жаропрочных сплавов на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Er. *Физика металлов и металловедение*. 2021. Т. 122. No. 9. С. 977—983.
Amer S.M., Barkov R.Yu., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V. Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al—Cu—Y and Al—Cu—Er systems. *Phys. Met. Metall.* 2021. Vol. 122. P. 908—914.
 10. Амер С.М., Барков Р.Ю., Просвирыков А.С., Поздняков А.В. Структура и свойства новых деформируемых сплавов на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Er. *Физика металлов и металловедение*. 2021. Т. 122. No. 9. С. 984—992.
Amer S.M., Barkov R.Yu., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V. Structure and properties of new wrought Al—Cu—Y and Al—Cu—Er based alloys. *Phys. Met. Metall.* 2021. Vol. 122. P. 915—922.
 11. Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Сарсенбаев Ж., Кхамеес Е., Просвирыков А.С. Эволюция микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава системы Al—Cu—Er. *Физика металлов и металловедение*. 2019. Т. 120. No. 6. С. 668—672.
Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Sarsenbaev Zh., Amer S.M., Prosviryakov A.S. Evolution of microstructure and mechanical properties of a new Al—Cu—Er wrought alloy. *Phys. Met. Metall.* 2019. Vol. 120 (6). P. 614—619.
 12. Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Pozdniakov A.V. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al—Cu—Er alloy. *Mater. Sci. Technol.* 2020. Vol. 36 (4). P. 453—459.
 13. Amer S.M., Mikhaylovskaya A.V., Barkov R.Yu., Kotov A.D., Mochugovskiy A.G., Yakovtseva O.A., Glavatskikh M.V., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Pozdniakov A.V. Effect of homogenization treatment regime on microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties, and superplasticity of Al—Cu—Er—Zr alloy. *JOM*. 2021. Vol. 73 (10). P. 3092—3101.
 14. Amer S., Yakovtseva O., Loginova I., Medvedeva S., Prosviryakov A., Bazlov A., Barkov R., Pozdniakov A. The phase composition and mechanical properties of the novel precipitation-strengthening Al—Cu—Er—Mn—Zr alloy. *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10. P. 5345.
 15. Amer S., Barkov R., Pozdniakov A. Microstructure and mechanical properties of novel quasibinary Al—Cu—Yb and Al—Cu—Gd alloys. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 476.
 16. Амер С.М., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Влияние примесей железа и кремния на фазовый состав и механические свойства сплава Al—6.3Cu—3.2Y. *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. No. 10. С. 1095—1100.
Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of iron and silicon impurities on phase composition and mechanical properties of Al—6.3Cu—3.2Y alloy. *Phys. Met. Metall.* 2020. Vol. 121 (10). P. 1002—1007.
 17. Амер С.М., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Влияние примесей на фазовый состав и свойства деформируемого сплава Al—6%Cu—4.05%Er. *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. No. 5. С. 550—554.
Amer S.M., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Effect of impurities on the phase composition and properties of a wrought Al—6% Cu—4.05% Er alloy. *Phys. Met. Metall.* 2020. Vol. 121 (5). P. 495—499.
 18. Барков М.В., Мамзурина О.И., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Влияние примесей на фазовый состав и свойства сплава Al—Cu—Gd. *Физика металлов и металловедение*. 2022. Т. 123. No. 6. С. 1—6.
Barkov M.V., Mamzurina O.I., Glavatskikh M.V., Barkov R.Yu., Pozdnyakov A.V. Influence of impurities on phase composition and properties of Al—Cu—Gd alloy. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2022. Vol. 123. No. 6. P. 1—6 (In Russ.).
 19. Vo N.Q., Dunand D.C., Seidman D.N. Improving aging and creep resistance in a dilute Al—Sc alloy by microalloying with Si, Zr and Er. *Acta Mater.* 2014. Vol. 63. P. 73—85.
 20. De Luca A., Dunand D.C., Seidman D.N. Mechanical properties and optimization of the aging of a dilute Al—Sc—Er—Zr—Si alloy with a high Zr/Sc ratio. *Acta Mater.* 2016. Vol. 119. P. 35—42.
 21. Booth-Morrison C., Seidman D.N., Dunand D.C. Effect of Er additions on ambient and high-temperature strength of precipitation-strengthened Al—Zr—Sc—Si alloys. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 3643—3654.

22. Поздняков А.В., Айтмагамбетов А.Р., Махов С.В., Напалков В.И. Влияние примесей Fe и Si на структуру и эффект упрочнения при отжиге сплава Al—0,2%Zr—0,1%Sc без и с добавкой Y. *Физика металлов и металловедение*. 2017. Т. 118. No. 5. С. 507—512.
Pozdnyakov A.V., Aytmagambetov A.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Effect of impurities of Fe and Si on the structure and strengthening upon annealing of the Al—0.2% Zr—0.1% Sc alloys with and without Y additive. *Phys. Met. Metall.* 2017. Vol. 118 (5). P. 479—484.
23. Поздняков А.В., Барков Р.Ю. Влияние примесей на фазовый состав и свойства нового сплава системы Al—Y—Er—Zr—Sc. *Металлург*. 2019. No. 1. С. 65—70.
Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu. Effect of impurities on the phase composition and properties of a new alloy of the Al—Y—Er—Zr—Sc system. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63 (1—2). P. 79—86.
24. Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Role of Yb and Si on the precipitation hardening and recrystallization of dilute Al—Zr alloys. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 599. P. 65—70.
25. Peng G., Chen K., Fang H., Chen S. A study of nanoscale Al₃(Zr,Yb) dispersoids structure and thermal stability in Al—Zr—Yb alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 535. P. 311—315.
26. Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Мамзурина О.И., Логинова И.С., Медведева С.В., Просвирыков А.С., Михайловская А.В., Поздняков А.В. Влияние Yb на структуру и свойства электропроводного сплава Al—Y—Sc. *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. No. 6. С. 667—672.
Barkov R.Y., Yakovtseva O.A., Mamzurina O.I., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Proviryakov A.S., Mikhaylovskaya A.V., Pozdnyakov A.V. Effect of Yb on the structure and properties of an electroconductive Al—Y—Sc alloy. *Phys. Met. Metall.* 2020. Vol. 121. No. 6. P. 604—609.
27. Nhon Q.Vo., Davaadorj B., Amirreza S., Evander R., Dunand D.C. Effect of Yb microadditions on creep resistance of a dilute Al—Er—Sc—Zr alloy. *Materialia*. 2018. Vol. 4. P. 65—69.
28. Van Dalen M.E., Gyger T., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of Yb and Zr microalloying additions on the microstructure and mechanical properties of dilute Al—Sc alloys. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 7615—7626.
29. Fang H.C., Shang P.J., Huang L.P., Chen K.H., Liu G., Xiong X. Precipitates and precipitation behavior in Al—Zr—Yb—Cr alloys. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 75. P. 192—195.
30. Zhang Y., Zhou W., Gao H., Han Y., Wang K., Wang J., Sun B., Gu S., You W. Precipitation evolution of Al—Zr—Yb alloys during isochronal aging. *Scr. Mater.* 2013. Vol. 69. P. 477—480.
31. Fang H.C., Chen K.H., Chen X., Chao H., Peng G.S. Effect of Cr, Yb and Zr additions on localized corrosion of Al—Zn—Mg—Cu alloy. *Corr. Sci.* 2009. Vol. 51. P. 2872—2877.
32. Chen K.H., Fang H.C., Zhang Z., Chena X., Liu G. Effect of Yb, Cr and Zr additions on recrystallization and corrosion resistance of Al—Zn—Mg—Cu alloys. *Mater. Sci. Eng.* 2008 Vol. 497. P. 426—431.
33. Song M., Wu Z., He Y. Effects of Yb on the mechanical properties and microstructures of an Al—Mg alloy. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 497. P. 519—523.
34. Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Левченко В.С. Влияние Yb на фазовый состав и механические свойства сплавов Al—Mg—Mn—Zr—Sc и Al—Mg—Cr—Zr—Sc с низкой концентрацией скандия. *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. No. 1. С. 93—98.
Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Levchenko V.S. Influence of Yb on the phase composition and mechanical properties of low-scandium Al—Mg—Mn—Zr—Sc and Al—Mg—Cr—Zr—Sc alloys. *Phys. Met. Metall.* 2020. Vol. 121 (1). P. 84—88.
35. Золоторевский В.С., Поздняков А.В. Determining the hot cracking index of Al—Si—Cu—Mg casting alloys calculated using the effective solidification range. *Int. J. Cast Met. Res.* 2014. Vol. 27. No. 4. P. 193—198.
36. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю. Поиск перспективных композиций для создания новых многофазных литейных сплавов на основе матрицы Al—Cu—Mg с использованием термодинамических расчетов и математического моделирования. *Физика металлов и металловедение*. 2012. Т. 113. No. 11. С. 1—10.
Zolotarevskii V.S., Pozdnyakov A.V., Churyumov A.Y. Search for promising compositions for developing new multiphase casting alloys based on Al—Zn—Mg matrix using thermodynamic calculations and mathematic simulation. *Phys. Met. Metall.* 2014. Vol. 115. No. 3. P. 286—294.
37. Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Аксенов А.А. Новый высокопрочный литейный алюминиевый сплав на основе системы Al—Zn—Mg—Ca—Fe, не требующий термообработки. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 1. С. 48—58.
Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Aksenov A.A. New high-strength casting Al—Zn—Mg—Ca—Fe-based aluminum alloy without heat treatment. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 2. P. 179—187.
38. Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Самошина М.Е. Влияние кальция и кремния на характер кристаллизации и упрочнение сплава Al—8%Zn—3%Mg. *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. No. 2. С. 149—156.

- Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Samoshina M.E.* Effect of calcium and silicon on the character of solidification and strengthening of the Al–8%Zn–3%Mg alloy. *Phys. Met. Metall.* 2020. Vol. 121. No. 2. P. 135–142.
39. Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Авксентьева Н.Н. Совместное влияние кальция и кремния на фазовый состав и структуру сплава Al–10%Mg. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2017. No. 6. С. 53–62.
- Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N.* Combined effect of calcium and silicon on the phase composition and structure of Al–10%Mg alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. P. 67–75.
40. Логинова И.С., Сазера М.В., Попов Н.А., Поздняков А.В., Солонин А.Н. Особенности структурообразования в сплаве системы Al–Fe–Mn при кристаллизации с различными скоростями охлаждения. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 6. С. 76–86.
- Loginova I.S., Sazera M.V., Popov N.A., Pozdnyakov A.V., Solonin A.N.* Features of structure formation in an Al–Fe–Mn alloy upon crystallization with various cooling rates. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2021. Vol. 62. P. 72–81.
41. Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Базлова Т.А. Влияние скандия на фазовый состав и упрочнение литейных алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Si. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2016. No. 5. С. 61–68.
- Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Bazlova T.A.* Effect of scandium on the phase composition and hardening of casting aluminum alloys of the Al–Ca–Si system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. P. 695–702.
42. Белов Н.А., Алабин А.Н., Санников А.В., Деев В.Б. Первичная кристаллизация интерметаллидов в системе Al–Fe–Mn–Ni–Si применительно к литейным сплавам на основе алюминиевоникелевой эвтектики. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2014. No. 3. С. 45–50.
- Belov N.A., Alabin A.N., Sannikov A.V., Deev V.B.* Primary crystallization in the Al–Fe–Mn–Ni–Si system as applied to casting alloys based on aluminum-nickel eutectic. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014 Vol. 55. P. 356–364.
43. Huang G., Liu L., Zhang L., Jin Z. Thermodynamic description of the Al–Cu–Yb ternary system supported by first-principles calculations. *J. Min. Metall., Sect. B.* 2016. Vol. 52. P. 177–183.

ПАМЯТИ СТАНИСЛАВА СТЕПАНОВИЧА НАБОЙЧЕНКО (25.03.1942–20.04.2022)

20 апреля 2022 г. на 81-м году жизни после тяжелой болезни скончался Станислав Степанович Набойченко. Вся жизнь Станислава Степановича была связана с Уральским политехническим институтом (УПИ, г. Екатеринбург). Ректор, декан, заведующий кафедрой, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор — его вклад в науку и образование сложно переоценить. С.С. Набойченко много сил отдал воспитанию студентов, вел огромную общественную работу. Лучшим результатом его деятельности стали его многочисленные ученики, дру-



зья и коллеги. Остались его книги и научные статьи. Станислав Степанович много лет возглавлял ведущую научную школу «Металлургия цветных металлов». Его идеи лежат в основе технологических процессов, используемых на ведущих металлургических предприятиях России.

Станислав Степанович родился 25 марта 1942 г. в г. Симферополе. В 1963 г. он окончил Уральский политехнический институт по специальности «Металлургия цветных металлов». В 1986–2007 гг. С.С. Набойченко возглавлял УПИ–УГТУ, с 1988 по 2018 г. заведовал кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов этого вуза, а также являлся председателем Совета ректоров вузов Свердловской области (1992–2013 гг.) и Уральского федерального округа (2001–2013 гг.), вице-президентом Российского союза ректоров (2005–2013 гг.).

Годы его руководства крупнейшим уральским вузом выпали на лихолетье 1990-х годов и непростое начало нового тысячелетия. При С.С. Набойченко УГТУ–УПИ (ныне УрФУ) не только приумножил славу ведущего центра инженерной подготовки, но и окреп на пути к становлению федеральным университетом.

Станислав Степанович Набойченко — член-корреспондент РАН по специальности «Физико-химия и технология неорганических материалов»

(2000 г.), дважды лауреат премии Правительства Российской Федерации в области образования за 2000 и 2005 гг., заслуженный деятель науки и техники РФ (1992 г.), почетный работник науки и высшего образования (Монголия, 1988 г.), академик 8 общественно-научных международных и российских академий, член Американского общества инженеров-металлургов (с 1995 г.), заслуженный металлург РФ (2001 г.), почетный доктор Монгольского (1992 г.) и Оренбургского (1998 г.) технических университетов, почетный профессор химико-металлургического ин-

ститута НАН (г. Караганда, Казахстан), почетный профессор Уральского федерального университета (2018 г.). Он являлся членом редакционных коллегий общероссийских журналов «Студенчество: диалоги о воспитании», «Университетское управление», «Высшее образование в России», а также профильных: «Известия вузов. Цветная металлургия» (с 1986 г.), «Комплексное использование минерального сырья» (Казахстан, с 1999 г.), «Цветные металлы» (с 1997 г.), «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (с 2007 г.).

С.С. Набойченко награжден орденами «За заслуги перед Отечеством» III, IV степеней, медалью «За научный вклад в образование России» (2013 г.), золотым знаком Почета за заслуги перед УГМК (2015 г.). Он — лауреат Всероссийской премии П.П. Бажова (2013 г.), премии РАН им. И.П. Бардина (2016 г.), премии губернатора Свердловской области в номинации «За особые заслуги в развитии высшего образования Свердловской области» (2016 г.).

Друзья, коллеги и тысячи выпускников по всему миру всегда будут помнить Станислава Степановича как доброго наставника, авторитетного ученого, выдающегося организатора и мудрого руководителя. Светлая память...