www.rudmet.ru

ISSN 0372-2929

# ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1926 г.
(№ 943)

7. 2021

## С ДНЕМ МЕТАЛЛУРГА!

# Уважаемые читатели!

В июльском номере вашему вниманию предлагаются статьи по всем основным тематикам журнала, представляющие большой исследовательский и практический интерес. Это, в частности, материалы, подготовленные специалистами Сибирского федерального университета, НИТУ «МИСиС», Тихоокеанского государственного университета, РХТУ им. Д. И Менделеева, Тульского государственного университета и др.

В разделе «Экономика и управление производством» читатели ознакомятся с обзорной статьей шведских специалистов, в которой дан анализ ситуации с мировым потреблением ряда особо ценных полезных ископаемых для производства элементов для информационно-коммуникационных технологий.

В разделе «Обогащение» описана методика визиометрического анализа гранулометрического состава дробленой руды, эффективность которой подтверждена результатами промышленных испытаний: она позволяет увеличить производительность передела и снизить общий расход энергии на операцию рудоподготовки. Раздел «Тяжелые цветные металлы» содержит две статьи: одна посвящена получению высокодисперсных частиц металлического никеля с заданными размерами, а другая — исследованию кинетики окисления и свойств сплавов системы свинец – цинк. В разделе «Благородные металлы и их сплавы» практический интерес представляет материал об извлечении золота из продуктов автоклавного окисления сульфидных концентратов с применением нецианидных реагентов. В разделе «Легкие металлы, углеродные материалы» на основе исследований, проведенных в лабораторных условиях АО «РУСАЛ», предложены современные технические решения для снижения степени насыщения расплава алюминия водородом. Раздел «Материаловедение» посвящен изучению структуры и свойств сплавов системы алюминий – никель – цинк, полученных методом СВС-металлургии, и сплавов на основе никелида титана, полученных при двухдуговой плавке. Раздел «Металлообработка» включает подборку из трех статей, в которых исследуется влияние технологических параметров при процессах обработки давлением на формирование структуры и свойств цветных металлов и сплавов, и материал по исследованию процесса холодного газодинамического напыления порошковой смеси Al – $Al_2O_3$ на алюминиевые подложки с различной шероховатостью.

В третье воскресенье июля мы традиционно отмечаем профессиональный праздник — День металлурга. Для России развитие металлургической промышленности имело огромное историческое, экономическое и политическое значение, начиная со времен Петра I. К концу первой трети XX в. наша страна (на тот момент СССР) занимала в мировой экономике одну из ведущих позиций. В 1957 г. правительство СССР, отметив значимость металлургической отрасли по внесению существенного вклада в экономику страны, учредило этот праздник.

Профессия металлурга была и остается почетной, имеет важнейшее значение на протяжении всей истории цивилизации. Мастера-металлурги всегда пользовались большим уважением. От их умения зависело качество получаемого металла, которое, в свою очередь, определяло качество оружия, бытовых и сельскохозяйственных орудий труда, развитие ряда сопутствующих ремесел. И от всего этого в совокупности зависела безопасность любого государства.

Хочется пожелать всем металлургам – профессионалам своего дела (сотрудникам предприятий металлургической отрасли, научным сотрудникам отраслевых институтов и высших учебных заведений, занимающимся научными исследованиями в области металлургии, сотрудникам университетов, осуществляющим подготовку кадров для промышленных предприятий и другим специалистам, так или иначе связанным с металлургией) здоровья, добра, оптимизма и успехов в работе!

*В. Б. Деев,*
*докт. техн. наук, профессор,*
*главный научный сотрудник лаборатории*
*«Ультрамелкозернистые металлические материалы» НИТУ «МИСиС»,*
*член редколлегии журнала «Цветные металлы»*

# ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Подписной индекс:
83869 (ОК «Пресса России»)

**7 (943) • 2021**
**ИЮЛЬ**

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

*Журнал основан в 1926 г.*

**Официальный информационный орган Федерального УМО «Технологии материалов»**

**УЧРЕДИТЕЛИ ЖУРНАЛА:**
АО «Издательский дом «Руда и Металлы», федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

***Журнал выпускается при участии:*** ПАО «ГМК «Норильский никель», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», ФГБУК «Государственный Эрмитаж»;
***при содействии:*** ГП «Навоийский горно-металлургический комбинат», Научно-технического союза по горному делу, геологии и металлургии (Республика Болгария)



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:**

Временно исполняющий обязанности главного редактора **А. Г. Воробьёв**
Первый зам. главного редактора **В. Н. Бричкин**

**Р. Х. Акчурин, М. В. Астахов** (редактор раздела «Наноструктурированные металлы и материалы»), **В. Ю. Бажин, Н. А. Белов** (редактор разделов «Металлообработка», «Материаловедение»), **В. А. Бочаров** (редактор раздела «Обогащение»), **Г. Ю. Боярко, Г. М. Вольдман** (редактор раздела «Редкие металлы, полупроводники»), **В. В. Геневски, В. Б. Деев, М. И. Дли, В. А. Дмитриев, А. М. Дриц, А. В. Зиновьев, В. А. Игнаткина, М. Г. Исаенкова, В. С. Кальченко, С. С. Киров, Б. Г. Киселёв, П. А. Козлов, С. И. Корнеев** (редактор раздела «Экономика и управление производством»), **Б. А. Котляр, Ю. А. Котляр, В. А. Крюковский** (редактор раздела «Легкие металлы, углеродные материалы»), **А. Б. Лебедь, Е. А. Левашов** (редактор раздела «Композиционные материалы и многофункциональные покрытия»), **Ю. В. Левинский, Г. С. Макаров, Н. Е. Мальцев** (редактор раздела «Автоматизация»), **М. А. Меретуков, А. М. Мицик, В. И. Москвитин, С. С. Набойченко, А. И. Николаев, А. М. Птицын, В. К. Румянцев, А. Г. Рыжов, Ф. М. Сафин, А. Н. Селезнёв, А. В. Сулицин, А. В. Тарасов, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов** (редактор раздела «Тяжелые цветные металлы»), **И. И. Чернов, М. Р. Шапировский, В. И. Щёголев**.
Зарубежные члены редколлегии: **Ж. Баатархуу** (Монголия), **В. В. Геневски** (Болгария), **Д. Дрейсингер** (Канада), **Е. Жак** (Австралия), **К. Кнуутила** (Финляндия), **Б. Фридрих** (Германия).

**РЕДАКЦИЯ:**
временно исполняющий обязанности главного редактора **А. Г. Воробьёв**; выпускающий редактор **Г. Е. Форысенкова**;
ведущий редактор **Н. В. Шаркина**; мл. редактор **А. И. Карташева**;
ответственная за предпечатную подготовку издания **О. Ю. Жукова**.



Издатель — АО «Издательский дом «Руда и Металлы»
**Адрес издателя:** 119049, Москва, а/я № 71

**Адрес редакции:** Москва, Ленинский просп., д. 6, стр. 2, НИТУ «МИСиС», комн. 624
Почтовый адрес: 119049, Москва, а/я № 71
Тел./факс: (495) 955-01-75; моб.: 8-926-504-89-75
Эл. почта: tsvetmet@rudmet.ru; интернет: www.rudmet.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
**(Свидетельство ПИ № ФС77-69818 от 29.05.2017 г.).**
Товарный знак и название «Цветные металлы» являются исключительной собственностью Издательского дома «Руда и Металлы».



Материалы, отмеченные «Реклама», публикуются на правах рекламы.

За достоверность рекламной информации ответственность несет рекламодатель.

Все публикуемые материалы научно-технического характера проходят обязательную стадию рецензирования.

За достоверность научно-технической информации ответственность несет автор.

За сроки размещения опубликованных статей в базе данных Scopus редакция ответственности не несет.

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведение материалов, публикуемых в журнале, возможна только с письменного разрешения редакции.

При перепечатке ссылка на журнал «Цветные металлы» обязательна.



Отпечатано в типографии «Канцлер»
Адрес типографии: 150044, Россия, Ярославль, ул. Полушкина Роща, д. 16, стр. 66А, тел.: 8(4852)58-76-33

Подписано в печать с оригинал-макета 29.07.2021.
Формат 60x90 1/8. Печ. л. 11,5. Бумага офсетная.
Печать офсетная.
Тираж 1000 экз. Цена свободная.
Дата выхода в свет 10.08.2021.

ISSN 0372-2929
9 770372 292006 >



© Оформление. АО «Издательский дом «Руда и Металлы», «Цветные металлы», 2021

# Содержание

**Экономика и управление производством**

***Международный обзор рынка цветных металлов*** . . . . . 4

**Магнус Эрикссон, Антон Лёф, Олоф Лёф.** Рост цифровой экономики в контексте минерально-сырьевых ресурсов: вовлеченность развивающихся стран . . . . . 6

**Обогащение**

**Морозов В. В., Хурэлчулуун Ишгэн, Дэлгэрбат Лодой.** Управление процессами дробления и грохочения с использованием визиометрического анализа руды . . . . . 17

**Тяжелые цветные металлы**

**Наврузов Х. П., Ганиев И. Н., Амонулло Х., Эшов Б. Б.** Кинетика окисления и анодное поведение сплавов системы Pb — Zn . . . . . 24

**Магжанов Р. Х, Яровая О. В., Бондарева Г. М.** Получение частиц металлического никеля заданного размера из солей никеля (II) с использованием боргидрида натрия . . . . . 31

**Благородные металлы и их сплавы**

**Епифоров А. В., Баликов С. В., Шипнигов А. А., Лукьянов А. А.** Нецианидные реагенты для извлечения золота из продуктов автоклавного окисления сульфидных концентратов. . . . . 37

**Легкие металлы, углеродные материалы**

**Баранов В. Н., Куликов Б. П., Партыко Е. Г., Косович А. А.** Влияние легирующих, модифицирующих и флюсовых добавок на насыщение алюминия водородом . . . . . 45

**Композиционые материалы и многофункциональные покрытия**

**Нгуен Куанг, Алещенко А. С., Гусейнов Э. Р.** Исследование процесса нанесения покрытия из порошковой смеси Al + $Al_2O_3$ методом холодного газодинамического напыления на подложки с различной шероховатостью поверхности . . . . . 52

**Материаловедение**

**Ри Э. Х., Хосен Ри, Ким Е. Д., Ермаков М. А.** Структурообразование, ликвационные процессы и микротвердость структурных составляющих сплавов Al – Ni – Zr, синтезированных из оксида никеля NiO и бадделеитового концентрата методом СВС-металлургии . . . . . 58

**Ковтунов А. И., Плахотный Д. И.** Технология формирования и структура сплавов на основе никелида титана при двухдуговой плавке. . . . . 64

**Металлообработка**

**Кошмин А. Н., Зиновьев А. В., Часников А. Я., Грачев Г. Н.** Экспериментальное и теоретическое исследования влияния технологических параметров процесса непрерывной экструзии на формирование свойств прямоугольных медных шин . . . . . 71

**Чудин В. Н., Платонов В. И., Романов П. В.** Изотермическое формообразование корпусных ячеистых панелей при осадке – сварке давлением . . . . . 79

**Арышенский Е. В., Арышенский В. Ю., Каурова Е. С., Трибунский А. В.** Изучение особенностей эволюции текстуры и структуры при горячей прокатке в непрерывной группе клетей алюминиевого сплава 6016 . . . . . 84

**Наши юбиляры**

**ТАРАСОВУ Андрею Владимировичу** – 80 лет . . . . . 92

**Хроника**

**КАРПОВ Юрий Александрович** . . . . . 70

***Журнал включен в Международные базы данных Scopus (2-й квартиль, 2019, по версии SCIMAGO), а также Chemical Abstracts Service***

*Журнал по решению ВАК Минобразования РФ включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук» по разработке месторождений твердых полезных ископаемых, по металлургии, по экономике, по химии.*

*Статьи всех авторов, в том числе аспирантов, публикуются в порядке общей очереди бесплатно (за исключением статей рекламного характера).*

# “Tsvetnye Metally” 7 (943) • 2021

THE MONTHLY SCIENTIFIC-TECHNICAL AND INDUSTRIAL JOURNAL

Official information organ of the Federal Education and Methodics Association “Technology of metals”

*Publisher: “Ore and Metals” publishing house, Moscow*
*The journal has been published since 1926*

**FOUNDERS OF “TSVETNYE METALLY” JOURNAL:**

**“Ore and Metals” Pubishing House, National University of Science and Technology “MISIS”.**

**With Participation of “Norilsk Nickel” Mining and Metallurgical Company, National Research Tomsk Politechnic University, National Research Nuclear University “MEPhI”, State Hermitage Museum.**
**With Assistance of Navoi Mining & Metallurgy Combinat, Scientific and Engineering Union on Mining, Geology and Metallurgy (Republic of Bulgaria).**



**Editorial Board:**

Acting Editor-in-Chief: **Alexander Vorobev;** 1st Deputy Chief Editor: **Vaycheslav Brichkin;**
Executive Editor: **Galina Forysenkova;** Leading Editor: **Natalya Sharkina;** Junior Editor: **Anastasia Kartasheva.**



© Designed by: “Ore and Metals” Publishing House, journal “Tsvetnye Metally”, 2021
**Mailing address:** Russia, 119049, Moscow, P. O. Box # 71
**Phone/fax:** +7-495-955-01-75
**Internet:** www.rudmet.com; **e-mail:** tsvetmet@rudmet.com

Printed in "Kancler" Printing House


## Contents


***BENEFICATION***

**Morozov V. V., Khurelchuluun Ishgen, Delgerbat Lodoy.** Control over crushing and screening with the help of visiometric analysis of ore . . . 17

***HEAVY NON-FERROUS METALS***

**Navruzov Kh. P., Ganiev I. N., Khayrullo A., Eshov B. B.** Oxidation kinetics and behaviour of Pb – Zn alloy anodes . . . 24

**Magzhanov R. Kh., Yarovaya O. V., Bondareva G. M.** Production of metallic nickel particles of a given size from nickel (II) salts using sodium borohydride . . . 31

***NOBLE METALS AND ALLOYS***

**Epiforov A. V., Balikov S. V., Shipnigov A. A., Lukianov A. A.** Non-cyanide reagents for gold extraction from the products of pressure oxidation of sulphide concentrates . . . 37

***LIGHT METALS AND CARBON MATERIALS***

**Baranov V. N., Kulikov B. P., Partyko E. G., Kosovich A. A.** Effect of alloying, modifying and fluxing agents on aluminum hydrogen saturation . . . 45

***COMPOSITES AND MULTIPURPOSE COATINGS***

**Kuang Nguyen, Aleshchenko A. S., Guseynov E. R.** Understanding the process of installing Al + $Al_2O_3$ powder coatings by cold gas dynamic spraying on substrates with different surface roughness . . . 52

***MATERIALS SCIENCE***

**Ri E. H., Ri Hosen, Kim E. D., Ermakov M. A.** The structure, segregation and microhardness of the structural components of the Al – Ni – Zr alloys synthesized from nickel oxide NiO and brazilite concentrate by means of SHS metallurgy . . . 58

**Kovtunov A. I., Plakhotny D. I.** Formation technology and structure of titanium nickelide-based alloys in double-arc melting . . . 64

***METAL PROCESSING***

**Koshmin A. N., Zinoviev A. V., Chasnikov A. Y., Grachev G. N.** Experimental and theoretical studying simulation of influence of continuous extrusion technological modes on the properties formation of rectangular copper busbars. . . . 71

**ChudinV. N., Platonov V. I., Romanov P. V.** Isothermal forming of body cellular panels during upsetting-pressure welding . . . 79

**Aryshensky E. V., AryshenskyV. Yu., Kaurova E. S., Tribunsky A. V.** Study of features of texture and structure evolution during hot rolling in a continuous group of stands of aluminum alloy 6016 . . . 84

# Международный обзор рынка цветных металлов

В июне 2021 г. **Государственная дума** РФ приняла закон о снижении налога на добычу бедных руд в Красноярском крае, Мурманской области, Забайкальском крае, Приморье, Бурятии.

С 1 августа по 31 декабря 2021 г. **Правительство** РФ планирует ввести 15,0 % пошлины на экспорт никеля, меди, алюминия.

В мае 2021 г. **Национальная комиссия по реконструкции и развитию** КНР объявила план по реформированию ценообразования на сырьевые товары в 14-й пятилетке (2021–2025), в частности на медь и железорудное сырье, который предусматривает устранение неоправданных скачков цен усилением ценового контроля, введением минимальных/максимальных и демпфирующих цен, контроль за спекулятивными проявлениями. По мнению комиссии, рост цен нанес серьезный ущерб национальной экономике, в связи с этим регулирование цен позволит восстановить экономическую предсказуемость и стабильность, повысить устойчивость производственно-сбытовой цепочки.

### Никель

По информации **ФТС** РФ, экспорт никеля в январе – апреле 2021 г. по сравнению с первыми четырьмя месяцами прошлого года составил 19,6 тыс. т (–34,1 %) стоимостью 342,8 млн долл. (–8,8 %).

По прогнозу **ПАО «ГМК «Норильский никель»** (РФ), профицит мирового рынка никеля в 2021 г. составит 52,0 тыс. т (ранее 75,0 тыс. т), в 2022 г. — 100,0 тыс. т. В начале июня 2021 г. компания приступила к восстановлению добычи на руднике **«Таймырский»** (РФ). Выход на проектную мощность (12,1 тыс. т руды в сутки) намечен на конец месяца.

Согласно данным **International Nickel Study Group (INSG)** (Португалия), в январе – апреле 2021 г. дефицит мирового рынка никеля составил 34,9 тыс. т (профицит 48,0 тыс. т в январе – апреле 2020 г.).

В январе – апреле 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом прошлого года, по информации **World Bureau of Metal Statistic** (Великобритания), мировое потребление никеля составило 854,8 тыс. т, в том числе в КНР — 437,1 тыс. т (+82,0 тыс. т); производство — 820,5 тыс. т, в том числе в Индонезии — 275,0 тыс. т (+48,0 %); дефицит рынка — 34,3 тыс. т (профицит 96,2 тыс. т в 2020 г.). Шахтная добыча за указанный период выросла до 821,3 тыс. т (+123,0 тыс. т).

По данным **Главного таможенного управления** Китая, в январе – мае 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом 2020 г. импорт меди никельсодержащей руды вырос до 11,64 млн т (+11,64 %), в том числе из Филиппин — до 10,42 млн т (+86,33 %).

По информации **Macquarie** (Австралия), в ближайшее время в Индонезии планируется ввод в эксплуатацию восьми предприятий по технологии HPAL суммарной мощностью 450,0 тыс. т никеля и 50,0 тыс. т кобальта.

В начале мая 2021 г. **Vale** (Бразилия) приостановила работу комбината **Sudbury** (Канада) (выпуск в 2020 г. — 42,3 тыс. т никеля), после того как профсоюз **United Steelworkers (US)** (США) отклонил пятилетний трудовой контракт. Против предложения **Vale** проголосовало 70,0 % из 2600 работников профсоюза. Проект компании предусматривал повышение зарплаты на 4,0 % в течение четырех лет, бонусы 2500,0–3500,0 долл. **US** не объявлял забастовку с 2010 г.

11 июня 2021 г. **Vale** (Бразилия) получила первую партию никель-кобальтового концентрата из руды после расширения месторождения **Voisey's Bay** (Канада). Мощности комбината — 2,6 млн т/год руды, 40,0 тыс. т/год никеля в концентрате.

В мае 2021 г. **Yongrui Holding** (КНР), **Zhejiang Huayou Cobalt** (КНР), **EVE Energy** (КНР) и **Glaucous International** (Сингапур) начали строительство в промышленной зоне **Weda Bay** (Индонезия) комбината для производства никель-кобальтовых прекурсоров для аккумуляторов мощностью в пересчете на чистый металл 120 тыс. т никеля и 15 тыс. т кобальта. Инвестиции в проект — 2,08 млрд долл.

По прогнозу **International Stainless Steel Forum** (Бельгия), мировое потребление нержавеющей стали в 2021 г. по сравнению с предшествующим годом вырастет на 9,0–10,0 %, в I квартале 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом 2020 г. мировой выпуск нержавеющей стали вырос на 24,7 % до 14,5 млн т. В январе – мае 2021 г., согласно информации **Mysteel** (КНР), в стране произведено 14,04 млн т нержавеющей стали (+33,2 % по сравнению с аналогичным периодом прошлого года).

### Медь

По информации **ФТС** РФ, экспорт меди и необработанных медных сплавов в январе – апреле 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом прошлого года составил до 214,3 тыс. т (+3,3 %) стоимостью 1,674 млрд долл. (+46,4 %).

В январе – апреле 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом прошлого года, согласно данным **World Bureau of Metal Statistics** (Великобритания), мировое потребление меди выросло до 7,99 млн т (7,55 млн т), в том числе в КНР — 4,41 млн т (+8,7 %); производство — до 7,94 млн т (+2,8 %), дефицит рынка — 0,05 млн т (дефицит 0,952 млн т в 2020 г.). Шахтная добыча за рассматриваемый период увеличилась до 6,9 млн т (+3,5 %).

© Корнеев С. И., 2021

По прогнозу **Cohilco** (Чили), в 2021 г. мировое потребление меди вырастет до 24,32 млн т (+3,4 % к 2020 г.), в 2022 г. — до 25,1 млн т (+3,2 % к 2021 г.); дефицит мирового рынка в 2021 г. составит 0,145 млн т; в 2022 г. — 0,046 млн т, мировая цена снизится до 8706,0 долл/т. В 2021 г. добыча меди в Чили вырастет до 5,8 млн т (+1,8 % к 2020 г.).

Согласно данным **Главного таможенного управления** Китая, в январе – мае 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом 2020 г. импорт меди и полуфабрикатов из меди вырос на 8,4 % до 2,37 млн т.

В I полугодии 2021 г., согласно оценке **Shanghai Metals Market** (КНР), выпуск меди в стране по сравнению с аналогичным периодом прошлого года вырастет на 13,6 % до 5,04 млн т (4,19 млн т в январе – мае, +14,0 % к январю – маю 2020 г.); суммарные мощности по выпуску металла вырастут до 11,16 млн т.

**Canadian Imperial Bank of Commerce** (Канада) повысил прогноз мировой цены на медь в 2021 г. до 10 185,0 долл/т (+22,0 %), в 2022 г. — до 10 472,0 долл/т (+32,0 %).

Согласно прогнозу **Roskill** (Великобритания), дефицит мирового рынка меди в 2021 г. составит 200,0 тыс. т.

По оценке **Fitch Solutions** (США), дефицит мирового рынка меди в 2024 г. составит 489,0 тыс. т, в 2027 г. — 510,0 тыс. т.

В мае 2021 г. пущен в эксплуатацию комбинат **Kamoa-Kukula** (Демократическая Республика (ДР) Конго), выпускающий медный концентрат (57,0 % меди, 0,01 % мышьяка). Владельцы предприятия: **Ivanhoe Mines** (**IM**) (Канада, 39,6 %), **Zijin Mining Group** (КНР, 39,6 %), **Crystal River Global Limited** (Гонконг, 0,8 %), Правительство ДР Конго (20,0 %). В настоящее время там обогащают руду с содержанием меди 5,0–6,0 % и низкой массовой долей мышьяка. План производства на 2021 г. — 80,0–95,0 тыс. т меди в концентрате. Мощности двух очередей — 400,0 тыс. т/год меди в концентрате. В июне **IM** подписала десятилетний контракт на переработку части произведенного концентрата на заводе **Lualuba** (ДР Конго) мощностью 150,0 тыс. т/год черновой меди.

В июне 2021 г. **Cupric Canion** (США) приступила к вводу в эксплуатацию комбината **Khoemacau** (Ботсвана) годовой производительностью 28,0 тыс. т меди в концентрате. В дальнейшем мощности планируют увеличить до 60,0 тыс. т/год.

В июне 2021 г. **Mineracao Vale Verde** (Бразилия) завершила строительство рудника **Serrote** (Бразилия) мощностью 22,0 тыс. т/год меди в концентрате. Инвестиции в проект — 200,0 млн долл. Запасы месторождения — 52,7 млн т, среднее содержание меди — 0,6 %, срок эксплуатации — 14 лет. Запасы соседнего участка месторождения — 108,9 млн т.

### Алюминий

Согласно данным **ФТС** РФ, экспорт алюминия в январе – апреле 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом прошлого года составил до 971,8 тыс. т (+40,2 %) стоимостью 1,562 млрд долл. (+35,5 %).

В 2021 г. **ОК «РУСАЛ»** (РФ) планирует увеличить продажи алюминия в РФ и СНГ до 1,2 млн т (+20,0 % к 2020 г.), в 2025 г. — до 1,5 млн т, в 2030 г. — до 2,0 млн т.

Согласно данным **International Aluminum Institute** (Великобритания), в январе – апреле 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом 2020 г. мировое производство глинозема увеличилось до 45,856 млн т (43,623 млн т), в том числе в КНР — до 25,514 млн т (22,59 млн т); в январе – мае 2021 г. по сравнению с первыми пятью месяцами 2020 г. мировой выпуск первичного алюминия вырос до 27,942 млн т (+4,4 %), в том числе в КНР — до 16,221 млн т (+7,3 %).

В январе – апреле 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом прошлого года, по информации **World Bureau of Metal Statistics** (Великобритания), мировое потребление алюминия выросло до 23,45 млн т (+2,304 млн т); производство — 22,862 млн т (+5,8 %), в том числе в КНР — 13,18 млн т; дефицит рынка — 0,588 млн т (профицит 1,074 млн т в 2020 г.).

В январе – мае 2021 г., согласно оценке **Главного таможенного управления** Китая, по сравнению с аналогичным периодом прошлого года экспорт алюминия и алюминиевой продукции составил 2,16 млн т (+7,5 %), импорт бокситов — 43,25 млн т (7,78 %).

В июле 2021 г. с целью ограничения роста цен **Национальное управление продовольствием и стратегическими резервами** КНР планирует разблокировать 0,8–0,9 млн т алюминия. По оценке **Citigroup** (США), госрезерв КНР составляет до 2,0 млн т меди, до 0,9 млн т алюминия, 0,35 млн т цинка. В частности, 5–6 июля 2021 г. планируется продать 20,0 тыс. т меди, 50,0 тыс. т алюминия, 30,0 тыс. т цинка.

В январе – мае 2021 г., по данным **Shanghai Metals Market** (КНР), выпуск глинозема в стране по сравнению с аналогичным периодом прошлого года вырос на 8,42 % до 29,43 млн т, алюминия — на 8,3 % до 16,25 млн т. По состоянию на начало июня 2021 г. суммарная мощность предприятий по выпуску алюминия составила 38,79 млн т, загрузка — 89,0 %.

По прогнозу **Antaike** (КНР), потребление алюминия в стране выйдет на пик в 2024 г.

В июне 2021 г. **PT Alumina Indonesia Bintan** (Индонезия) завершила строительство комбината мощностью 1,0 млн т глинозема в экономической зоне **Galang Batang** (Индонезия). Инвестиции в проект — 1,18 млрд долл.

### Цинк

В январе – апреле 2021 г., по информации **World Bureau of Metal Statistics** (Великобритания), дефицит мирового рынка цинка составил 0,038 млн т (0,607 млн т в 2020 г.), потребление металла в КНР — 2,334 млн т.

**Свинец**

По информации **World Bureau of Metal Statistic** (Великобритания), в январе – апреле 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом прошлого года мировое потребление свинца составило 4,751 млн т, в том числе в КНР — 2,2748 млн т (+0,544 млн т); производство — 4,587 млн т (+15,0 %); дефицит рынка — 0,164 млн т (0,113 млн т в 2020 г.).

**Олово**

В январе – апреле 2021 г. по сравнению с аналогичным периодом прошлого года, по информации **World Bureau of Metal Statistic** (Великобритания), мировое потребление олова составило 136,1 тыс. т (+11,0 %), производство — 136,6 тыс. т (+48,0 %), профицит рынка — 0,5 тыс. т.

**Кобальт**

С 2023 г. **Benchmark Mineral Intelligence** (Великобритания) прогнозирует дефицит на мировом рынке кобальта в связи с высокими темпами роста спроса со стороны производителей литий-ионных аккумуляторов. ЦМ

*Материал подготовил С. И. Корнеев, редактор раздела «Экономика и управление производством» журнала «Цветные металлы», канд. экон. наук, эл. почта: nirsks@yandex.ru*

# Рост цифровой экономики в контексте минерально-сырьевых ресурсов: вовлеченность развивающихся стран

## *Оценка состояния рынка цветных металлов глазами западных специалистов*

УДК 338.45

***Магнус Эрикссон**, профессор, консультант кафедры экономики[1], эл. почта: magnus@gladtjarnen.se*
***Антон Лёф**, менеджер проекта[2], бакалавр экономики, эл. почта: anton.lof@rmgconsulting.org*
***Олоф Лёф**, старший аналитик[2], магистр*

*[1] Технологический университет Лулео, Швеция.*
*[2] RMG Consulting, Стокгольм, Швеция.*

*Галлий, германий, индий, редкоземельные элементы (РЗЭ), селен, тантал и теллур являются ценным сырьем для производства модулей аппаратного обеспечения для информационно-коммуникационных технологий (ИКТ), например микрочипов и микросхем. Эти выбранные для анализа элементы широко используют и вне сектора ИКТ. РЗЭ и тантал являются первичными продуктами горнодобывающего производства, а остальные 5 элементов — сопутствующие, их получают на предприятиях по добыче меди, бокситов, свинца/цинка и кобальта на стадиях плавки и аффинажа. Только небольшая часть этих сопутствующих продуктов, которые могут быть потенциально извлечены из общих объемов первичных продуктов, утилизируются в настоящее время. Самую высокую экономическую выгоду от производства элементов ИКТ среди развивающихся стран (за исключением Китая) имеют Демократическая Республика Конго, Руанда, Бразилия, Нигерия, Индия, Мадагаскар, Эфиопия, Таиланд, Вьетнам и Бурунди. Возможности получения выгоды от роста спроса на эти элементы в развивающихся странах крайне ограничены. Только Китай и еще несколько стран с высоким доходом имеют высокотехнологичное производство элементов ИКТ посредством плавки и аффинажа. Китайские производители доминируют в этом отношении, выпуская галлий и германий в объеме 90 % от общего мирового выпуска, а РЗЭ — в объеме 70 %. В Китае производят половину объема мирового производства индия и теллура, а на выпуск селена и тантала приходится всего 25 %. Возможности других развивающихся стран крайне ограничены в основном по причине низкого спроса и ограниченной абсолютной стоимости.*

***Ключевые слова:** галлий, германий, индий, селен, теллур, тантал, цифровая экономика, информационно-коммуникационные технологии, редкоземельные элементы.*

## Введение

Развитие мировой экономики идет широкими темпами [1–3]. Центральная роль в этом процессе принадлежит информационно-коммуникационным технологиям (ИКТ). Компьютеры приобретают все большее значение в жизни миллиардов людей во всем мире. Число продаваемых ежегодно смартфонов достигло 1,3 млрд в 2019 г. [4]. В 2018 г. 9 млрд единиц были подключены к Интернету вещей, и при ожидаемом ежегодном росте на 17 % это число может превысить 22 млрд в 2025 г. [2, 5, 6]. Объем информации, а также производимых, сохраняемых и обмениваемых данных растет с еще более головокружительной скоростью — больше чем на 500 % по сравнению с периодом между 2018 г. и 2025 г. К 2025 г. быстродействие обработки данных достигнет 175 ЗБ (ЗБ — зеттабайт[1]) [7]. Некоторые сторонники данного явления утверждают, что при переходе от 5G к 6G спрос на быстродействие, мощность и новизну аппаратного обеспечения процессоров многократно вырастет, что, вероятно, еще более ускорит соответствующие изменения [8]. Несмотря на то, что размеры компьютеров, планшетов и смартфонов постоянно уменьшаются при увеличении их мощности по закону Мура благодаря огромному количеству металлоизделий в составе аппаратного обеспечения, возникает значительный спрос на широкий диапазон материалов, в том числе на элементы, интерес к которым ранее был узконаучным. Необходимость создания оборудования для хранения и распределения гигантских потоков данных по всему миру еще больше увеличивает спрос на вышеупомянутое сырье.

В возникающем новом мире электронной коммерции и цифровой экономики аппаратные средства ЭВМ, а также окружающая их инфраструктура и системы вспомогательного оборудования, в частности источники энергии, сохранят свою центральную роль, что будет способствовать дальнейшему росту спроса на сырье. Необходимость сокращения применения ископаемых видов топлива в глобальной энергетической системе ускорила переход к возобновляемым источникам энергии и новым решениям в области ее сохранения. Влияние перехода к свободному от ископаемых видов топлива к спросу на металлы и минералы изучено относительно хорошо [9–11], чего нельзя сказать о спросе на сырье для создания аппаратных средств (таких как компьютеры, оптоволоконные кабели, чипы, компоновочные блоки, например емкостные конденсаторы, диоды, экраны и т. д.), составляющих «ядро» цифровой экономики. Целью представленной работы является исследование этого ядра, переход которого на более масштабный уровень, включая электронную коммерцию, электромобили и Индустрию 4.0 с роботами, микропроцессорами и автоматическим контролем производственными процессами и т. д., потребует огромного количества сырья. Цифровой сектор обеспечивает изменения и развитие практически во всех отраслях национальной и глобальной экономики, что косвенно способствует росту спроса на сырьевые материалы.

***В основе статьи лежит исследование, выполненное для Конференции ООН по торговле и развитию (UNCTAD) в Женеве в качестве предварительного анализа вероятного влияния на спрос, а также возможных последствий этого роста для развивающихся стран, богатых разнообразными полезными ископаемыми. Полное исследование доступно на сайте UNCTAD [12].*** Рассмотрены следующие вопросы:

- на какие элементы окажет наибольшее влияние растущий спрос;
- какие перемены текущей ситуации следует ожидать;
- какой эффект будет оказан на богатые полезными ископаемыми развивающиеся страны;
- кто основные игроки на рынке сырья для получения элементов ИКТ (включая новых игроков);
- насколько элементы пригодны для повторного использования и как они влияют на проблему «электронных отходов»?

## Исследуемые элементы

Для простоты компьютер можно представить состоящим из двух составляющих. Структурная часть — в основном металлы и полимеры; функциональная часть — металлы и полуметаллы/полупроводники[2]. Основные структурные металлы — алюминий, олово, никель, сталь, магний и свинец. Эти металлы широко применяют во многих областях, и их использование в ЭВМ представляет собой лишь небольшой сегмент сферы их применения[3]. Функциональная часть включает множество элементов, потребляемых в небольших количествах. В последние десятилетия многие из этих элементов в крохотных количествах используют в каждом смартфоне и переносном компьютере. Объектом исследования в этой статье являлись функциональные металлы и полуметаллы, напрямую связанные с аппаратным обеспечением ИКТ.

В **табл. 1** представлены 24 элемента, имеющих важное значение для цифрового будущего. Можно обсудить включение иных дополнительных элементов в этот список. Бурное развитие присутствующих в смартфонах

[1] Зеттабайт равен $10^{21}$, или секстиллион транзакций.

[2] В работе не рассматривали полимеры (пластмассы), построенные в основном из углеводородов (нефть и газ), хотя их также можно производить из растительного и древесного сырья.

[3] Следует отметить, что переход к концепции энергетической безопасности не является основной движущей силой увеличения спроса на металлы массового употребления, вызванного преимущественно общим социальным и экономическим развитием, обусловленным ростом численности населения Земли и повышающимся уровнем жизни людей. Вполне реалистично ожидать дальнейшего сохранения этих скрытых тенденций в долгосрочной перспективе.

Таблица 1
**Элементы, значимые для цифровой экономики [15, 16]**

| Элемент | Условное обозначение | Применение в ИКТ |
|---|---|---|
| Сурьма | Sb | Легирующие элементы свинцовых аккумуляторных батарей |
| Бериллий | Be | Электрические контакты, спутники связи |
| Бор | B | Допанты для полупроводников |
| Бром | Br | Ингибиторы горения в пластиковых корпусах мобильных телефонов |
| Цезий | Cs | Компоненты фотогальванических элементов |
| Хром | Cr | Сплавы |
| Кобальт | Co | Перезаряжаемые аккумуляторные батареи |
| Медь | Cu | Электросхемы |
| Галлий | Ga | Микросхемы, светодиоды, фотогальваника |
| Германий | Ge | Волоконная оптика, ИК-технологии |
| Золото | Au | Микроэлектрокомпоненты, электросхемы |
| Графит | C | Перезаряжаемые аккумуляторные батареи |
| Тяжелые редкоземельные элементы (атомное число 63–71, например диспрозий) | Dy | Магниты для микрофонов, громкоговорителей, дисплеев |
| Гелий | He | Защитное предохранительное стекло |
| Индий | In | Дисплеи |
| Легкие редкоземельные элементы (атомное число 21, 39, 57–62, например празеодим и неодим) | Pr, Nd | Магниты для микрофонов, громкоговорителей, дисплеев |
| Свинец | Pb | Припои |
| Литий | Li | Перезаряжаемые аккумуляторные батареи |
| Магний | Mg | Сплавы для корпусов сотовых телефонов |
| Марганец | Mn | Перезаряжаемые аккумуляторные батареи |
| Никель | Ni | Микрофоны, электросхемы |
| Ниобий | Nb | Сплавы |
| Металлы платиновой группы (МПГ) | Pd, Pt, Rh, Ru, Os, Ir | Сплавы |
| Селен | Se | Фотогальваника |
| Кремний | Si | Микросхемы |
| Серебро | Ag | Микроэлектрокомпоненты |
| Тантал | Ta | Электрические конденсаторы |
| Теллур | Te | Фотогальваника |
| Олово | Sn | Бессвинцовые припои |
| Вольфрам | W | Диэлектрики, нити накала |
| Ванадий | V | Перезаряжаемые аккумуляторные батареи |

элементов, которых не было в традиционных стационарных телефонах середины XX в., часто служит иллюстрацией уровня сложности современных продуктов ИКТ [13]. Только экран изготовлен, как минимум, из 14 элементов. В разных технологиях памяти используют алюминий, сурьму, мышьяк, хром, кобальт, германий, гафний, индий, иридий, марганец, неодим, никель, платину, рутений, селен, кремний, тантал, теллур, вольфрам и цирконий — всего 21 элемент, в основном в очень малых количествах [6]. В ограниченных рамках статьи невозможно глубоко проанализировать все из них, кроме того, применение, например, алюминия в технологиях оперативной памяти компьютеров не является определяющим в разрезе общего рынка алюминия и не имеет значения для экономического роста развивающихся стран [14].

Важнейшими элементами в существующих и будущих технологиях производства аккумуляторных батарей являются хром, кобальт, медь, графит (природная кристаллическая форма углерода), литий, марганец, молибден, никель, ниобий, МПГ, редкоземельные элементы, тантал и ванадий. Из всех этих элементов в статье рассматривали только тантал, являющийся также важнейшим функциональным материалом.

В исследовании подробно анализировали галлий, германий, индий, РЗЭ (диспрозий, неодим и празеодим), селен, тантал и теллурий. РЗЭ составляют основной объем среди перечисленных элементов с долей 0,59 % в общем объеме производства нетопливных минералов (3/4 общего объема выбранных элементов), а остальные имеют долю 0,18 % (1/4). В статье эти элементы обозначены как элементы ИКТ. Ниже приведено краткое описание основных областей их применения. Несмотря на незначительный объем производства, эти элементы играют огромную роль в процессе цифровых преобразований (**табл. 2**). Общая стоимость производства металлов (на стадии добычи) составила 600 млрд долл. в 2018 г. Железная руда, золото и медь (именно в таком порядке) составляют 60 % в указанной стоимости, другие металлы — 39 %, а выбранные 7 элементов — 0,77 %.

В объемах производства доля рассматриваемых металлов еще меньше, хотя цена за 1 т многих из них очень высока. В 2018 г. общее производство металлов в мире составило 1600 млн т, а по изучаемым в статье элементам совместно оно составило 0,17 млн т, включая 95 % РЗЭ, остальные элементы были произведены в мизерном количестве (**табл. 3**). Таким образом, элементы ИКТ представляют крошечную долю в общем объеме использования всех металлов, но для некоторых из них применение в цифровой экономике достигает 80–90 % от общего объема потребления [22].

Таблица 2
**Применение выделенных элементов в различных модулях аппаратного обеспечения, связанных с развитием цифровой экономики [2, 15, 17, 18]**

| Элементы | Сотовые телефоны | ПК | ТВ с плоским экраном | Портативные компьютеры и ноутбуки | Глобальные сети | Перезаряжаемые батареи | Волоконная оптика | Основное применение в ИКТ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Галлий | X | X | X | X | | | X | Светоиспускающие диоды (СИД), микрочипы, фотоэлектрика |
| Германий | X | X | | X | | | X | ИК-оптика, оптоволокно, солнечная энергетика |
| Индий | X | X | X | X | | | | Плоские экраны, фотоэлектрика, припои, полупроводники |
| РЗЭ | X | X | X | X | X | | | Магниты, дисплеи, СИД |
| Селен | | | | | | X | | Электроника |
| Тантал | X | | X | X | | | | Конденсаторы, мишени ионного распыления |
| Теллур | | | | | | X | | Солнечная энергетика, термоэлектрика |

## Краткая характеристика свойств исследуемых элементов, применяемых в ИКТ

*Галлий* — металл, текучий при комнатной температуре, точка плавления — 30 °С. Образует полупроводниковый материал совместно с мышьяком и фосфором. Полупроводники на основе галлия имеют преимущества над кремнием, так как они генерируют меньше тепла. Также этот металл используют в производстве оптоэлектронных устройств, например СИД, лазерных диодов и солнечных элементов.

Таблица 3
**Объем производства и стоимость элементов цифровой экономики (данные 2018 г.) [2, 15, 16, 19–22]**

| Металл | Стоимость, млн долл. США | Доля в общем объеме, % | Объем производства, т | Применение в ИКТ, % от общего объема применения |
|---|---|---|---|---|
| Галлий | 160 | 0,02 | 323 | 81 |
| Германий | 155 | 0,02 | 101 | 80 |
| Индий | 310 | 0,05 | 835 | 90 |
| РЗЭ | 3900 | 0,59 | 164 000 | 20 |
| Селен | 125 | 0,02 | 2988 | 16 |
| Тантал | 790 | 0,06 | 1799 | 32 |
| Теллур | 40 | 0,01 | 524 | 70 |

Примечание. ИКТ включают в себя также сферу зрелищных мероприятий и СМИ.

*Германий* применяют в волоконной оптике, ИК-оптике и в солнечных элементах. Он пропускает ИК-излучение подобно тому, как стекло пропускает свет. Полупроводники на основе германия декодируют световые сигналы с конца оптоволоконного кабеля. В настоящее время происходит переход от комбинации галлий – арсенид к системе галлий – кремний.

*Индий* в сплаве с галлием проявляет текучесть при комнатной температуре и имеет очень низкий коэффициент трения, что является основанием для его использования в качестве смазочного материала без масла. Оксид индия – олова используют в производстве жидкокристаллических дисплеев. Фосфид индия служит особым полупроводником, обеспечивающим наибыстрейший синтез частоты.

*Редкоземельные элементы* (РЗЭ) как тяжелые (с атомным числом 65 и выше — в основном тербий, диспрозий), так и легкие (с атомным числом ниже 65) — лантан, празеодим, неодим, европий, гадолиний используют для производства электронных компонентов и компьютерных экранов. Особая электронная конфигурация редкоземельных металлов формирует основу их специфических химических, оптических, магнитных и электромагнитных свойств.

*Селен* ранее широко применяли в электронике, а в настоящее время его используют для расцвечивания стекла и как легирующий элемент для улучшения обрабатываемости материалов; в области ИКТ — при производстве тонкопленочной фотоэлектрики.

*Тантал* обладает исключительной коррозионной стойкостью благодаря наличию тонкого природного пассивного поверхностного слоя его оксида, который также отвечает за диэлектрическое свойство, используемое в производстве емкостных конденсаторов. Более 60 % произведенного тантала идет на изготовление емкостных конденсаторов.

*Теллур* имеет химическую схожесть с селеном, и оба элемента являются полупроводниками. Сурьму и висмут, содержащие теллур, применяют в производстве термоэлектрических охлаждающих устройств. Малая толика используется для изготовления солнечных элементов.

### Ожидаемые изменения спроса

Характерная для прогнозирования неопределенность относится и к оценке будущего спроса на элементы в сфере цифровизации мировой экономики. Еще одну трудность представляет собой текущий переход к «низкоуглеродистому будущему», быстро развивающемуся в настоящее время, по двум основным причинам:

- многие технологии, применяемые в цифровизации, являются либо новыми, либо находятся в стадии разработки и обоснования, и поэтому, вероятнее всего, претерпят изменения в будущем, когда будут накоплены более глубокие знания. Технологическое развитие набирает обороты;
- зачастую возможно замещение, и оно произойдет с появлением альтернативных материалов, имеющих подобные или улучшенные свойства, а также приемлемую стоимость. Учитывая низкую чувствительность рыночных цен на повышение стоимости сырья (ввиду незначительного количества материала в составе конечного продукта), можно ожидать большой разброс цен, причем это не обязательно повлияет на изменение спроса.

Растущее одобрение среди политиков и производственников и использование концепции значимости материалов критической важности привело к опасности будущего дисбаланса спроса и предложения на рассматриваемые элементы. В Европе, Китае, Японии и Америке инициированы научно-исследовательские работы, имеющие цель пролить свет на все возможные аспекты спроса и предложения на критически важные элементы. Тематика исследований включает: изучение возможных заменителей, пути увеличения поставок, содействие развитию альтернативных технологий и способы предотвращения риска дефицита в связи с разбросом цен в будущем. Ожидается, что все эти усилия помогут снизить возможные риски. Расширение области повторного использования материалов (рециклинг) также будет иметь влияние на спрос на первичные (исходные) материалы, и этот фактор приобретает растущее значение ввиду современного тренда устойчивого развития.

*Селен*. Когда-то этот элемент очень широко применяли при производстве фотоэлементов и фотокопировальных аппаратов благодаря соответствующей проводимости этого материала. Он является хорошим проводников при свете и слабым в темноте. Однако с 1980-х гг. селен в производстве фоточувствительных элементов был заменен органическими соединениями [23, с. 1069].

*Германий* приобрел исключительную значимость с изобретением транзисторов в 1947 г., хотя ранее был известен только немногим специалистам. Однако период его процветания был недолгим. Уже в 1960-х гг. кремний стал более привилегированным полупроводником и заменил собой германий [23, с. 932]. Подобное развитие событий можно прогнозировать и для других элементов.

Низкий спрос на анализируемые в статье элементы и их низкое содержание в добываемой руде привели к тому, что действующие рудники производят только РЗЭ и тантал. В мире существуют всего несколько горнодобывающих предприятий, производящих РЗЭ. Тантал часто обнаруживают в рудах, содержащих олово, и эти два металла получают совместно. Остальные элементы являются сопутствующими продуктами плавления и аффинажа (**табл. 4**).

Иллюстрацией того, как новое производство может повлиять на весь мировой рынок элемента, может служить история производства теллура на золотом руднике Канкберг. Это месторождение золота не эксплуатировали в течение многих лет в связи с низкой обогатимостью руды и малым коэффициентом извлекаемости золота из-за высокого содержания мышьяковистого теллура[4]. Многолетние разработки сделали возможным создание и успешное испытание новой технологической схемы — дополнительно к золоту ежегодно производили попутно 40 т теллура. В результате с одного небольшого золотодобывающего рудника на рынок стало поступать 5–10 % ежегодного мирового производства этого элемента.

Таблица 4
**Источники происхождения рассматриваемых элементов [18, 19]**

| Метал / Элемент | Где получен | Основной или сопутствующий продукт | Источник происхождения |
|---|---|---|---|
| Галлий | Плавильная печь / аффинажный завод | Сопутствующий продукт | Производство глинозема. Ранее — в основном при переработке цинка |
| Германий | Плавильная печь / аффинажный завод | Сопутствующий продукт | Переработка цинка, уголь (бурый) или зола уноса |
| Индий | Плавильная печь / аффинажный завод | Сопутствующий продукт | В основном при переработке цинка; некоторые руды, содержащие медь и олово |
| РЗЭ | Рудник | Основной продукт | Руды РЗЭ |
| Селен | Плавильная печь / аффинажный завод | Сопутствующий продукт | Электролитический аффинаж меди |
| Тантал | Рудник | Основной продукт | Руды, содержащие олово и тантал. Растущая сопутствующая добыча лития |
| Теллур | Плавильная печь / аффинажный завод | Сопутствующий продукт | Электролитический аффинаж меди |

[4] Интервью с руководящим работником промышленного сектора, ноябрь 2020 г.

Многие элементы ИКТ обладают специфическими и уникальными свойствами. Однако их используют только в небольших объемах — иногда в виде слоев толщиной в несколько атомов или легирующих элементов, присадок для достижения блеска с концентрацией в несколько атомов или ниже.

В будущем вероятен рост числа элементов, применяемых в ИКТ. В последние два года все больше внимания привлекают гафний, мышьяк, рутений и висмут. Даже с учетом быстрого перехода к ведению дел через сеть Интернет, а также расширяющегося применения компьютеров и смартфонов во всех частях света, объем материалов, требуемых для работы цифровой экономики, мал, и никакой тревоги в этом отношении не ожидается. Хотя характер географической и корпоративной концентрации может вызывать опасения. Текущая геополитическая ситуация, растущие амбиции Китая и его противостояние с США вызывают озабоченность вопросами безопасности поставок и устойчивых цепочек снабжения, например в Евросоюзе [7, 24]. Одним из немногих примеров серьезности проблемы служит ситуация с установлением контроля производства РЗЭ Китаем, что стало очевидным в начале 2010 г., в связи с квотами на экспорт, установленными Китаем и приведшими к резкому повышению цен.

Таблица 5
**Возможные будущие потребности в элементах ИКТ [2]**

| Металл | Общее производство в 2013 г., т | Запрос от 42 технологий в 2013 г., % от общего производства | Запрос от 42 технологий в 2035 г., т | Рост, % | Рост, т |
|---|---|---|---|---|---|
| Галлий | 350 | 25 | 130 | 46 | 40 |
| Германий | 145 | 39 | 118 | 111 | 62 |
| Индий | 790 | 29 | 361 | 55 | 128 |
| Тяжелые РЗЭ (Dy/Tb) | 2300 | 85 | 7400 | 370 | 5400 |
| Тяжелые РЗЭ (иттрий Y) | 5500 | 0,3 | 1054 | 659 | 1038 |
| Тантал | 1300 | 38 | 2070 | 416 | 1570 |

Примечание. Селен и теллур не были включены в исследование.

Как отмечалось выше, оценить будущий спрос на металлы в новых технологиях вообще и в ИКТ в частности очень трудно. Тем не менее некоторые оценки существуют. Например, к 2035 г. ожидается рост спроса на медь на 5,3 млн т (относительно 21,4 млн т в 2013 г.) в связи с созданием 42 новых технологий, включая 10, связанных с ИКТ [2]. Потребность в литии вырастет в 4 раза по сравнению с 2013 г., в кобальте — в 45 раз, в платине и палладии из МПГ — на 50 %. Потребности в элементах ИКТ, находящихся в фокусе данного анализа, описаны в **табл. 5**.

Какие страны, владеющие большими запасами полезных ископаемых, подвергнутся влиянию растущих потребностей цифровизации?[5]

В **табл. 6** перечислены страны, которые являются крупнейшими производителями элементов, анализируемых в данной работе. Для Китая характерны

Таблица 6
**Страны-производители галлия, германия, индия, РЗЭ, селена, тантала и теллура, млн долл. США (данные на 2018 г.) [15, 16, 19, 25]**

| Страна | Галлий | Германий | Индий | РЗЭ | Селен | Тантал | Теллур | Всего | Рудник/плавка/аффинаж |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Китай | 154,9 | 138,9 | 148,1 | 2760,0 | 31,4 | 38,3 | 24,3 | 3295,9 | Р/П/А |
| США | | 3,1 | | 414,0 | 5,0 | | 4,0 | 426,1 | Р |
| Австралия | | | | 483,0 | | 9,8 | | 492,8 | Р |
| ДР Конго | | | | | | 314,9 | | 314,9 | Р |
| Руанда | | | | | | 179,1 | | 179,1 | Р |
| Бразилия | | | | 25,3 | | 106,4 | | 131,7 | Р |
| Россия | 3,0 | 9,3 | 1,5 | 62,1 | 7,7 | 16,2 | 3,6 | 103,4 | Р/П/А |
| Южная Корея | 1,5 | | 88,1 | | | | | 89,6 | Р/П |
| Нигерия | | | | | | 85,1 | | 85,1 | Р |
| Индия | | | | 66,7 | 0,7 | | | 67,4 | Р |
| Япония | 1,5 | 3,1 | 26,2 | | 32,1 | | 4,3 | 67,3 | П/А |
| Мадагаскар | | | | 46,0 | | | | 46,0 | Р |
| Эфиопия | | | | | | 29,8 | | 29,8 | Р |
| Канада | | | 21,8 | | 3,5 | 0,0 | 1,3 | 26,7 | Р/П/А |
| Таиланд | | | | 23,0 | | | | 23,0 | Р/П |
| Всего | 164 | 156 | 313 | 3901 | 125 | 789 | 41 | 5490 | |

[5] Непосредственный эффект цифровизации рассматривается в других работах, например UNCTAD 2017. The «new» digital economy and development // UNCTAD. 2017. No. 8. 37 p.

большие объемы производства РЗЭ. Затем следуют Австралия и США, тоже из-за производства РЗЭ. Пять из перечисленных 15 стран находятся в Африке, четыре — в Азии. Единственный значимый производитель в Латинской Америке — Бразилия. В Китае объем производства в денежном выражении превышает 3 млрд долл. Для Демократической Республики (ДР) Конго стоимость производства тантала не достигает 100 млн долл. США.

В Японии производство рассматриваемых элементов основано на импортируемой руде и осуществляется на японских меде- и цинкоплавильных, а также кремнеземных заводах. Если продолжить представленную таблицу, то ниже есть страны, также не производящие элементы на стадии добычи, но имеющие сильную обрабатывающую промышленность, например, Бельгия, Франция, Германия и Италия.

Доля производства рассматриваемых элементов для ИКТ в общем объеме добычи в каждой стране отображена на **рис. 1**. Отметим, что в африканских странах на 2018 г. доля их производства колебалась от 7 % в Мадагаскаре до 68 % в Руанде. Для большинства других стран доля производства этих элементов составляет малую часть от общего объема добычи.

Многие страны, за исключением Китая, России и Японии, производят один или два из рассматриваемых элементов (**рис. 2**). В Канаде, США и Евросоюзе выпускают по три элемента. Африканские страны производят тантал, кроме Мадагаскара, где добывают РЗЭ. В Европе присутствует ограниченное производство на стадии добычи в Швеции, Финляндии и Польше, вместе с тем там есть несколько плавильных и аффинажных заводов, где производят элементы для ИКТ из импортного концентрата.

### Основные игроки

Снижение зависимостей и диверсифицированное снабжение в целях обеспечения ресурсной безопасности — это важно, особенно в условиях разорванных цепочек управления поставками вследствие пандемии [7, 24]. Анализ риска срыва поставок сосредоточен на концентрации глобального производства особо важного сырья на уровне страны. Зависимость от импорта из Китая иногда выделяют как нечто, вызывающее «особую озабоченность» [24]. Согласно данным табл. 6, Китай является крупнейшим поставщиком нескольких из рассматриваемых элементов ИКТ, там производят 95 % галлия (в общем глобальном объеме производства этого элемента), 89 % германия, 71 % РЗЭ, 7 % теллура, 47 % индия, 25 % селена и 5 % тантала.

Сосредоточенность страны является важным аспектом обеспечения безопасности поставок. С другой стороны, не в каждой стране ведут и добычу, и обогащение, и переработку минерального сырья. Эти процессы функционируют в компаниях, действующих на мировом рынке. Транснациональные горнодобывающие компании принимают решения о локализации производства, инвестициях и объемах произвоства. Существуют несколько государственных компаний, осуществляющих добычу, обогащение и переработку минерального сырья, но их доля на рынке, а значит и вес, снижаются после пика, достигнутого в 1980-х гг. Таким образом, корпоративная концентрация является важной частью обеспечения безопасности снабжения.

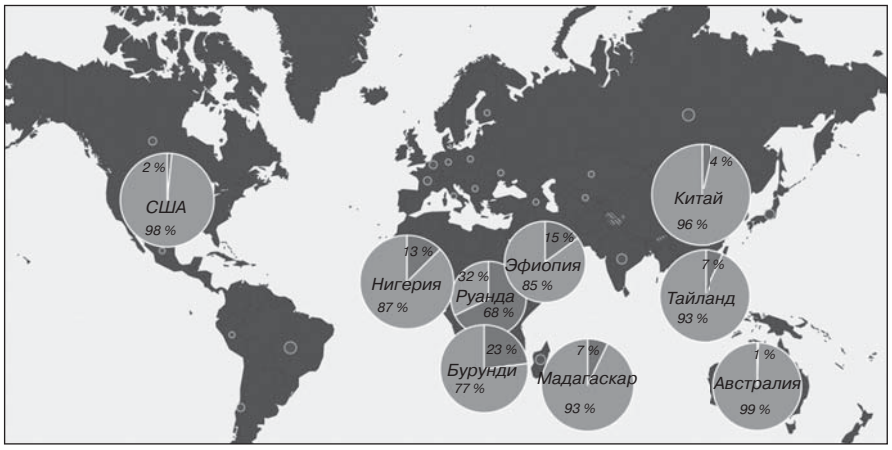



**Рис. 1.** Относительный вес стадии рудничного производства рассматриваемых элементов для ИКТ в 2018 г. по стоимости (в млн долл. США) [15, 16, 19, 25]. Кругом обозначена общая стоимость добычи в стране, в секторе показана доля элементов, обсуждаемых в статье

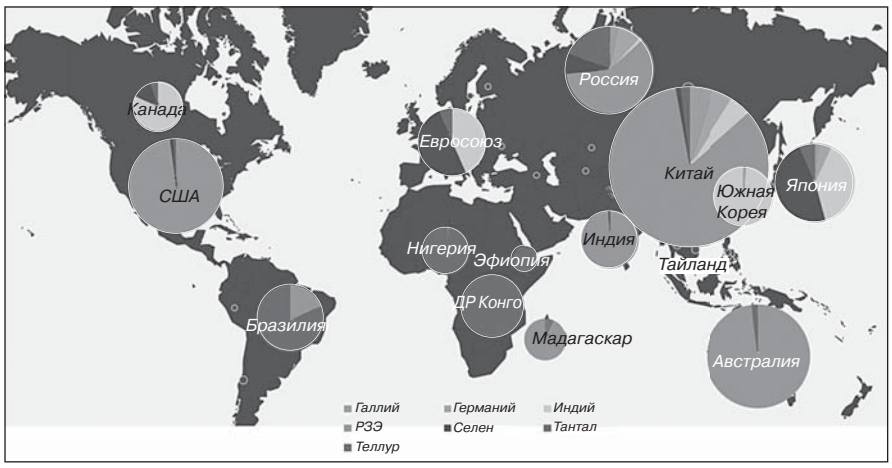



**Рис. 2.** Производство (все стадии) элементов в 2018 г. по стоимости (млн долл. США) [15, 16, 19, 25]

Как уже отмечалось, элементы ИКТ получают в виде сопутствующих продуктов (см. табл. 4). Только в случае РЗЭ и тантала значительный объем производства приходится на стадию добычи на специализированных рудниках. Сопутствующее производство зависит от «жизнеспособности» основного металла, которая и определяет извлекаемость того или иного сопутствующего продукта. Конечно, сопутствующий элемент имеет определенное экономическое значение, но небольшое, поэтому не гарантируются крупные капиталовложения в технологические модификации, а также в оптимизацию или максимизацию извлечения. В этом отношении будут предпринимать определенные усилия для стимуляции рынка и сбыта[6]. Как сказал в интервью один из руководящих работников горной отрасли относительно производства кобальта из медного концентрата: «Вы получаете кобальт в процессе переработки»[7], то же справедливо и в случае сопутствующего производства элементов ИКТ. Однако большинство металлов ИКТ теряется на протяжении «цепочки ценностей», например извлечение индия, содержащегося в цинковой руде, составляет 15–20 % при выходе индия 99,7 % [26].

Сами элементы ИКТ получают в основном не на стадии переработки на руднике, а позже, во время плавления и аффинажа. Квалификация персонала и технология извлечения этих элементов крайне специфичны и уникальны. Они развиваются и поддерживаются на должном уровне только некоторыми компаниями в экономически развитых странах. В настоящее время, поскольку цены на большинство металлов ИКТ довольно низкие, исследовательская и инновационная деятельность в сфере их переработки очень ограничена, но если цены вырастут, работы в перечисленных направлениях возобновятся[8]. Развивающиеся страны — обладатели больших запасов полезных ископаемых способны получить лишь минимальную выгоду от экспорта соответствующих руд и концентратов. В частности, содержание и коэффициент извлекаемости сопутствующих продуктов обычно неизвестны, а аффинажные заводы, способные извлекать эти металлы, не всегда раскрывают свои возможности. Продавец должен иметь большой металлургический опыт, чтобы осознавать ценность продукта для покупателя. Зачастую присутствие этих элементов совсем не влияет на повышение цены на концентрат, так как число покупателей на рынке очень ограничено, а сами рынки далеки от прозрачности и борьбы за существование. Германий и индий получают в процессе рафинирования цинка, а галлий — при производстве алюминия из бокситовой руды. Плавильные и аффинажные заводы, способные извлекать эти элементы, обычно закупают концентрат на рудниках по всему миру, и проследить происхождение конечного чистого элемента очень трудно или вообще невозможно.

В указанных отраслях промышленности существует парадоксальная ситуация. С одной стороны, эти предприятия не прозрачны относительно информации об объемах производства, производственных мощностях и происхождении сырья. С другой стороны, у них имеется интерес к обмену важной информацией и данными, чтобы избежать перепроизводства и дестабилизации рынка, например в случае небольшого объема производства, или когда отдельные компании имеют сильнейшее влияние и на рынок и на цены. Изменчивость цен уже слишком высока вследствие быстрого развития технологий и изменения спроса.

### Новые игроки

До настоящего времени практически логарифмический рост цифровой экономики привел к появлению нескольких гигантов, таких как Alibaba, Amazon, Apple, Facebook, Google, Tencent и Microsoft [11], а также ряда промышленных компаний, как, например, производитель автомобилей Tesla. Рассуждения о безопасности поставок и прозрачных «цепочках ценностей» — это только громкие слова, которые часто можно услышать на корпоративных совещаниях. Но какие действия следует предпринять? Пытались ли цифровые гиганты интегрироваться в горнодобывающее и перерабатывающее производство? В поставках элементов ИКТ доминирует два типа компаний:

- небольшие новые, учрежденные в Китае, обычно частные;
- специализированные перерабатывающие транснациональные горнодобывающие, основанные в Европе, Северной Америке и Японии, давно работающие в сфере переработки сопутствующей продукции производства основных металлов.

Другие новые компании редко бывают вовлечены в этот процесс.

В центре внимания — кобальт, а также проблемы, связанные с детским трудом и военной диктатурой в Конго. ИКТ-компании предпочитают не заниматься самостоятельно добычей и переработкой минералов, а в основном заключают долгосрочные контракты на поставки при условии гарантированной информации о происхождении материла и его переработке. Закон Додда – Франка[9] играет в этом случае важную роль. Этот закон обязывает официально зарегистрированные в США компании и их поставщиков вести прозрачную

[6] Интервью с руководящим работником промышленного сектора, ноябрь 2020 г.

[7] Интервью с руководящим работником промышленного сектора, октябрь 2020 г.

[8] Интервью с металлургом-технологом, октябрь 2020 г.

[9] Полное название — закон о реформировании Уолл-стрит и защите потребителей Додда – Франка. Введен в действие в 2010 г. для пересмотра финансового регламента после глобального финансового кризиса 2009 г. Закон содержит также положения для иных сфер деятельности, в том числе положение о «Предоставлении сведений о спорных материалах на территории Демократической Республики Конго и за ее пределами».

деятельность, связанную с элементами ИКТ, что особенно касается таких элементов, как олово, тантал и вольфрам. Компании-гиганты в области ИКТ в основном концентрируют свою деятельность на будущих поставках неископаемых источников энергии, но не на проблемах, связанных с этим видом энергетики.

Сообщалось, что фонд Билла Гейтса инвестирует разработки новых технологий добычи лития, а также технологий, направленных на использование искусственного интеллекта и новых методов геологоразведочных работ для поиска месторождений полезных ископаемых. Например, геологоразведочная компания CoBold Metals в настоящее время ведет разведку никеля в Канаде, вблизи никелевого месторождения Раглан. При наличии новых технологий поиск и разведку новых месторождений традиционно ведут поблизости от уже известных месторождений в «безопасных» странах с низкими финансовыми рисками, а не в развивающихся странах, богатых разнообразными полезными ископаемыми, в которых открытие новой шахты или рудника имело бы более высокий положительный эффект на экономику, нежели в Канаде.

Существует четкое различие между подходами к обеспечению безопасности снабжения полезными ископаемыми, применяемыми в США и странах Евросоюза, с одной стороны, и в Японии и Корее — с другой. Японскими производственными компаниями, в течение долгих лет страдавшими от дефицита снабжения сырьем, была разработана модель совместного (с обычными горнодобывающими предприятиями) финансирования проектов по разработке месторождений полезных ископаемых по всему свету. Она гарантировала поставки сырья, например железной руды, в рамках долгосрочных контрактов, что обеспечивало рынки сбыта для горнодобывающих предприятий, а также кредитование расширения существующих или строительства новых шахт и рудников. Такая ситуация обоюдовыгодна. Впоследствии эта модель была одобрена и освоена корейскими производственниками. В Японии Сого Сёся (Sogo Shoshas — так в Японии называются универсальные торговые компании, охватывающие все отрасли экономики) начиная с 1970 гг. вкладывает деньги в добычу железной руды, меди, угля и других полезных ископаемых[10].

Корпоративная сосредоточенность находится на очень низком уровне по всем рассматриваемым в статье элементам ИКТ. Это касается как стадии добычи, так и стадии переработки. Одной из причин является доминирование китайских компаний, многие из которых гораздо меньше своих зарубежных конкурентов, работающих в горной промышленности. Отчасти эта ситуация исторически унаследована современными компаниями Китая от их горнопромышленных предшественников [27].

Несмотря на попытки китайских властей (по крайней мере в последнее десятилетие) консолидировать горнодобывающий сектор экономики, он по-прежнему остается разрозненным. В области производства РЗЭ власти Китая активно стремились к реструктуризации, что постепенно и успешно произошло. Пекин хочет минимизировать экологические проблемы, связанные с работой небольших предприятий, которые, кстати, функционируют в «серой» зоне, не имея всех надлежащих разрешительных документов [28–30]. Вдобавок есть еще и отличающиеся интересы региональных, периферийных и центральных властей. Стратегическая важность РЗЭ, в частности, побудила Пекин ужесточить контроль над подобными горными предприятиями.

Вертикальная интеграция цепочек производства элементов ИКТ также характеризуется низким уровнем. Горнодобывающие предприятия продают получаемый концентрат плавильным и аффинажным заводам, где рассматриваемые элементы извлекают как сопутствующий продукт. Еще один прорыв в «цепочке ценности» происходит, когда узкоспециализированные компании выполняют аффинаж уже чистого по общим стандартам, установленным для основных металлов, продукта до уровня 9N+, чтобы удовлетворить жесткие требования производителей полупроводниковых пластин, компьютерных чипов и т. д. Перерабатывающие предприятия обычно ведут обработку не только основного концентрата, шлака или шлама, но и вторичных полезных ископаемых, что усложняет распутывание промышленных потоков.

Есть примеры и совместного владения компаний Китая и других стан (работающих как внутри, так и за пределами Китая) горнодобывающими и перерабатывающими производствами. Однако чаще всего права собственности разделены. Одним из партнеров такого совместного предприятия является компания, зарегистрированная в США. Поэтому некоторая информация о ней доступна из ее отчетов Комиссии по ценным бумагам и биржам США (SEC). В будущем возможны риски, связанные с растущими коммерческими противоречиями между Китаем и США. В случае ограничения экспорта элементов ИКТ из Китая расширятся возможности для новых компаний, функционирующих за пределами этой страны.

### Выводы

Развитие цифровой экономики, в том числе электронной коммерции и Интернета вещей, требует все больше и больше элементов для обеспечения взаимосвязанной работы всех компьютеров. В основном элементы ИКТ будут востребованы в очень небольших

[10] Компания Toyota входит в число нескольких автомобильных компаний, осуществляющих прямое финансирование литийдобывающих предприятий при посредничестве австралийского производителя лития — компании Orocobre. Кроме того Toyota инвестирует аргентинские проекты по производству лития совместно с властью и австралийской компанией, в которой Toyota является монопольным сбытовиком лития.

объемах, несмотря на скорость цифровой трансформации. Для обеспечения работы инфраструктуры, окружающей электронное ядро в виде компьютеров и смартфонов, в частности электромобилей, производства и хранения возобновляемых источников энергии, потребуется намного большее число элементов ИКТ. Из исследованных в этой статье элементов ИКТ (галлий, германий, индий, РЗЭ, селен, тантал и теллур) только редкие земли производят в объеме нескольких тысяч тонн ежегодно, и лишь некоторые элементы необходимы непосредственно для ИКТ.

Спрос на элементы ИКТ, несомненно, будет расти, но прогнозы на будущее делать сложно вследствие высокой неопределенности будущего в связи с технологическими сдвигами, замещением, рыночными преференциями и ростом мировой экономики. В любом случае сравнительно небольшое увеличение спроса можно удовлетворить даже в условиях ограниченности инвестиций и временны́х рамок.

Из рассмотренных в статье элементов ИКТ только РЗЭ и тантал являются первичным продуктом горной добычи. Остальные элементы — сопутствующие продукты плавления и аффинажа (галлий, германий, индий, селен и теллур). Это означает, что теоретически существуют громадные запасы большинства таких элементов, из которых только часть используют для извлечения мизерного количества сопутствующего продукта. Технологии извлечения металлов ИКТ не оптимизируют, так как в экономическом и техническом фокусе находится производство основного продукта. В результате большинство элементов ИКТ оказывается в отвальных сбросах или аффинажных шлаках. Следовательно, имеются большие запасы элементов, доступные для извлечения, без необходимости ведения горных работ.

Выплавку металлов и аффинаж ведут в основном в развитых странах. Концентраты производят в странах, имеющих как высокий, так и средний или низкий доход. Концентрат и сырую руду в основном экспортируют из развивающихся стран, богатых полезными ископаемыми, в страны с высокими доходами, где их подвергают обработке плавлением или аффинажу, т. е. реальное производство элементов ИКТ ведут в развитых странах. Производителям из развивающихся стран даже не всегда платят за металлы ИКТ, особенно, если их содержание в концентрате низко или неизвестно. Производство олова/тантала в африканских странах оказывает прямой эффект на экономику нескольких развивающихся стран.

Сама по себе цифровая экономика не создает каких-то больших возможностей экономического роста ни для развивающихся, ни для развитых стран, обладающих большими запасами полезных ископаемых, за исключением, возможно, малого числа узкоспециализированных горнодобывающих и перерабатывающих предприятий. Странам, ищущим пользу и прибыль из любой возникающей возможности, следует тщательно отслеживать инфраструктуру, окружающую компьютеры и смартфоны, — аккумуляторные батареи, электромобили, ветряные фермы, роботы и т. д.

Традиционные транснациональные горнодобывающие компании уже не имеют такого, как раньше, жесткого контроля над производством элементов ИКТ, например из железной руды и бокситов. Окончательную доводку и очистку элементов ИКТ, вплоть до их исключительной чистоты (согласно требованиям производителей компьютерных чипов и иных электронных компонентов), осуществляют относительно небольшие, очень узкоспециализированные и зачастую частные компании. Небольшие объемы производств и структура собственности делают рынок полностью непрозрачным. Стратегическая значимость некоторых элементов для военной промышленности накладывает еще один слой секретности. Трудно отследить, кто и что производит, и кто собственник производства. Значительная доля рынка элементов ИКТ принадлежит китайским производителям. Эти компании, в основном частные, иногда объединяются с местными муниципальными и региональными властями, а это — еще один барьер на пути получения информации.

Некоторые из числа транснациональных компаний в Японии, Европе и Северной Америке являются ведущими во всем секторе: Umicore (Бельгия), Teck (Канада), Indium Corp. (США), Mitsubishi (Япония), Dowa (Япония). Есть еще производители из России, немного из Германии и северных стран. Африканские страны могли бы попытаться изменить это соотношение сил в производстве некоторых элементов ИКТ, используя потенциальную конкуренцию между Евросоюзом/США и Китаем с целью улучшения своего собственного положения на рынке. С другой стороны, важно не переборщить с наращиванием мощностей, так как может возникнуть избыток снабжения, в то время как общие объемы производства очень малы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. The internet of things: Mapping the value beyond the hype // McKinsey Global Institute. 2015.
2. Rohstoffe für Zukunftstechnologien // Deutsche Rohstoffagentur DERA. Rohstoff informationen. 2016. No. 28.
3. Digital Economy Report 2019. Value creation and capture: Implications for developing countries // UNCTAD. 2020.
4. **Mongardini J., Radzikowski A.** Global smartphones, sales may have peaked: What next? // IMF Working Paper. 2020. No. 20/70.
5. Digital globalization: The new era of global flows // McKinsey Global Institute. 2016.
6. Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU – A foresight study // European Commission JRC (Joint Research Centre). 2020. — European Union, 2020. — 100 p.
7. Critical raw materials resilience: Charting a path towards greater security and sustainability // European Commission. 2020. COM (2020) 474 final.
8. Glöm 5G – det stora skiftet är 6G // Ny Teknik. 2020. No. 43, 22 october. (in Swedish).

9. **La Porta D., Hund K., McCormick M., Ningthoujam N.** et al. The growing role of minerals and metals for a low carbon future // World Bank Group. 2017.
10. **Hund K., La Porta D., Fabregas T. P., Laing T.** et al. Minerals for climate action: The mineral intensity of the clean energy transition. — Washington : World Bank Group, 2020. — 110 p.
11. Commodities at a glance. Special issue on strategic battery raw materials // UNCTAD. 2020. No. 13.
12. Digital economy growth and mineral resources: implications for developing countries // UNCTAD Technical Notes on ICT for Development. 2020. No. 16. — URL: https://unctad.org/system/files/official-document/tn_unctad_ict4d16_en.pdf
13. **Achzet B., Reller A., Zepf V., Rennie C.** et al. Materials critical to the energy industry. An introduction. — Germany : University of Augsburg, 2012. — 94 p.
14. **Ku A.** Anticipating critical materials implications form the Internet of Things (IOT): Potential stress on future supply chains from emerging data storage technologies // Sustainable Materials and Technologies. 2018. Vol. 15. P. 27–32.
15. Mineral Commodities Summaries various elements and years // USGS, United States Geological Survey. — URL: https://www.usgs.gov/centers/nmic/moniral-industry-surveus
16. World Mineral Production, various years // BGS, British Geological Survey.
17. **Bakas I., Herczeg M., Blikra Vea E., Fråne A.** et al. Critical metals in discarded electronics – Mapping recycling potentials from selected waste electronics in the Nordic region. — Copenhagen : Nordisk Ministerrad, 2016. — 56 p.
18. **Dedryver L.** La consommation de métaux du numérique: un secteur loin d'être dématérialisé, Document de travail. — France Stratégie No 2020-05 juin (in French). 2020.
19. RMG Consulting. — URL : www.rmgconsulting.org
20. Raw Materials Data, production and ownership database, Stockholm various years. Raw Materials Data discontinued in 2014.
21. **Naumov A. V.** Selenium and tellurium: State of the markets, the crisis and its consequences // Metallurgist. 2010. No. 4. P. 19–21.
22. **Malmodin J., Bergmark P., Matinfar S.** A high-level estimate of the material footprints of the ICT and the E&M sector // International Conference on Information and Communication Technology for Sustainability. 2018. Vol 52. P. 168–186.
23. **Enghag P.** Encyclopedia of the elements — Technical data, history, processing, applications. — Germany: Wiley-VCH, 2004. — 1309 p.
24. **Trump D. J.** Executive Order on addressing the threat to the domestic supply chain from reliance on critical minerals from foreign adversaries. 2020.
25. **Reichl C., Shatz M.** World Mining Data 2020 // Federal Ministry Agriculture, Regions and Tourism, Republic of Austria. 2020.
26. **Lokanc M., Eggert R., Redlinger M.** The availability of indium: the present, medium term and long term // National Renewable Energy Laboratory (NREL). 2015.
27. **Golas P. J.** Science and civilisation in China. Vol. 5. P. XIII. Mining. — N. Y. : Cambridge University Press, 1999. — 538 p.
28. **Shen Y., Moomy R., Eggert R. G.** China's public policies toward rare earths, 1975-2018 // Mineral Economics. 2020. Vol. 33. P. 127–152.
29. **Rao Z.** Consolidating policies on Chinese rare earth resources // Mineral Economics. 2016. Vol. 29. P. 23–28.
30. Extractive industries – the management of resources as a driver of sustainable development / ed. Addison T., Roe A. — USA : Oxford University Press, 2018. — 733 p.


ЦМ


**Е. П. Караваев**

**Промышленные инвестиционные проекты: теория и практика инжиниринга**

На основе обобщения современного отечественного и зарубежного опыта представлен практически весь спектр инжиниринговых услуг на основных этапах разработки промышленных инвестиционных проектов, сформулированы принципы создания системы управления проектом (сопровождения проекта), рассмотрены функции наиболее активных участников разработки и реализации инвестиционного проекта — заказчика, генерального консультанта, проектных, инжиниринговых фирм и др. Освещены технические и организационные процедуры подготовки и проведения тендерных торгов.Рассмотрены алгоритмы и модели обоснования, оптимизации и выбора проектных решений с использованием САПР. Представленные концептуальные положения и методические приемы технико-экономического исследования проекта, включая оценку финансовой состоятельности проекта, эффективности инвестиций, рисков. Предназначается для производственных и коммерческих структур, осуществляющих реальные инвестиции в промышленные проекты, специалистов проектных, научно-исследовательских и промышленных предприятий. Может быть полезна преподавателям и студентам высших учебных заведений.

Издание второе, исправленное.

По вопросам приобретения книги обращайтесь:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 6, стр. 2.
(НИТУ «МИСиС», А-корпус), 6-й этаж, офис 624.
Эл. почта: books@rudmet.ru
Тел: (495) 955-01-75

«Руда и Металлы»
Издательский дом

Реклама

# Управление процессами дробления и грохочения с использованием визиометрического анализа руды

УДК [622.73+622.74]:65.011.56

***В. В. Морозов***, *профессор кафедры органической и неорганической химии*[1], *докт. техн. наук, эл. почта: dchmggu@mail.ru*
***Хурэлчулуун Ишгэн***, *ведущий специалист по автоматизированным системам управления технологическим процессом технического отдела*[2], *канд. техн. наук, эл. почта: эл. почта: khurelchulun@erdenetmc.mn*
***Дэлгэрбат Лодой***, *советник*[2], *докт. техн. наук, эл. почта: delgerbat@erdenetmc.mn*

[1]*НИТУ «МИСиС», Москва, Россия.*
[2]*Предприятие «Эрдэнэт», г. Эрдэнэт, Монголия.*

*Разработанная методика визиометрического анализа гранулометрического состава дробленой руды использует процедуры гистограммной обработки изображений, пороговой бинаризации полутоновых участков, пространственной фильтрации изображений, выделения контуров, визуализации результатов сегментации и расчета гистограмм распределения крупности с применением гамма-функции. Методика позволяет с достаточной точностью определить массовую долю заданных классов крупности в дробленой руде. Определены связи основных выходных параметров процесса — выхода готового класса крупности и эффективности грохочения от основных входных параметров: производительности дробилки, ширины разгрузочной щели и затрат энергии на дробление. Полученные зависимости описаны многопараметрическими регрессионными уравнениями второго порядка, которые были использованы для установления коэффициентов пропорциональности между отклонениями управляющего сигнала (ширины разгрузочной щели и производительности) и измеряемых параметров (выхода надрешетного продукта, эффективности грохочения, затрат энергии). Разработанная система оперативного управления процессами дробления и грохочения включает установленные на конвейерах весы и визиометрические анализаторы крупности руды, датчик потребляемой мощности привода дробилки, блок управления, регуляторы ширины разгрузочной щели, а также расхода руды. Для оптимизационного управления процессами дробления и грохочения использованы: критерии «эффективность грохочения по классу –12+10 мм» и «выход продуктивного класса +2–10 мм в дробленой руде». Для автоматизированного управления применен метод нечеткой логики, определяющий направление и размер изменения управляемого параметра в зависимости от изменения значений измеряемых параметров процесса дробления. Результаты промышленных испытаний показали, что разработанный способ оптимизации позволяет получить дробленый продукт заданной крупности (95 % класса –12 мм), увеличить производительность передела на 5,7 % и снизить общий расход энергии на операцию рудоподготовки на 2,8 %.*

***Ключевые слова:*** *дробление, грохочение, руда, визиометрический анализатор, гранулометрическая характеристика, эффективность грохочения, автоматизированное управление, производительность.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.01*

## Введение

Оптимизация и управление процессами дробления и грохочения являются важными направлениями совершенствования обогащения медно-молибденовых руд, определяющими во многом его эффективность [1, 2]. Существенным условием для разработки систем автоматизированного управления процессами дробления и грохочения является оперативный анализ гранулометрического состава руды. Одним из перспективных методов измерения характеристик гранулометрического состава руды в процессах дробления и грохочения является визиометрический анализ, являющийся приложением способа «Технического зрения» [3, 4]. Он обладает серьезными преимуществами, заключающимися в высокой оперативности анализа и малой стоимости применяемого оборудования, позволяет обеспечить решение задачи автоматизированного управления процессами рудоподготовки с минимальными эксплуатационными затратами [5–7]. Для решения задачи разработки современной системы управления процессом рудоподготовки на обогатительной фабрике КОО «Предприятие «Эрдэнэт» был установлен и испытан визиометрический анализатор «Граникс», который обеспечивал получение качественных изображений дробленой руды на конвейере и их оцифровку [8]. Полученные цифровые базы данных передавались от анализатора в процессор, где проводилось распознавание и расчет характеристик гранулометрического состава анализируемого продукта по алгоритму и программе, разработанных в Уральском федеральном университете [9]. Обработанная информация — данные о выходе двух расчетных классов крупности — передавалась оператору дробильно-транспортного отделения, где ее использовали для анализа оценки работы

©Морозов В. В., Хурэлчулуун Ишгэн, Дэлгэрбат Лодой, 2021

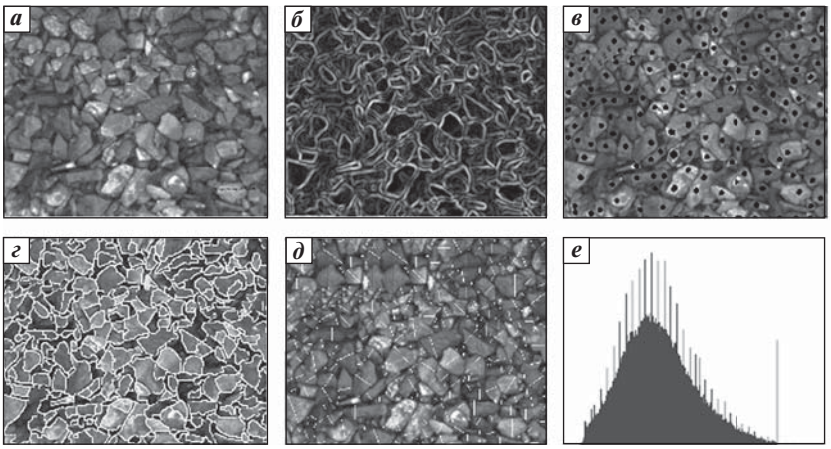



**Рис. 1.** Обработка и анализ изображений дробленой руды:
*а* — исходное изображение; *б* — результат применения оператора Собеля; *в* — маркеры, наложенные на исходное изображение; *г* — результат маркерного водораздела; *д* — определение линейных размеров кусков; *е* — гистограмма распределения кусков по крупности

дробильного оборудования и грохотов. Однако недостаточная эффективность алгоритма распознавания и неполные знания о закономерностях формирования гранулометрических характеристик руды в производственном процессе не позволили эффективно применить эту технологию. Дальнейшим этапом, реализованным в настоящей работе, была разработка методики получения непрерывных гранулометрических характеристик руды на основе анализа изображений и применение результатов оперативного анализа крупности для автоматизированного управления циклом мелкого дробления и грохочения.

### Разработка методики визиометрического анализа гранулометрического состава дробленой руды

Разрабатываемая методика получения непрерывных гранулометрических характеристик руды была реализована в программном обеспечении анализатора «Граникс». Использовали усовершенствованный алгоритм математической обработки изображений, промежуточные результаты которого в виде трансформированных изображений руды отображены на **рис. 1**. В алгоритме использовали процедуры гистограммной обработки изображений, пороговой бинаризации полутоновых участков, пространственной фильтрации изображений, выделения контуров, визуализации результатов сегментации и расчета гистограмм распределения крупности [10, 11].

Для выделения границ на изображении и нахождения направления перепадов яркости (направление градиента) применяли оператор Собеля [10]. При обработке изображений для нахождения значения перепада яркости (см. рис. 1, *б*), использовалась плавающая матрица размером 3×3. Для улучшения изображения применены фильтры выравнивания гистограммы и сглаживания путем двумерной свертки с ядром Гаусса, чем достигалось размывание мелких деталей и снижение шума [10]. После вычисления значений градиента яркости применяли сегментацию элементов изображений с помощью метода маркерного водораздела (см. рис. 1, *в*) [12]. Наилучшие результаты получены при использовании комбинированной обработки изображений с использованием данных маркерного водораздела и значений карты градиента. В результате анализа изображений весьма точно фиксировали месторасположение сегментированных объектов — кусков руды (см. рис. 1, *в*) и определяли их границы (см. рис. 1, *г*). На основании изображения структурированной поверхности выполнялась автоматическая оценка размеров выделенных кусков руды (см. рис. 1, *д*), определялось их распределение по размеру и строилась гистограмма распределения (см. рис. 1, *е*).

При одновременном контроле трех продуктов операции грохочения с использованием преобразования гамма-функцией и балансовых расчетов по отдельным классам крупности получали уточненные гранулометрические кривые для питания и продуктов операции грохочения (**рис. 2**).

Результаты моделирования корректировались с использованием свойства переопределенности системы и позволяли определить с высокой точностью непрерывные гранулометрические характеристики исходной руды, готового класса крупности и циркулирующего (надрешетного) продукта. При ограничении числа точек визиометрического контроля крупности руды до двух математическая модель позволяла с достаточной точностью определить характеристики неконтролируемого продукта и балансы распределения

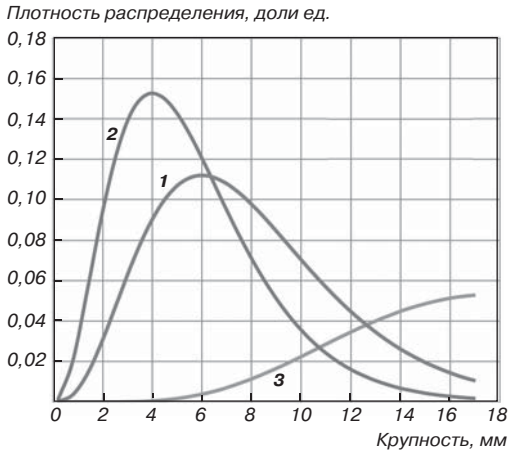



**Рис. 2.** Дифференциальные кривые распределения продуктов грохочения по классам крупности (описание гамма-функцией): *1* — исходное питание; *2* — подрешетный продукт; *3* — надрешетный продукт

отдельных классов в продуктах схемы. Одновременно применение непрерывной гамма-функции позволяло с достаточной точностью оценить выход мелких классов крупности дробленой руды (–6+2 мм), прямое визиометрическое определение которых было затруднительным.

Результаты визиометрического анализа регулярно проверяли по данным гранулометрического анализа (механического рассева) проб руды, проводимого в отделе технического контроля. При отклонениях данных визиометрического и механического анализа проводили проверку методики и условий получения изображений руды и при необходимости вносили необходимые корректировки.

### Исследование закономерностей формирования гранулометрического состава руды в процессе дробления

Основной экспериментальной задачей исследований было определение связи основных выходных параметров процесса (выхода готового класса крупности и эффективности грохочения) от входных (производительности дробилки, ширины разгрузочной щели) [9]. Одновременно ставили задачу определения целесообразности использования в качестве дополнительного параметра затрат энергии на дробление [13].

Анализ зависимостей выхода надрешетного продукта от производительности дробилки КМД-3000Т (**рис. 3**) показал, что увеличение производительности в интервале 425–480 т/ч ведет к росту выхода надрешетного продукта по нелинейной зависимости, свидетельствующей об ухудшении эффективности грохочения. При повышении производительности эффективность грохочения снижается и выход «плюсового» класса растет.

Зависимость потребляемой мощности привода (см. рис. 3, *б*) от производительности дробилки КМД-3000Т2-ДП имеет форму, приближающуюся к линейной при производительности более 440 т/ч. При меньших значениях она отклоняется от линейной, что обусловлено увеличением доли механических потерь энергии в дробилке. Зависимость удельного расхода энергии на дробление в пересчете на готовый класс от производительности также имеет вид нелинейной функции и характеризуется увеличением затрат при повышении производительности свыше 460 т/ч.

Ширина разгрузочной щели оказывает существенно меньшее влияние на эффективность грохочения по классу –12 мм. Увеличение этого параметра приводит к снижению эффективности грохочения лишь на 5 % (**рис. 4**, *а*).

Полученная форма зависимости эффективности грохочения от ширины разгрузочной щели объясняется тем, что, с одной стороны, увеличение указанного параметра уменьшает долю минусового класса и облегчает его разгрузку, а с другой стороны, растет высота слоя плюсового класса и увеличивается время достижения минусовым классом просеивающей поверхности. Схожая связь эффективности грохочения и производительности наблюдается и в других исследованиях [14, 15].

Зависимость эффективности грохочения от производительности имеет вполне ожидаемую форму и характеризуется снижением выходного параметра с увеличением производительности. Следует отметить непропорциональное снижение эффективности грохочения при увеличении производительности более 460 т/ч (см. рис. 4, *б*).

Полученные зависимости были описаны многопараметрическими регрессионными уравнениями второго порядка, которые в дальнейшем были использованы для установления коэффициентов пропорциональности между отклонениями управляющего сигнала (ширины разгрузочной щели и производительности) и измеряемых параметров (выхода надрешетного продукта и эффективности грохочения) процессов дробления.

Для этого использовали регрессионные уравнения с двумя входными величинами, например производительностью и шириной разгрузочной щели дробилки.

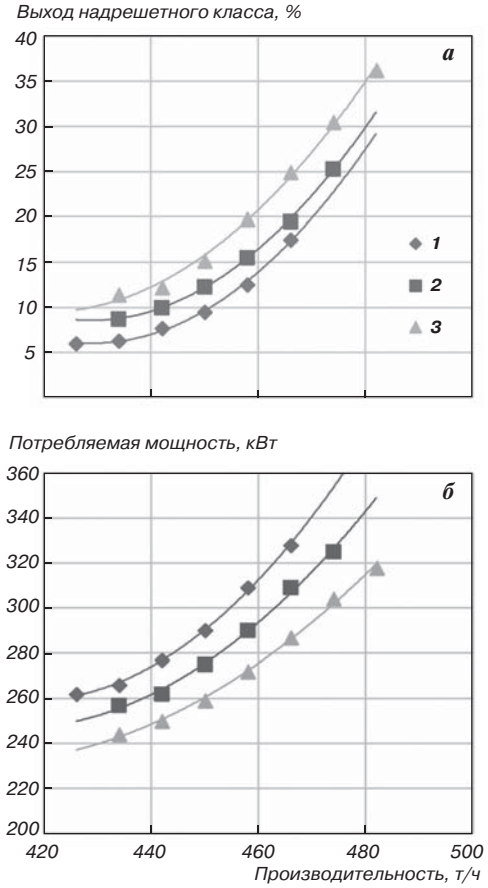



**Рис. 3.** Зависимость выхода надрешетного класса (*а*) и потребляемой мощности привода (*б*) от производительности дробилки КМД-3000Т2-ДП в замкнутом цикле с грохотом ГПКТ 72У с ячейками 12,5×32 мм:
*а* — по общему массиву данных; *б* — при разной ширине разгрузочной щели, мм:
*1* — 8,5; *2* — 9,1; *3* — 10

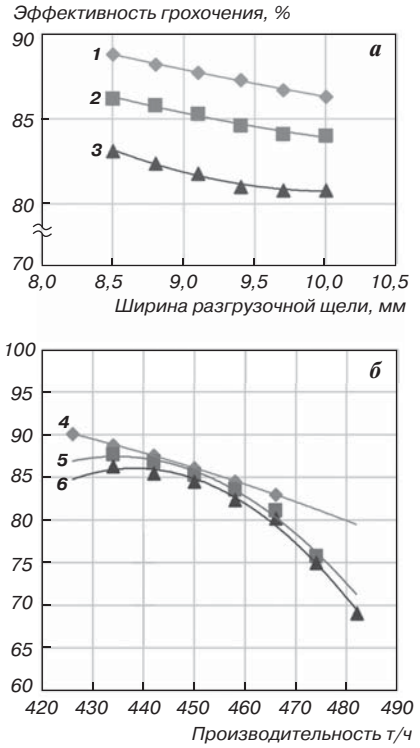



**Рис. 4.** Влияние ширины разгрузочной щели (*а*) и производительности дробилки КМД-3000Т2-ДП (*б*) на эффективность грохочения по классу –12 мм при производительности, т/ч: *1* — 435; *2* — 450; *3* — 465;
при ширине разгрузочной щели, мм: *4* — 8,5; *5* — 9,1; *6* — 10

При построении регрессионных уравнений использовали классический математический аппарат. Для узкого интервала варьирования входных и выходных параметров (рабочий режим) принималась аддитивность результирующей функции относительно входных параметров, что позволило использовать двухпараметрическое уравнение первого порядка.

Так, полученная математическая связь эффективности грохочения по классу –12 мм ($Y$) с производительностью ($X_1$) и размером разгрузочной щели ($X_2$) для рабочего интервала значений параметров описывается регрессионным уравнением

$$Y = 204{,}13 - 0{,}242X_1 - 1{,}671X_2. \quad (1)$$

Соответствующее дифференциальное уравнение имеет вид:

$$dY/d\tau = -0{,}242dX_1/d\tau - 1{,}671dX_2/d\tau. \quad (2)$$

Преобразованное интегрированием для фиксированного отрезка $\Delta\tau$ времени уравнение (2) приобретает вид:

$$\Delta Y = -0{,}242\Delta X_1 - 1{,}671\Delta X_2. \quad (3)$$

Это уравнение определяет соотношение между уровнями варьирования управляющих сигналов (производительности и размера разгрузочной щели) для достижения заданного изменения выходного параметра (эффективности грохочения).

Аналогичные зависимости были получены для других выходных параметров, в том числе эффективности грохочения по классу –12+10 мм, а также для результирующих функций, использующих в качестве входного измеряемого параметра потребляемую электрическую мощность дробилки.

Основной задачей проведенного математического моделирования было определение требуемых изменений регулируемых параметров (производительности и ширины разгрузочной щели дробилок) для достижения эффективных режимов работы оборудования (эффективности грохочения и выхода продуктивного класса) при изменении неконтролируемых характеристик руды (дробимости и трещиноватости). Необходимо отметить, что регрессионные и параметрические зависимости, полученные для нескольких дробилок, отличаются (в том числе, для дробилок одного типоразмера). Наблюдается устойчивое изменение во времени (тренд) коэффициентов регрессионных уравнений, что связано с износом брони подвижного и неподвижного конусов, а также других изменений в конструкции и состоянии дробилок. Такое явление не препятствует задаче управления процессом, поскольку регрессионные модели непрерывно обновляются по данным оперативного опробования и результатам измерений ширины разгрузочной щели дробилки. При этом «дрейф» параметров регрессионных уравнений может быть использован для диагностики текущего состояния оборудования.

### Система и алгоритм автоматизированного управления процессом дробления

Алгоритм управления процессом дробления (**рис. 5**) включает измерение параметров руды и работы дробилок, расчет оптимальной нагрузки на дробилку и ширины ее разгрузочной щели. Для оптимизационного управления процессами дробления и грохочения предложено использовать критерий «эффективность грохочения по классу –12+10 мм» [16]. Такой выбор обусловлен тем, что указанный класс крупности руды наиболее чутко реагирует на ухудшение условий процесса грохочения. В качестве параметра оптимизации дробления также предлагается использовать известный критерий «выход продуктивного класса –10+2 мм в дробленой руде» [17], являющийся комплексным, адаптированным к условиям замкнутого цикла дробление – грохочение. Он позволяет вести дробление в режиме, при котором предупреждается чрезмерный выход как крупных (+10 мм), так и мелких (–2 мм) классов продукта [9]. Расчет значений вышеперечисленных критериев осуществляется с использованием полученных непрерывных гранулометрических характеристик дробленой руды и продуктов грохочения.

При использовании алгоритма автоматизированного управления процессом дробления рассчитывают изменения производительности и ширины разгрузочной щели дробилки по выходу продуктивного класса,

циркулирующей нагрузке, расходу энергии и эффективности грохочения.

Для регулирования применен метод нечеткой логики, предполагающий моделирование логики оператора [13] и определяющий направление и размер изменения управляемого параметра в зависимости от изменения значений измеряемых параметров процесса дробления.

Принятый способ регулирования позволяет отрабатывать возмущающие воздействия как по изменению физико-механических свойств руды (крепости, трещиноватости), так и состоянию просеивающей поверхности грохота. По временному «дрейфу» показателей эффективности грохочения при средних показателях производительности и энергоемкости проводится как корректировка используемых регрессионных уравнений, так и диагностика работы дробилок и грохотов.

Принцип регулирования с использованием алгоритма пояснен в **табл. 1** и **2**, в которых представлен выбор производительности дробилки и ширины ее разгрузочной щели в зависимости от эффективности грохочения по классу –12+10 мм, потребляемой мощности дробилки, выхода продуктивного класса (–10+2 мм).

Данные о потребляемой удельной мощности и эффективности грохочения усредняются за интервал времени, предшествующий управляющему воздействию, осуществляемому с периодичностью 0,5–1,0 ч. Регулировку ширины разгрузочной щели проводят с заданной периодичностью (1 раз в 4–6 ч). Более частое изменение ширины разгрузочной щели нецелесообразно, что обусловлено значительной постоянной времени питающего бункера (12 ч). Для дробилок старых конструкций используют алгоритм, не предусматривающий уменьшение ширины разгрузочной щели.

Оценку эффективности разработанной системы провели в ходе технологических испытаний сравнением результатов работы передела рудоподготовки при управлении подачи руды с поддержанием заданной производительности и ширины разгрузочной щели. В качестве контрольного режима выступал действующий по прежней схеме управления загрузкой. Он предусматривал измерение двух характеристик крупности дробленой руды (выходы класса +12 мм и среднего размера кусков) и выбор управляющего воздействия оператором.

Результаты промышленных испытаний показали, что разработанный режим автоматизированного управления процессом дробления позволяет получить готовый дробленый продукт заданной крупности (95 % класса –12 мм) и увеличить производительность передела на 5,7 % (с 440 до 465 т/ч, **табл. 3**).

Критерием оценки эффективности работы системы был выбран расход энергии на рудоподготовку. Наибольший вклад в него связан с затратами электроэнергии в операции измельчения руды на шаровых

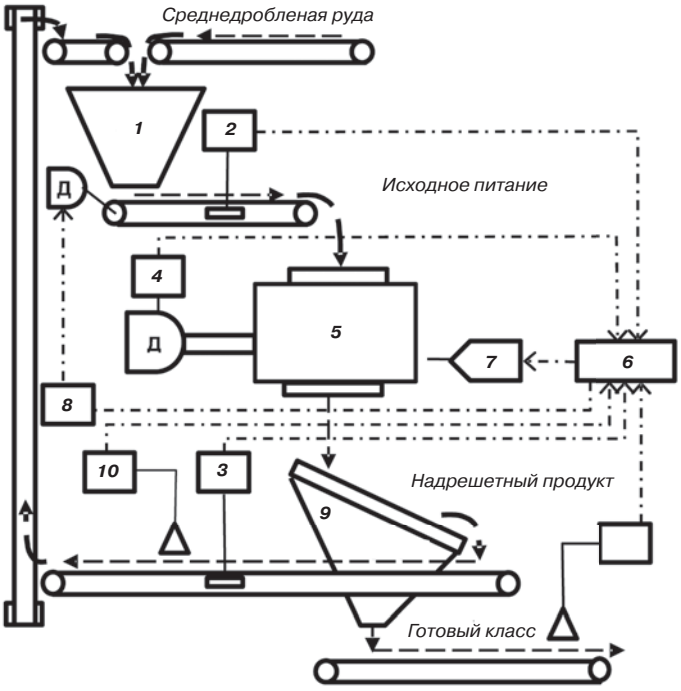



**Рис. 5.** Система управления технологическими процессами дробления и грохочения на основе оперативного визиометрического анализа гранулометрического состава продуктов и расхода энергии:
*1* — бункер; *2*, *3* — конвейерные весы; *4* — датчик электрической мощности дробилки; *5* — дробилка; *6* — процессор; *7* — регулятор ширины разгрузочной щели; *8* — регулятор расхода руды; *9* — грохот; *10*, *11* — визиометрические анализаторы гранулометрического состава руды

Таблица 1
**Выбор изменения производительности дробилки (в %) на основании значений эффективности грохочения и потребляемой мощности дробилки**

| Потребляемая удельная мощность, кВт·ч/т | Эффективность грохочения по классу –12+10 мм, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | менее 60 | 60–65 | 65–70 | 70–75 | более 75 |
| Более 0,85 | –10 | –7,5 | –5 | –2,5 | 0 |
| 0,825–0,85 | –7,5 | –5 | –2,5 | 0 | +2,5 |
| 0,80–0,825 | –5 | –2,5 | 0 | +2,5 | +5 |
| 0,775–0,80 | –2,5 | 0 | +2,5 | +5 | +7,5 |
| Менее 0,775 | 0 | +2,5 | +5 | +7,5 | +10 |

Таблица 2
**Выбор изменения ширины разгрузочной щели дробилки (мм) на основании значений выхода продуктивного класса и выхода надрешетного продукта**

| Выход надрешетного продукта, % | Выход продуктивного класса –12+2 мм, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | менее 75 | 75–77,5 | 77,5–80,0 | 80,0–82,5 | более 82,5 |
| Более 31,0 | –0,4 | –0,3 | –0,2 | –0,1 | 0 |
| 28,0–31,0 | –0,3 | –0,2 | –0,1 | 0 | +0,1 |
| 25,0–28,0 | –0,2 | –0,1 | 0 | +0,1 | +0,2 |
| 22,0–25,0 | –0,1 | 0 | +0,1 | +0,2 | +0,3 |
| Менее 22,0 | 0 | +0,1 | +0,2 | +0,3 | +0,4 |

Таблица 3
**Основные показатели процесса рудоподготовки при испытаниях системы автоматизированного управления дробилками мелкого дробления**

| Режим дробления | Производительность дробилки, т/ч | Удельный расход энергии на дробление, измельчение и классификацию, кВт·ч/т | Содержание класса –12 мм в дробленой руде, % | Содержание класса –74 мкм в измельченной руде,% |
|---|---|---|---|---|
| С регулированием производительности по выходу класса +12 мм и среднему размеру кусков (базовый режим) | 440 | 4,99 | 95,5 | 64,5 |
| Варьирование производительности и ширины разгрузочной щели дробилки по характеристикам гранулометрического состава руды | 465 | 4,87 | 95,6 | 64,6 |

мельницах МШЦ. Эффективность работы этих аппаратов существенно зависит от крупности и однородности исходного питания, поэтому их стабильное поддержание приобретает приоритетное значение [1]. Результаты испытаний (см. табл. 3) показали возможность сокращения суммарного расхода энергии на операции рудоподготовки с 4,99 до 4,87 кВт·ч/т.

Анализ полученных результатов испытаний показал, что разработанная система автоматизированного управления замкнутым циклом дробление – грохочение позволяет увеличить производительность и снизить расход энергии на операцию рудоподготовки. По данным оценки, экономический эффект за счет увеличения производительности на 5,7 % при снижении расхода энергии на 2,8 % составил 160,3 тыс. долл. США. Полученные результаты послужили основанием для проведения модернизации автоматизированной системы управления технологическим процессом отделения дробления на основе данных непрерывного визиометрического анализа гранулометрических характеристик руды.

## Выводы

Разработана методика получения непрерывных гранулометрических характеристик руды, использующая усовершенствованный алгоритм математической обработки изображений. Определены связи основных выходных параметров процесса — выхода готового класса крупности и эффективности грохочения от основных входных параметров: производительности дробилки, ширины разгрузочной щели. Установлена целесообразность использования в качестве дополнительного параметра затрат энергии на дробление. Разработаны система и алгоритм автоматизированного управления процессом дробления, включающий расчет изменений производительности и ширины разгрузочной щели дробилки по выходу продуктивного класса, циркулирующей нагрузке, расходу энергии и эффективности грохочения. В результате промышленных испытаний показано, что разработанная система автоматизированного управления позволяет увеличить производительность на 5,7 % и снизить расход энергии на операцию рудоподготовки на 2,8 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Газалеева Г. И., Цыпин Е. Ф., Червяков С. А.** Рудоподготовка. Дробление, грохочение, обогащение. — Екатеринбург : ОАО «Уралмеханобр», 2014. — 912 с.
2. **Вайсберг Л. А., Демидов И. В., Иванов К. С.** Механика сыпучих сред при вибрационных воздействиях: методы описания и математического моделирования // Обогащение руд. 2015. № 4. С. 21–31.
3. **Sbárbaro D., Villar R.** Advanced control and supervision of mineral processing plants. — London : Springer-Verlag London Limited, 2010. — 332 p.
4. **Guyot O., Monredon T., LaRosa D., Broussaud A.** Visiorock, an integrated vision technology for advanced control of comminution circuits // Minerals Engineering. 2012. Vol. 17. P. 1227–1235.
5. **Jayson T., Carl D., Gianni B.** A machine vision approach to on-line estimation of run-of-mine ore composition on conveyor belts // Minerals Engineering. 2011. Vol. 20. P. 1129–1144.
6. **Korniienko V. I., Matsiuk S. M., Udovyk I. M.** Adaptive optimal control system of ore large crushing process // Radio Electronics, Computer Science, Control. 2018. No. 1. P. 159–165.
7. **Maiti Abhik, Chakravarty Debashish, Biswas Kousik, Halder Arpan.** Development of a mass model in estimating weight-wise particle size distribution using digital image processing // International Journal of Mining Science and Technology. 2017. Vol. 27. P. 435–443.
8. **Круглов В. Н., Лисиенко В. Г.** Анализ промышленных испытаний бесконтактной гранулометрической компьютерной системы «Индикатор крупности» // Международный журнал экспериментального образования. 2010. № 1. С. 90–94.
9. **Хурлчулуун Ишген, Морозов В. В.** Исследование и оптимизация замкнутого цикла дробления медно-молибденовой руды // Горные науки и технологии. 2018. № 4. С. 18–24.
10. **Favorskaya M. N., Jain L. C.** Computer vision in advanced control systems-5: advanced decisions in technical and medical applications. — Springer, 2020. — 329 p.
11. **Лукьяница А. А., Шишкин А. Г.** Цифровая обработка видеоизображений. — М. : «Ай-Эс-Эс Пресс», 2009. — 518 с.
12. **Самойлова Т. А., Струнин И. М.** Сегментация изображений методом маркерного водораздела // Системы компьютерной математики и их приложения. 2019. № 1. С. 250–255.
13. **Морозов В. В., Улитенко К. Я., Ганбаатар З., Дэлгэрбат Л.** Разработка и применение автоматизированных систем управления процессами обогащения полезных ископаемых. — М. : ИД «Руда и Металлы», 2013. — 512 с.

14. **Пелевин А. Е.** Сепарационная характеристика грохота // Обогащение руд. 2011. № 2. С. 45–48.
15. **Zhang Z., Yang J., Dou D.** A surface probability model for estimation of size distribution on a conveyor belt // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2014. Vol. 50, Iss. 2. P. 591–605.
16. **Морозов В. В., Рапшис В. В., Дэлгэрбат Л, Хурэлчулуун Ишгэн.** Развитие методик визиометрического анализа руды на ГОКе Эрдэнэт // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 12. С. 279–292.
17. **Суэтина Т. А., Кочетков А. В., Толмачев А. Г., Ли Чжой, Пэн Линь.** Особенности автоматического управления дробилками первичного дробления // Интернет-журнал «Науковедение». 2015. Т. 7, № 5. С. 2–11. ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 17–23*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.01*

**CONTROL OVER CRUSHING AND SCREENING WITH THE HELP OF VISIOMETRIC ANALYSIS OF ORE**

**Information about authors**
V. V. Morozov, Professor at the Department of Organic and Inorganic Chemistry[1], Doctor of Technical Sciences, e-mail: dchmggu@mail.ru
Khurelchuluun Ishgen, Lead Specialist in Automatic Process Control Systems at the Engineering Department[2], Candidate of Technical Sciences, e-mail: khurelchulun@erdenetmc.mn
Delgerbat Lodoy, Adviser[2], Doctor of Technical Sciences, e-mail: delgerbat@erdenetmc.mn

[1]National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia.
[2]Erdenet Mining Corporation, Erdenet, Mongolia.

**Abstract**
The developed method of visiometric analysis of particle size distribution of crushed ore uses the procedures of histogram image processing, thresholding of halftone areas, spatial image filtering, contour extraction, visualization of segmentation results, and calculation of particle size distribution histograms using the gamma function. This method allows to determine quite accurately the mass fraction of the specified sizes in crushed ore. Relationships were determined between the main output parameters of the process — i.e. the output of the final product and the screening efficiency — and the main input parameters, such as the crusher capacity, the open side setting, and the energy consumed for crushing. The obtained dependences are described by second-order multiparametric regression equations, which were used to establish the coefficients of proportionality between the deviations of the control signal (the open side setting and the throughput) and the deviations of the measured parameters (the output of the oversize product, screening efficiency, energy consumption). The developed system to control crushing and screening processes comprises scales and visiometric ore size analyzers installed on the conveyors, a meter that measures the power draw of the crusher motor, a control unit, an open side setting regulator and an ore flow regulator. The following criteria were used for optimized control of the crushing and screening processes: the screening efficiency for the –12+10 mm product and the yield of +2–10 mm size in the crushed ore. A fuzzy logic technique was used for automatic control. This technique determines the direction and the change of the controlled parameter as a function of the changing values of the measured process parameters. The results of industrial tests show that the developed optimization technique allows to obtain a crushed product of a given size (95% of the –12 mm product), increase the throughput by 5.7% and reduce the total energy consumed by the ore conditioning circuit by 2.8%.

**Key words:** crushing, screening, ore, visiometric analyzer, size distribution, screening efficiency, automatic control, throughput.

**References**
1. Gazaleeva G. I., Tsypin E. F., Chervyakov S. A. Ore conditioning. Crushing, screening, concentration. Yekaterinburg : OAO "Uralmekhanobr", 2014. 912 p.
2. Vaisberg L. A., Demidov I. V., Ivanov K. S. Mechanics of granular media under vibration action: the methods of description and mathematical modeling. *Obogashchenie Rud*. 2015. No. 4. pp. 21–31.
3. Sbárbaro D., Villar R. Advanced control and supervision of mineral processing plants. London : Springer-Verlag London Limited, 2010. 332 p.
4. Guyot O., Monredon T., LaRosa D., Broussaud A. Visiorock, an integrated vision technology for advanced control of comminution circuits. *Minerals Engineering*. 2012. Vol. 17. pp. 1227–1235.
5. Jayson T., Carl D., Gianni B. A machine vision approach to on-line estimation of run-of-mine ore composition on conveyor belts. *Minerals Engineering*. 2011. Vol. 20. pp. 1129–1144.
6. Korniienko V. I., Matsiuk S. M., Udovyk I. M. Adaptive optimal control system of ore large crushing process. *Radio Electronics, Computer Science, Control*. 2018. No. 1. pp. 159–165.
7. Maiti Abhik, Chakravarty Debashish, Biswas Kousik, Halder Arpan. Development of a mass model in estimating weight-wise particle size distribution using digital image processing. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2017. Vol. 27. pp. 435–443.
8. Kruglov V. N., Lisienko V. G. Analyzing the industrial tests conducted for the contactless grain measurement computer system *Size Indicator*. *Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimentalnogo obrazovaniya*. 2010. No. 1. pp. 90–94.
9. Khurlchuluun Ishgen, Morozov V. V. Investigation and optimization of a closed loop copper-molybdenum ore crushing circuit. *Gornye nauki i tekhnologii*. 2018. No. 4. pp. 18–24.
10. Favorskaya M. N., Jain L. C. Computer vision in advanced control systems-5: advanced decisions in technical and medical applications. Springer, 2020. 329 p.
11. Lukianitsa A. A., Shishkin A. G. Digital processing of video images. Moscow : "Ay-Es-Es Press", 2009. 518 p.
12. Samoylova T. A., Strunin I. M. Image segmentation by marker divide method. *Systemy kompyuternoy matematiki i ikh prilozheniya*. 2019. No. 1. pp. 250–255.
13. Morozov V. V., Ulitenko K. Ya., Ganbaatar Z., Delgerbat L. Development and application of mineral dressing process control systems. Moscow : "Ore and Metals" Publishing House, 2013. 512 p.
14. Pelevin A. Ye. Screen separation characteristic. *Obogashchenie Rud*. 2011. No. 2. pp. 45–48.
15. Zhang Z., Yang J., Dou D. A surface probability model for estimation of size distribution on a conveyor belt. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2014. Vol. 50, Iss. 2. pp. 591–605.
16. Morozov V. V., Rapshis V. V., Delgerbat L., Khurelchuluun Ishgen. Developing the techniques of visiometric analysis of ore at the Erdenet Mining and Processing Site. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten*. 2016. No. 12. pp. 279–292.
17. Suetina T. A., Kochetkov A. V., Tolmachev A. G., Li Joy, Peng Ling. Automatic control of primary crushers. *Naukovedenie*. 2015. Vol. 7, No. 5. pp. 2–11.

# Кинетика окисления и анодное поведение сплавов системы Pb – Zn

УДК 546.3:620.193

***Х. П. Наврузов***, *магистрант*[1]
***И. Н. Ганиев***, *профессор, академик НАНТ, заведующий лабораторией*[1], *докт. техн. наук, эл. почта: ganiev48@mail.ru*
***Х. Амонулло***, *старший преподаватель кафедры «Материаловедение, металлургические машины и оборудование»*[2], *канд. техн. наук*
***Б. Б. Эшов***, *директор*[3], *доцент, докт. техн. наук, эл. почта: ishov1967@mail.ru*

[1] *ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана», Душанбе, Республика Таджикистан.*
[2] *Таджикский технический университет им. М. С. Осими, Душанбе, Республика Таджикистан.*
[3] *ГНУ «Центр исследования инновационных технологий при Национальной академии наук Таджикистана», Душанбе, Республика Таджикистан.*

*Свинец и его сплавы широко используют в гидроэлектрометаллургии, в производстве химических источников тока, гальванотехнике, а также при электрохимических методах защиты от коррозии. Для повышения стойкости и снижения анодного потенциала электродов на основе свинца применяют различные способы, позволяющие решить новые задачи, связанные с промышленным электролизом. Свинец и его сплавы в обозримом будущем останутся основным материалом в электролизном производстве, и в настоящее время главным является создание новых анодных сплавов, что позволит оптимально подобрать анод для каждого конкретного случая.*
*С учетом условий эксплуатации сплавов свинца при высоких температурах и в агрессивных средах авторами методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов системы* Pb – Zn, *содержащих до 0,5 % (мас.) цинка. Установлено, что добавка цинка к свинцу увеличивает его стойкость к окислению в твердом состоянии. Показано, что зависимость увеличения массы образцов от продолжительности времени окисления описывается гиперболической функцией, и скорость окисления имеет порядок* $10^{-4}$ *кг·м*$^{-2}$*·с*$^{-1}$. *Потенциостатическим методом при скорости развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплавов в среде электролита* NaCl. *Выявлено, что цинк как легирующий компонент незначительно улучшает коррозионную устойчивость свинца. При этом с ростом добавки цинка в свинце основные электрохимические потенциалы (коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов смещаются в область положительных значений. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите* NaCl *скорость коррозии сплавов повышается, а величины электрохимических потенциалов уменьшаются.*

***Ключевые слова:*** *сплавы* Pb – Zn, *термогравиметрия, кинетика окисления, потенциостатический метод, коррозионно-электрохимические характеристики, среда* NaCl, *скорость коррозии.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.02*

## Введение

Чистый свинец проявляет коррозионную стойкость в растворах фосфорной, серной и плавиковой кислот. Свинец неустойчив в азотной, уксусной, лимонной и винной кислотах. Его используют для футеровки аппаратов сернокислотного производства (7 %), для защитных оболочек электрических кабелей (5 %), в производстве аккумуляторов (63 %), в военной промышленности (3 %), для изготовления различных сплавов (3 %) и др. (6 %) [1–3].

Общий запас свинца в настоящее время в 70 зарубежных странах составляет 201 млн т. В России месторождения свинца и цинка сосредоточенны на Урале, Северном Кавказе, Рудном Алтае, Енисейском Кряже, в Забайкалье, Приморье. Россия занимает четвертое место в мире по запасам свинца и пятое — по запасам цинка [4, 5]. В литературе имеются сведения о влиянии добавок щелочноземельных металлов [6], цинка [7, 8] и кадмия [9, 10] на физико-химические свойства свинца. Подробные сведения о влиянии щелочноземельных металлов на коррозионные свойства сплавов свинца в нейтральной среде обобщены в монографиях [1, 2], а в среде серной кислоты — в работе [7].

Относительно влияния добавок цинка на химические свойства свинца в литературе имеются довольно противоречивые данные. Так, согласно работе [8], в условиях анодной поляризации добавка 0,02 % цинка снижает стойкость свинца в растворе серной кислоты. Сведений о поведении сплавов системы Pb – Zn в нейтральной среде электролита NaCl авторы в литературных источниках не обнаружили. Нет также информации о влиянии цинка на высокотемпературное окисление свинца в твердом состоянии. В работе [11] сообщается об окислении свинца в жидком состоянии.

Работа выполнена в целях исследования влияния добавок цинка на кинетику окисления и анодное поведение свинца в среде электролита NaCl, а также в целях выбора оптимальной добавки легирующего компонента, повышающей эксплуатационные характеристики сплава.

### Материалы и методики эксперимента

Для исследования кинетики окисления и анодного поведения сплавов свинца с цинком сплавы получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в тиглях из оксида алюминия. При получении сплавов учитывали характер взаимодействия компонентов в системе Pb – Zn, которое характеризуется широкой областью несмешиваемости (от 0,9 до 98 % (мас.) Pb) и ограниченной взаимной растворимостью. Растворимость цинка в свинце при эвтектической температуре (318,2 °С) составляет 0,05 % (мас.) [9, 10].

С учетом этого содержание цинка в свинце составляло 0,01–0,5 % (мас.), что соответствовало доэвтектической области на диаграмме состояния Pb – Zn. Сплавы получали из свинца марки СО (ГОСТ 3778–98 [12]) и цинка марки Ц1 с содержанием цинка 99,95 % (ГОСТ 3640–94 [13]). Из полученных сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и длиной 100 мм, которые в дальнейшем использовали для изучения окисления сплавов и коррозионно-электрохимических исследований.

Для исследования кинетики окисления сплавов применяли термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании образцов [14, 15].

Электрохимические исследования свинцовых сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1.1, оснащенном программатором ПР-8 и самописцем ЛКД-4, потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод (ХСЭ), вспомогательным являлся платиновый электрод. Электролит не перемешивали, растворенные газы не удаляли.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{св.кор}$ — потенциал свободной коррозии или стационарный) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока до 2 А/м$^2$. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала –0,600 В, в результате чего происходило подкисление приэлектродного слоя поверхности образца за счет перехода в раствор электролита оксидов свинца и его реакции с раствором. Об удалении оксидного слоя с рабочей части поверхности электрода свидетельствует значение потенциала коррозии ($-E_{кор}$), что и являлось целью данной процедуры. Далее образцы помещали в катодную область для удаления оксидного слоя с поверхности электрода до потенциала –0,800 В. Затем образцы повторно поляризовали в направлении положительных значений, при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксировали потенциал начала пассивации ($E_{н.п}$). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

– $E_{ст}$ или $E_{св.кор}$ — стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии (бестоковый потенциал);

– $E_{р.п}$ — потенциал репассивации (определяли графическим способом как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точки пересечения на прямом и обратном ходах анодных кривых);

– $E_{п.о}$ — потенциал питтингообразования (потенциал пробоя);

– $E_{кор}$ — потенциал коррозии (потенциал, определяемый на основе поляризационной кривой после катодной обработки рабочей поверхности электрода);

– $i_{кор}$ — плотность тока коррозии.

Основной показатель коррозионной стойкости сплавов — скорость коррозии $K$ рассчитывали по формуле $K = i_{кор} \cdot k$, где $k$ — электрохимический эквивалент, численное значение которого для свинца составляет 1,93 г/А·ч. Ток коррозии определяли по катодной кривой, учитывая коэффициент Тафеля, который для свинца равен 0,12 В. Плотность тока коррозии определяли как отношение величины тока коррозии к площади рабочей части поверхности электрода, т. е. его торцовой части. Подробная методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов приведена в работе [16].

### Обсуждение результатов исследования

*Влияние цинка на кинетику окисления свинца в твердом состоянии*

Кинетические кривые процесса окисления сплавов системы Pb – Zn представлены на **рис. 1**. На всех кривых видно интенсивное увеличение прироста массы сплавов в зависимости от времени. Наблюдаемое ускоренное увеличение удельного прироста $\Delta m/s$ образцов из сплавов замедляется через 15–20 мин от начала окисления, что объясняется образованием оксидного слоя, препятствующего доступу кислорода к поверхности реагирования. Исследование кинетики окисления сплавов в твердом состоянии проводили при атмосферном давлении, равном 1 атм. Температурный интервал 473–573 К окисления сплавов выбран исходя из температуры плавления эвтектики свинца с цинком, которая составляет 318 °С (591 К), т. е. была охвачена область, при которой эвтектика (Pb+Zn) находится в твердом состоянии (температуры 573 К (30 °С); 523 К (250 °С) и 473 К (200 °С).

В **табл. 1** обобщены кинетические и энергетические характеристики процесса окисления сплавов системы Pb – Zn. Видно, что с ростом содержания цинка в свинце увеличивается значение кажущейся энергии активации окисления сплавов от 35,02 (для чистого свинца) до 47,12 кДж/моль (для сплава свинца с 0,5 % (мас.) цинка). При этом значение истинной (средней) скорости окисления уменьшается с $3{,}32 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ до $3{,}07 \cdot 10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ при 573 К соответственно для указанных составов сплавов.

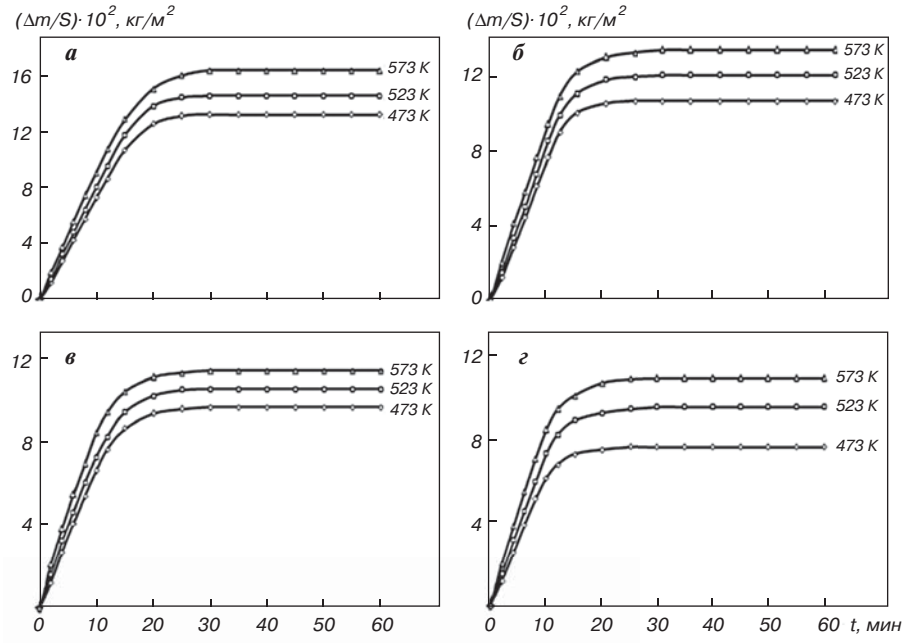



**Рис. 1.** Кинетические кривые окисления свинца (*а*); сплавов с содержанием цинка, % (мас.): *б* — 0,05; *в* — 0,1; *г* — 0,5

Таблица 1
**Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава свинца с цинком в твердом состоянии**

| Содержание цинка в свинце, % (мас.) | Температура окисления, К | Истинная (средняя) скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 473<br>523<br>573 | 2,58<br>2,85<br>3,32 | 35,02 |
| 0,01 | 473<br>523<br>573 | 2,51<br>2,78<br>3,26 | 38,56 |
| 0,05 | 473<br>523<br>573 | 2,46<br>2,72<br>3,18 | 41,98 |
| 0,1 | 473<br>523<br>573 | 2,37<br>2,66<br>3,14 | 43,00 |
| 0,5 | 473<br>523<br>573 | 2,31<br>2,55<br>3,07 | 47,12 |

Приведенные на **рис. 2** квадратичные кинетические кривые окисления сплавов системы Pb – Zn описываются общим уравнением вида $y = kt^n$, в котором $n$ = 2÷4 в зависимости от содержания цинка (**табл. 2**). Нелинейность зависимости $(\Delta m/s)^2$ от $t$ (см. рис. 2) и приведенные в табл. 2 полиномы кривых окисления сплавов свидетельствуют, что характер окисления сплавов описывается по формально-кинетическому закону-гиперболе. Кроме того, полученные математические полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов дают возможность рассчитать с их помощью прирост массы образцов из сплавов при выбранном времени окисления и температуре.

На **рис. 3** приведена зависимость lg$k$ от 1/$T$ для сплавов системы Pb – Zn в твердом состоянии; по тангенсу угла наклона прямых определяли величину кажущейся энергии активации по уравнению Аррениуса. Прямолинейный характер указанных кривых свидетельствует о непараболическом механизме окисления сплавов.

На **рис. 4** представлена зависимость прироста массы образцов из свинцовых сплавов от содержания цинка в виде изохрон окисления. Видны уменьшение прироста массы образцов от содержания цинка и рост величины кажущейся энергии окисления сплавов в твердом состоянии.

Снижение скорости окисления свинца при его легировании цинком объясняется формированием при окислении сплавов на их поверхности оксидных пленок, содержащих в основном оксиды PbO, $PbO_2$, $Pb_3O_4$ и ZnO. В работе [11] отмечено, что $Pb_3O_4$ образуется после PbO и замедляет рост окалины. Встречаются противоречивые данные, показывающие, что за медленным ростом окалины следует ее интенсивный рост. Оксид цинка, образующийся в результате окисления сплавов наряду с оксидами свинца, может совместно с ним образовать оксиды шпинельного типа PbO·ZnO и $PbO_2$·ZnO, которые способствуют уменьшению доступа кислорода к поверхности реагирования.

### Влияние цинка на коррозионно-электрохимическое поведение свинца в среде электролита NaCl

Химический состав и результаты исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов системы Pb – Zn приведены в **табл. 3** и на **рис. 5–7**. Динамика изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор}$, В) от времени представлена на рис. 5. Видно, что в первые минуты погружения образцов из сплавов в раствор электролита NaCl наблюдается резкое смещение к области положительных значений стационарного потенциала (потенциала свободной коррозии), что свидетельствует о кинетике формирования защитной

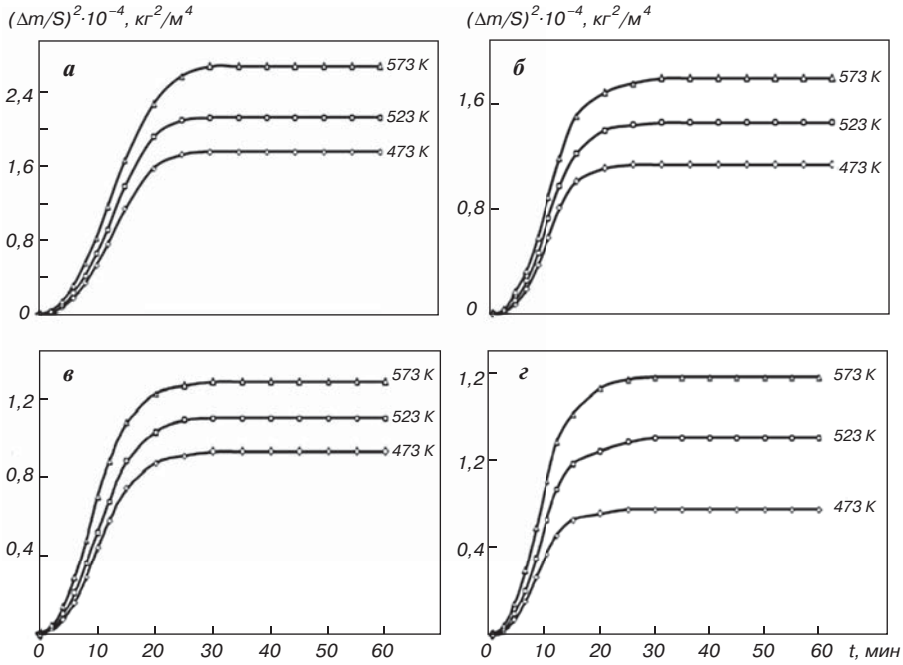



**Рис. 2.** Квадратичные кинетические кривые окисления свинца (*а*); сплавов с содержанием цинка % (мас.): *б* — 0,05; *в* — 0,1; *г* — 0,5

Таблица 2
**Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов свинца с цинком в твердом состоянии**

| Содержание цинка в свинце, % (мас.) | Температура окисления, К | Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов | Коэффициент корреляции *R* |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 473 | $y^* = 0{,}5\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}002x^3 + 0{,}029x^2 + 0{,}622x^{**}$ | 0,998 |
| | 523 | $y = 0{,}5\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}002x^3 + 0{,}025x^2 + 0{,}737x$ | 0,998 |
| | 573 | $y = 0{,}4\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}001x^3 + 0{,}012x^2 + 0{,}934x$ | 0,999 |
| 0,01 | 473 | $y = 0{,}3\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}001x^3 + 0{,}001x^2 + 0{,}850x$ | 0,992 |
| | 523 | $y = 0{,}3\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}001x^3 - 0{,}958x$ | 0,996 |
| | 573 | $y = 0{,}3\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}001x^3 - 0{,}010x^2 + 1{,}128x$ | 0,997 |
| 0,05 | 473 | $y = 0{,}3\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}001x^3 - 0{,}004x^2 + 0{,}861x$ | 0,991 |
| | 523 | $y = 0{,}3\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}009x^2 + 0{,}992x$ | 0,994 |
| | 573 | $y = 0{,}2\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}023x^2 + 1{,}190x$ | 0,996 |
| 0,1 | 473 | $y = 0{,}2\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}009x^2 + 0{,}787x$ | 0,996 |
| | 523 | $y = 0{,}1\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}019x^2 + 0{,}924x$ | 0,998 |
| | 573 | $y = 0{,}4\cdot10^{-5}x^4 - 0{,}037x^2 + 1{,}163x$ | 0,997 |
| 0,5 | 473 | $y = 0{,}4\cdot10^{-6}x^4 - 0{,}028x^2 + 0{,}840x$ | 0,992 |
| | 523 | $y = 0{,}7\cdot10^{-6}x^4 - 0{,}029x^2 + 0{,}976x$ | 0,994 |
| | 573 | $y = 0{,}4\cdot10^{-8}x^4 - 0{,}044x^2 + 1{,}201x$ | 0,996 |

Примечание. $y^*$ — прирост массы сплавов (Δm/s, кг/м²); $x^{**}$ — время окисления (*t*, мин).

оксидной пленки на рабочей части поверхности образцов. По мере роста концентрации хлорид-иона в электролите $E_{св.кор}$ уменьшается, что говорит о снижении коррозионной устойчивости сплавов по мере роста содержания хлорид-иона в электролите, т. е. об агрессивности коррозионной среды (см. табл. 3). Сравнение величины $E_{св.кор}$ сплавов системы Pb – Zn в среде электролита NaCl различной концентрации показывает, что наибольшее смещение потенциала в положительном направлении характерно для сплавов в среде 0,03%-го NaCl (см. рис. 5, *а*). В 3%-ном NaCl у исследованных сплавов отмечено более отрицательное значение указанного потенциала (см. рис. 5, *в*).

Для всех исследованных сплавов, независимо от их химического состава, наблюдается смещение $E_{св.кор}$ к области положительных значений. Это связано с формированием защитной пленки при погружении электрода в коррозионную среду, которое завершается к 35– 45 мин от начала процесса и определяется химическим свойством сплавов и степенью агрессивности коррозионной среды, т. е. содержанием хлорид-иона в электролите. В качестве примера можно отметить, что после 1 ч выдержки в электролите, представляющем раствор 3%-ного NaCl, потенциал $E_{св.кор}$ для сплава

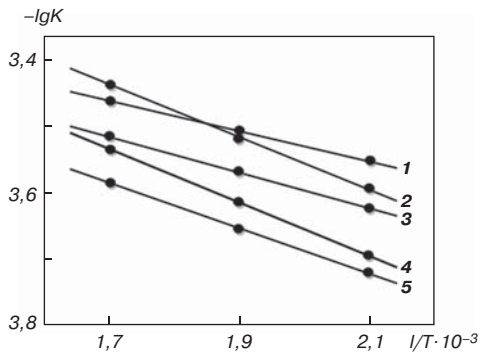



**Рис. 3.** Зависимость lg*K* от 1/*T* для свинца (*1*) и сплавов с цинком, % (мас.): *2* — 0,01; *3* — 0,05; *4* — 0,1; *5* — 0,5

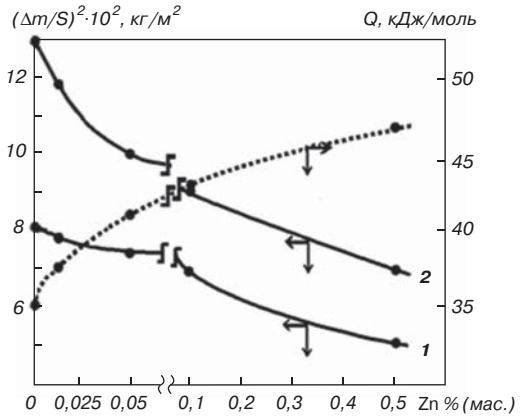



**Рис. 4.** Изохроны окисления сплавов системы Pb – Zn при 473 K и времени окисления 10 мин (*1*) и 20 мин (*2*)

Таблица 3
**Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов свинца с цинком в среде электролита NaCl**

| Среда NaCl, % (мас.) | Содержание цинка в свинце, % (мас.) | Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ) | | | | Скорость коррозии | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $-E_{св.кор}$ | $-E_{кор}$ | $-E_{п.о}$ | $-E_{рп}$ | $i_{кор}\cdot10^2$, А/м$^2$ | $K\cdot10^3$, г/м$^2$·ч |
| 0,03 | – | 0,524 | 0,712 | 0,380 | 0,450 | 0,80 | 15,44 |
| | 0,01 | 0,509 | 0,695 | 0,374 | 0,441 | 0,77 | 14,86 |
| | 0,05 | 0,498 | 0,684 | 0,367 | 0,430 | 0,75 | 14,47 |
| | 0,1 | 0,487 | 0,675 | 0,360 | 0,422 | 0,73 | 14,08 |
| | 0,5 | 0,476 | 0,657 | 0,351 | 0,414 | 0,71 | 13,70 |
| 0,3 | – | 0,543 | 0,720 | 0,420 | 0,510 | 0,85 | 16,40 |
| | 0,01 | 0,530 | 0,700 | 0,410 | 0,500 | 0,84 | 16,21 |
| | 0,05 | 0,528 | 0,690 | 0,400 | 0,490 | 0,82 | 15,82 |
| | 0,1 | 0,518 | 0,679 | 0,391 | 0,490 | 0,80 | 15,44 |
| | 0,5 | 0,509 | 0,668 | 0,383 | 0,485 | 0,78 | 15,05 |
| 3,0 | – | 0,562 | 0,780 | 0,450 | 0,548 | 0,98 | 18,91 |
| | 0,01 | 0,553 | 0,758 | 0,441 | 0,531 | 0,97 | 18,72 |
| | 0,05 | 0,543 | 0,746 | 0,432 | 0,522 | 0,95 | 18,33 |
| | 0,1 | 0,532 | 0,734 | 0,423 | 0,513 | 0,93 | 17,94 |
| | 0,5 | 0,521 | 0,723 | 0,412 | 0,499 | 0,91 | 17,56 |

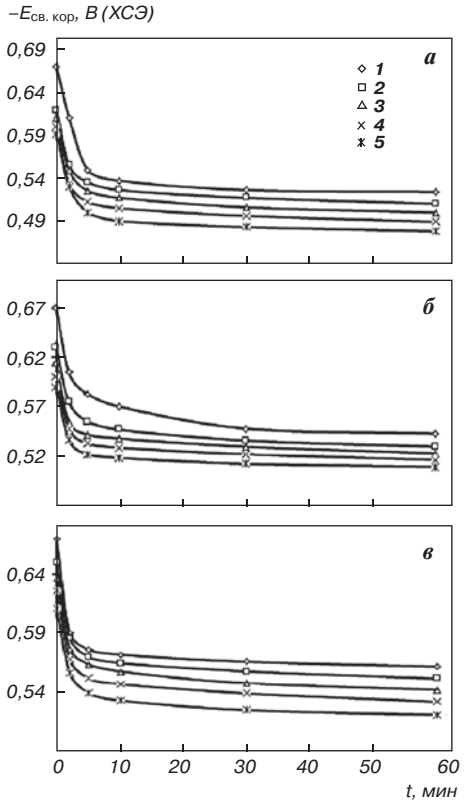



**Рис. 5.** Временная зависимость потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{св.кор}$, В) свинца (*1*) и сплавов, содержащих цинк, % (мас.): *2* — 0,01; *3* — 0,05; *4* — 0,1; *5* — 0,5, в среде электролита: 0,03 % (*а*), 0,3 % (*б*); 3-ного % NaCl (*в*)

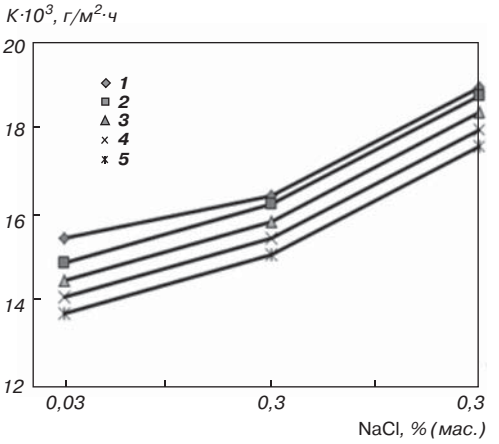



**Рис. 6.** Зависимость скорости коррозии сплавов системы Pb – Zn от содержания цинка, % (мас.):
*1* — 0,0; *2* — 0,01; *3* — 0,05; *4* — 0,1; *5* — 0,5, в среде электролита NaC

Pb + 0,5 % (мас.) Zn составляет –0,521 В, а в среде 0,03%-ного NaCl –0,476 В (см. рис. 5).

В табл. 3 обобщены основные коррозионно-электрохимические потенциалы сплавов системы Pb – Zn, в среде электролита NaCl. Видно, что добавки цинка в изученном диапазоне концентрации (0,01– 0,5 % (мас.)) смещают к области положительных значений не только $E_{св.кор}$, но также потенциалы коррозии ($E_{кор}$), питтингообразования ($E_{п.о}$) и репассивации ($E_{рп}$) свинца. Следует отметить, что рост потенциалов $E_{п.о}$ и $E_{рп}$ свинца при легировании цинком свидетельствует о повышении устойчивости сплавов к питтинговой коррозии и ускорении процесса залечивания возникающих в результате коррозии питтинговых очагов, поскольку рост величины потенциала питтингообразования является важным свидетельством повышения устойчивости сплавов к питтинговой коррозии. Параллельно с этим увеличение $E_{р.п}$ также характеризует ускорение процесса залечивания формирующихся питтинговых очагов на поверхности электрода.

Скорость коррозии сплавов системы Pb – Zn в зависимости от содержания цинка уменьшается незначительно во всех трех исследованных средах электролита NaCl (см. табл. 3). С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl отмечается рост скорости коррозии сплавов (**рис. 6**).

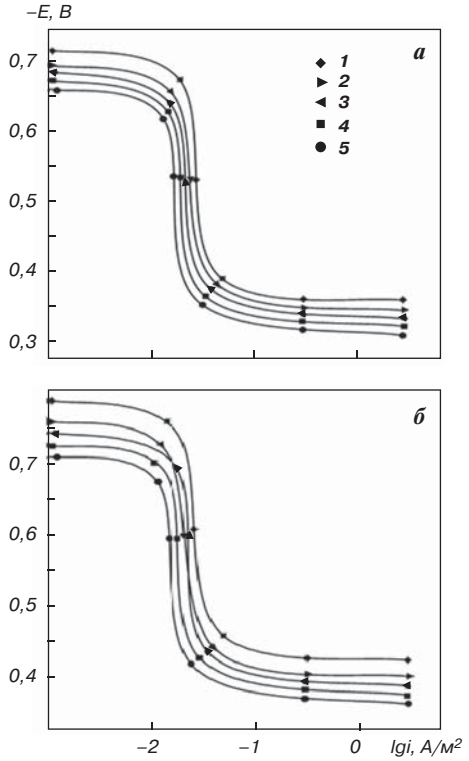



**Рис. 7.** Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинца (*1*) и сплавов, содержащих цинк, % (мас.): *2* — 0,01; *3* — 0,05; *4* — 0,1; *5* — 0,5, в среде 0,03 % электролита (*а*) и 3%-ного NaCl (*б*)

Анодные ветви потенциодинамческих кривых сплавов системы Pb – Zn в среде электролита NaCl различной концентрации представлены на **рис. 7**. Кривые *2–5*, относящиеся к сплавам системы Pb – Zn, характеризуются смещением потенциалов коррозии и питтингообразования в положительную область по сравнению с кривой *1* для металлического свинца, что свидетельствует об относительно низкой скорости анодной коррозии сплавов свинца с цинком.

Механизм небольшого роста устойчивости свинца к коррозии при легировании цинком, на взгляд авторов, объясняется структурными и фазовыми изменениями, происходящими результаты взаимодействия свинца с цинком, т. е., как вытекает из диаграммы состояния Pb – Zn. Сплавы, содержащие 0,5 % (мас.) цинка, являются эвтектическими и характеризуются более высокой коррозинной устойчивостью в среде электролита NaCl. Все это, в свою очередь, положительно влияет на анодное поведение сплавов в указанной среде.

## Выводы

1. Термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления сплавов системы Pb – Zn кислородом газовой фазы в твердом состоянии. Показано, что добавки цинка увеличивают устойчивость сплавов к окислению, о чем свидетельствует рост величины энергии активации окислении сплавов с 35,02 кДж/моль для чистого свинца до 47,12 кДж/моль для его сплава с 0,5 % (мас.) свинца.

2. Расчетом полином квадратичных кинетических кривых окисления сплава установлено, что процесс окисления подчиняется уравнениям гиперболы.

3. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Pb – Zn исследовано потенциостатическим методом в среде электролита 0,03; 0,3 и 3%-ного NaCl при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Показано, что в результате легирования свинца цинком потенциалы свободной коррозии (стационарный потенциал), питтингообразования и репассивации смещаются в положительном направлении, но при этом не выходят из области отрицательных значений.

4. Установлено, что добавка цинка к свинцу до 0,5 % (мас.) незначительно увеличивает его устойчивость к коррозии.

5. Показано, что с ростом концентрации хлоридиона в электролите уменьшаются величины электрохимических потенциалов сплавов, что сопровождается ростом скорости их коррозии в среде электролита NaCl.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Taranjot K., Jeewan Sh., Tejbir S.** Feasibility of Pb – Zn Binary Alloys as Gamma Rays Shielding Materials // International Journal of Pure and Applied Physics. 2017. Vol. 13, No. 1. P. 222–225.
2. **Chikova O. A., Sakun G. V., Tsepelev V. S.** Formation of Cu – Pb alloys by means of liquid metal homogenization // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2016. Vol. 57. P. 580–585.
3. **Asiful H. S., El-Sayed M. S., Sohail M. A., Khan M., Muneer B.** et al. Microstructure characterization and corrosion resistance properties of Pb – Sb alloys for lead acid battery spine produced by different casting methods // PLOS ONE. 2018. Vol. 13, Iss. 5. e0197227.
4. **Osório W. R., Rosa D. M., Garcia A.** Electrochemical behaviour of a Pb – Sb alloy in 0.5m NaCl and 0.5 $MH_2SO_4$ solutions // Materials & Design. 2012. No. 34. P. 660–665.
5. **Osório W. R., Freitas E. S., Peixoto L. C., Spinelli J. E., Garcia A.** The effects of tertiary dendrite arm spacing and segregation on the corrosion behavior of a Pb – Sb alloy for lead-acid battery components // Journal of Power Sources. 2012. No. 207. P. 183–190.
6. **Муллоева Н. М., Ганиев И. Н.** Сплавы свинца с щелочноземельными металлами. — Душанбе : Андалеб-Р, 2015. — 166 с.
7. **Дунаев Ю. Д.** Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. — Алма-Ата : Наука КазССР, 1978. — 316 с.
8. **Тодт Ф.** Коррозия и защита от коррозии. — М. – Л. : Химия, 1966. — 256 с.
9. **Хансен М., Андерко К.** Структуры двойных сплавов : пер. с англ.— 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Металлургиздат, 1962.
10. **Шанк Ф. А.** Структуры двойных сплавов. — М. : Металлургиздат, 1973. — 760 с.
11. **Кубашевский О., Гопкинсон Г.** Окисление металлов и сплавов. — М. : Металлургия, 1965. — 428 с.
12. **ГОСТ 3778–98.** Свинец. Технические условия. — Введ. 01.07.2001.
13. **ГОСТ 3640–94.** Цинк. Технические условия. — Введ. 01.01.1997.

14. **Nazarova Sh. A., Ganiev I. N., Calliaric I., Berdiev A. E., Ganieva N. I.** Solid-state oxidation kinetics of a lanthanum-modified Al + 6 % Li alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2018. No. 1. P. 29–34.
15. **Nazarov Sh. A., Ganiev I. N., Eshov B. B., Ganieva N. I.** Oxidation kinetics of an Al–6 wt % Li alloy modified by cerium // Russian Metallurgy (Metally). 2018. No. 5. P. 453–457.
16. **Ganiev I. N., Aliev J. N., Narzulloev Z. F.** An effect of nickel additives on anode behavior of zinc-aluminum alloys Zn5Al, Zn55Al in NaCl electrolyte // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. Vol. 92. No. 11. P. 1517–1523. ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 24–30*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.02*

**OXIDATION KINETICS AND BEHAVIOUR OF Pb – Zn ALLOY ANODES**

**Information about author**
Kh. P. Navruzov, Master's Student[1]
I. N. Ganiev, Professor, NANT Academician, Head of the Laboratory[1], Doctor of Technical Sciences, e-mail: ganiev48@mail.ru
Kh. Amonullo, Senior Lecturer at the Department of Materials Science, Metallurgical Machines and Equipment[2], Candidate of Technical Sciences
B. B. Eshov, Director[3], Associate Professor, Doctor of Technical Sciences, e-mail: ishov1967@mail.ru

[1] V. I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan.
[2] Tajik Technical University named after M.S. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan.
[3] Research Center for Innovative Technology, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan.

**Abstract**
Lead and its alloys are widely used in hydroelectric metallurgy, in the production of chemical power sources, electroplating, as well as in electrochemical methods of corrosion protection. To increase the resistance and reduce the anodic potential of lead-based electrodes, various methods are used which allow to solve new problems in industrial electrolysis. Currently, the main task is the creation of new anode alloys, which will allow for the optimal selection of the anode for each specific case. In this regard, lead and its alloys in the foreseeable future will remain the main material in the electrolysis production.
Taking into account the operation of lead alloys at high temperatures and corrosive environments, the kinetics of oxidation of alloys of the Pb – Zn system containing up to 0.5 wt% zinc was investigated by thermogravimetry. It has been found that the addive of zinc to lead increases its resistance to oxidation in the solid state. It is shown that the oxidation of alloys occurs according to a hyperbolic mechanism and has the order of $10^{-4}$ kg·m$^{-2}$· s$^{-1}$. The anodic behavior of the alloys in the NaCl electrolyte medium was studied by the potentiostatic method at a potential sweep rate of 2 mV/s. It was found that zinc as an alloying component does not significantly improve the corrosion resistance of lead. In this case, with an increase in the additive of zinc to lead, the main electrochemical potentials (corrosion, pitting formation, and repassivation) of the alloys will mix in the field of positive values. With an increase of the concentration of chloride ion in the NaCl electrolyte, the corrosion rate of alloys increases, while the values of electrochemical potentials decrease.

**Key words:** Pb – Zn alloys, thermogravimetry, oxidation kinetics, potentiostatic method, corrosion-electrochemical characteristics, NaCl environment, corrosion rate.

**References**
1. Taranjot K., Jeewan Sh., Tejbir S. Feasibility of Pb – Zn Binary Alloys as Gamma Rays Shielding Materials. *International Journal of Pure and Applied Physics*. 2017. Vol. 13, No. 1. pp. 222–225.
2. Chikova O. A., Sakun G. V., Tsepelev V. S. Formation of Cu – Pb alloys by means of liquid metal homogenization. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016. Vol. 57. pp. 580–585.
3. Asiful H. S., El-Sayed M. S., Sohail M. A., Khan M. et al. Microstructure characterization and corrosion resistance properties of Pb – Sb alloys for lead acid battery spine produced by different casting methods. *PLOS ONE*. 2018. Vol. 13, Iss. 5. e0197227.
4. Osório W. R., Rosa D. M., Garcia A. Electrochemical behaviour of a Pb – Sb alloy in 0.5m NaCl and 0.5 $MH_2SO_4$ solutions. *Materials & Design*. 2012. No. 34. pp. 660–665.
5. Osório W. R., Freitas E. S., Peixoto L. C., Spinelli J. E., Garcia A. The effects of tertiary dendrite arm spacing and segregation on the corrosion behavior of a Pb – Sb alloy for lead-acid battery components. *Journal of Power Sources*. 2012. No. 207. pp. 183–190.
6. Mulloeva N. M., Ganiev I. N. Alloys of lead with earth metals. Dushanbe : Andaleb-R, 2015. 166 p.
7. Dunaev Yu. D. Insoluble anodes made of lead alloys. Alma-Ata : Nauka KazSSR, 1978. 316 p.
8. Todt F. Corrosion and anticorrosion protection. Moscow-Leningrad : Khimiya, 1966. 256 p.
9. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. Translated from English. 2nd revised edition. Moscow : Metallurgizdat, 1962.
10. Shunk F. A. Constitution of binary alloys. Moscow : Metallurgizdat, 1973. 760 p.
11. Kubaschewski O., Hopkins B. Oxidation of metals and alloys. Moscow : Metallurgiya, 1965. 428 p.
12. GOST 3778–98. Lead. Specifications. Introduced: 01.07.2001.
13. GOST 3640–94. Zinc. Specifications. Introduced: 01.01.1997.
14. Nazarova Sh. A., Ganiev I. N., Calliaric I., Berdiev A. E., Ganieva N. I. Solid-state oxidation kinetics of a lanthanum-modified Al + 6 % Li alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. No. 1. pp. 29–34.
15. Nazarov Sh. A., Ganiev I. N., Eshov B. B., Ganieva N. I. Oxidation kinetics of an Al – 6 wt % Li alloy modified by cerium. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. No. 5. pp. 453–457.
16. Ganiev I. N., Aliev J. N., Narzulloev Z. F. An effect of nickel additives on anode behavior of zinc-aluminum alloys Zn5Al, Zn55Al in NaCl electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92, No. 11. pp. 1517–1523.

ORE & METALS WEEKLY
ГОРНОРУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · УГОЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · МЕТАЛЛУРГИЯ
ЕЖЕНЕДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ НОВОСТНОЕ ИЗДАНИЕ
БЕСПЛАТНАЯ ПОДПИСКА:
http://www.rudmet.ru/page/omw
Всем клиентам предлагается оформить бесплатную подписку на продукт Издательского дома «Руда и Металлы» — еженедельное новостное электронное издание "Ore&Metals Weekly", распространяемое бесплатно в виде e-mail-рассылки. Тематика издания: новости компаний горной, угольной промышленности, цветной и черной металлургии, а также проектных организаций и производителей оборудования для горно-металлургической отрасли. В издании анонсируются крупнейшие отраслевые мероприятия.
Реклама

# Получение частиц металлического никеля заданного размера из солей никеля (II) с использованием боргидрида натрия

УДК 621.793.3:669.248

***Р. Х. Магжанов***, *аспирант кафедры коллоидной химии*[1], *эл. почта: ruh7899@gmail.com*
***О. В. Яровая***, *доцент кафедры коллоидной химии*[1], *канд. хим. наук*
***Г. М. Бондарева***, *доцент кафедры физической химии*[1], *канд. хим. наук*

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.*

*Высокодисперсные частицы никеля являются перспективным материалом, в частности в качестве наполнителя в токопроводящих композициях. Однако для успешного практического применения в этой области размер таких частиц не должен превышать 12 мкм. Для получения частиц металлического никеля с контролируемым размером был выбран метод химического восстановления солей в жидкой фазе. В качестве соли использовали хлорид никеля, в качестве восстановителя — боргидрид натрия, который обладает высокой восстановительной активностью. Синтез проводили в водной среде при комнатной температуре с мольным соотношением* $[BH_4^-]/[Ni^{2+}]$, *равным 3,5 моль/моль. Исследовали гидролиз боргидрида натрия в растворах с разным содержанием щелочи и определили оптимальную концентрацию гидроксида натрия для стабилизации раствора боргидрида натрия. Также были получены кинетические зависимости* pH *и оптической плотности реакционной смеси. Их сопоставление и анализ позволили разделить во времени процессы зарождения и синтеза и предположить, что реакция носит автокаталитический характер. На основе полученных результатов было установлено, что оптимальный диапазон концентраций хлорида никеля составляет 15–20 ммоль/л. С помощью оптического микроскопа были получены микрофотографии синтезированных частиц и определены их размеры в зависимости от концентрации исходной соли, а также от времени хранения. Установлено, что в пределах концентрации хлорида никеля от 5 до 20 ммоль/л через неделю после выдержки размер полученных частиц не превышает 10 мкм. При этом при концентрациях хлорида никеля от 15 до 20 ммоль/л через неделю после синтеза наиболее вероятный размер составляет 4–6 мкм.*

***Ключевые слова:*** *никель, токопроводящие композиции, химическое восстановление, боргидрид натрия, высокодисперсные частицы, кинетические зависимости, контролируемый размер.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.03*

## Введение

В последние годы проводят все больше исследований, связанных с водными дисперсиями частиц металлов. Наряду с такими хорошо изученными системами, как дисперсии золота и серебра, одним из перспективных для практического применения материалов является высокодисперсный никель. В настоящее время порошки на основе высокодисперсных частиц никеля широко используют в электронике в качестве магнитных запоминающих устройств [1, 2], материалов для солнечных батарей [1, 3] и др. Еще одним развивающимся направлением является получение наполнителей для токопроводящих композиций [4]. Ранее в качестве материалов для наполнителей использовали серебро [5] и золото [6], но в последние годы считается, что никель является перспективной заменой как в качестве токопроводящих частиц [7], так и в качестве ядра, которое покрывают другими металлами, например серебром [8, 9].

Материалы для электроники должны соответствовать определенным требованиям по качеству. В частности, необходим строгий контроль размеров частиц, их химического состава, отсутствия агрегации при хранении. В настоящее время в отечественной промышленности в основном производят частицы металлического никеля размером более 20 мкм электрохимическим методом [10]. В качестве модельной системы были выбраны высокодисперсные частицы никеля, которые используют в клеевых композициях. Известно, что подобные частицы должны иметь размер порядка 8–12 мкм, что обусловлено спецификой работы клеящей машины и геометрией склеиваемых деталей. Для реализации подобных процессов необходима простая и хорошо воспроизводимая методика синтеза высокодисперсного металлического никеля. Самым технологически простым способом получения металлических высокодисперсных частиц является их химическое восстановление из солей [11].

В качестве восстановителя многие исследователи используют гидразин [12, 13]. Альтернативой гидразину является боргидрид натрия, однако в литературе отсутствует однозначное описание процессов, происходящих при использовании боргидрида натрия, а имеющиеся отрывочные данные часто противоречивы. При этом использование боргидрида натрия в качестве восстановителя не требует дополнительного введения в реакционную систему агентов нуклеации в силу его высокой восстановительной активности по сравнению с другими восстановителями, применяемыми в реакциях такого типа.

© Магжанов Р. Х., Яровая О. В., Бондарева Г. М., 2021

Исследование выполнено в целях разработки коллоидно-химических основ получения частиц металлического никеля с размером от 2 до 12 мкм с использованием хлорида никеля и боргидрида натрия. Выбор в качестве соли хлорида никеля обусловлен тем, что восстановление других солей водородом при комнатной температуре приводит к образованию токсичных газов [14].

### Материалы и методы исследований

В качестве источника никеля использовали 6-водный гидрат хлорида никеля квалификации ХЧ, в качестве восстановителя — боргидрид натрия квалификации ХЧ. Синтез осуществляли следующим образом: к водному раствору хлорида никеля в диапазоне концентраций от 1 до 25 ммоль/л в заданном мольном соотношении добавляли водный раствор боргидрида натрия с концентрацией 0,1 моль/л, предварительно стабилизированный раствором NaOH; реакцию проводили в водной среде при комнатной температуре. Для исследования процесса формирования частиц применяли спектрофотометрический метод. Измерение оптической плотности в ходе реакции, а также получение спектров поглощения выполняли на спектрофотометре марки LEKI SS211OUV. Объем выделившегося водорода в ходе реакции, а также при разложении боргидрида натрия фиксировали с помощью собранной газометрической установки [15]. Значения pH в ходе реакции измеряли с помощью pH-метра марки Kelilong PH-98105. Исследование размеров полученных частиц проводили в два этапа. На первом этапе получали микрофотографии систем с помощью оптического микроскопа марки «Биомед», в качестве иммерсионной среды использовали глицерин. Затем определяли размеры частиц с помощью программы UTHSCSA ImageTool 3.0. Статистическую обработку проводили с помощью программы Microsoft Excel. Репрезентативность результатов обеспечивалось использованием нескольких фотографий, полученных в разных участках нанесенного образца.

### Обсуждение результатов исследований

В ходе предварительных экспериментов определено, что получение системы с индивидуальными частицами микронного размера возможно при концентрациях соли никеля не более 25 ммоль/л. Дальнейшее увеличение концентрации соли приводит к образованию крупных агрегатов.

Особенностью боргидрида натрия является его склонность к гидролизу как в водных растворах, так и на частицах металлов (каталитическому) [16]:

$$NaBH_4 + 2H_2O = NaBO_2 + 4H_2. \quad (1)$$

Для предотвращения гидролиза в водных растворах боргидрид натрия стабилизируют введением гидроксида натрия. Обычно стабилизация достигается при pH от 9 до 10 [16]. Представляло интерес определение минимальной концентрации NaOH, при которой раствор боргидрида натрия с концентрацией 0,1 моль/л не подвергался бы гидролизу в течение времени, необходимого для проведения синтеза частиц металлического никеля.

На **рис. 1** приведена оценка степени разложения боргидрида в растворах с разным содержанием щелочи. Эксперимент проводили в течение 3,5 ч с использованием газометрической установки. Фиксировали время образования каждых 0,5 мл водорода, суммарный объем составлял 50 мл. За время проведения эксперимента при концентрации гидроксида натрия выше 7,5 ммоль/л степень разложения боргидрида натрия не превышала 3 %. Это время является достаточным для подготовки экспериментов по восстановлению металлического никеля. В дальнейшем растворы боргидрида стабилизировали гидроксидом натрия концентрацией 10 ммоль/л. При этой концентрации на начальном этапе разложение боргидрида натрия немного повышается по сравнению с содержанием 7,5 ммоль/л, но при этом снижение концентрации борогидрида натрия происходит более плавно.

Реакция получения металлического никеля в присутствии боргидрида натрия в литературе описывается следующими уравнениями [17]:

$$2NiCl_2 + 4NaBH_4 + 9H_2O = \\ = Ni_2B + 12{,}5H_2 + 3B(OH)_3 + 4NaCl; \quad (2)$$

$$4Ni_2B + 3O_2 = 8Ni + 2B_2O_3. \quad (3)$$

Согласно приведенным уравнениям, на первом этапе для восстановления хлорида никеля необходим двукратный мольный избыток боргидрида натрия. Конверсия хлорида никеля при данном мольном соотношении и в пределах концентраций от 1 до 15 ммоль/л составила 96–97 %. При увеличении содержания источника никеля возможно снижение выхода целевого продукта. Это связано с тем, что после формирования первых частиц металлического никеля они выступают в роли катализатора для разложения боргидрида

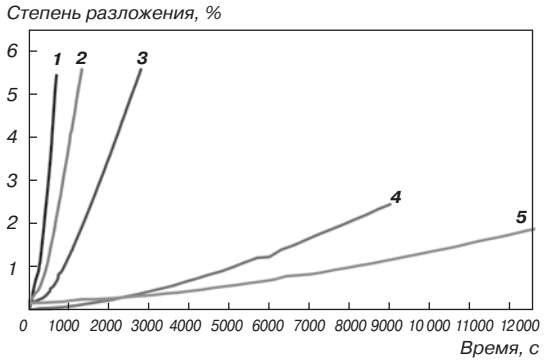



**Рис. 1.** Степень гидролиза боргидрида натрия в растворах с разной концентрацией гидроксида натрия, ммоль/л:
*1* — без NaOH; *2* — *C*(NaOH) = 2,5; *3* — *C*(NaOH) = 5,0; *4* — *C*(NaOH) = 7,5; *5* — *C*(NaOH) = 10,0

натрия. При медленном формировании металлических частиц или длительном периоде их роста эти реакции начинают конкурировать. При разложении боргидрида натрия происходит активное выделение газа, что затрудняет подвод компонентов для роста к поверхности частицы.

Было принято решение увеличить мольное соотношение боргидрида натрия к хлориду никеля для обеспечения более быстрого формирования частиц. Проведенные эксперименты показали, что при мольном соотношении $[BH_4^-]/[Ni^{2+}]$, равном 3,5 моль/моль, конверсия в том же пределе концентраций исходной соли никеля оказалась равна 97–99 %, а при ее увеличении конверсия повышается до 99,99 %. Дальнейший рост мольного соотношения не привел к кардинальным изменениям свойств синтезированных систем, но при этом существенно увеличился объем выделяющегося водорода и время реакции гидролиза избытка боргидрида натрия. Таким образом, минимальное мольное соотношение, при котором наблюдается как и наиболее полный переход $Ni^{2+}$ в $Ni^0$, так и минимальный выход отходов (образование солей и выделение газообразного водорода), составляет 3,5 моль/моль.

На следующем этапе работ были проведены кинетические исследования в целях выявления влияния концентрации исходной соли никеля как на протекание целевой реакции — восстановления металлического никеля, так и на гидролиз остаточного содержания боргидрида натрия. При анализе полученных данных принимали, что в системе проходит только каталитическое разложение боргидрида натрия на восстановленных частицах никеля.

Проведенные спектрофотометрические и волюмометрические исследования показали, что для реакции восстановления металлического никеля характерен индукционный период. Это совпадает с литературными данными по описанию автокаталитических реакций получения металлических наночастиц [18]. На **рис. 2** приведена зависимость индукционного периода от концентрации хлорида никеля. При малых концентрациях соли (до 10 ммоль/л) индукционный период занимает несколько минут, что свидетельствует о достаточно медленном формировании зародышей частиц никеля.

Согласно волюмометрическим измерениям, выделение водорода происходит в течение длительного времени. Однако на первом этапе выделение водорода связано с образованием металлического никеля, тогда как на следующем этапе его выделение преимущественно связано с разложением боргидрида натрия на образовавшихся частицах. При формировании частиц никеля крайне важно обеспечить интенсивное перемешивание реакционной смеси, чтобы снять диффузионные ограничения. На втором этапе интенсивность перемешивания играет незначительную роль, более важным фактором при промышленном получении является обеспечение максимально полного отвода водорода из реакционной смеси.

Для оценки времени, необходимого для формирования частиц металлического никеля при разных концентрациях исходной соли, были получены кинетические зависимости изменения величины pH реакционной смеси. Все зависимости имели аналогичный вид, на **рис. 3** приведена одна из них, полученная при концентрации хлорида никеля 0,9 ммоль/л.

В ходе синтеза частиц, согласно литературным данным [16], могут протекать реакции (4)–(8). При рассмотрении данных реакций изменение pH в ходе синтеза частиц можно описать следующим образом: на начальном этапе наблюдается рост значений pH, связанный с добавлением раствора боргидрида натрия, стабилизированного гидроксидом натрия. Затем происходит падение pH, что связано с образованием соляной кислоты (5) в ходе формирования частиц никеля. На последнем этапе снова наблюдается увеличение значений pH, которое происходит при образовании бората натрия (6), который вступает в реакцию с соляной кислотой (7), а также тетрабората натрия (8). Также можно сделать вывод, что в точке минимума значений pH формирование частиц никеля заканчивается и продолжается только рост.

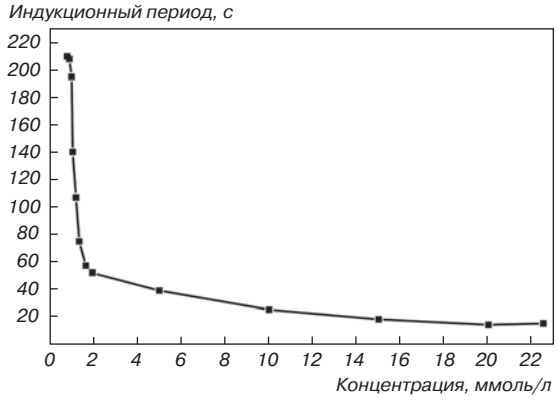



**Рис. 2.** Зависимость индукционного периода реакции от концентрации хлорида никеля для мольного соотношения $[BH_4^-]:[Ni^{2+}] = 3,5$ моль/моль

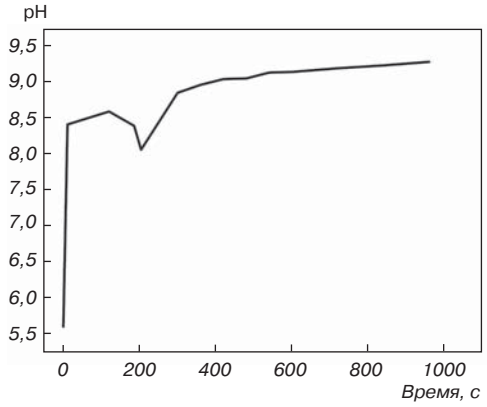



**Рис. 3.** Изменение значений pH в ходе реакции: $C(NiCl_2) = 0,9$ ммоль/л; $[BH_4^-]:[Ni^{2+}] = 3,5$ моль/моль

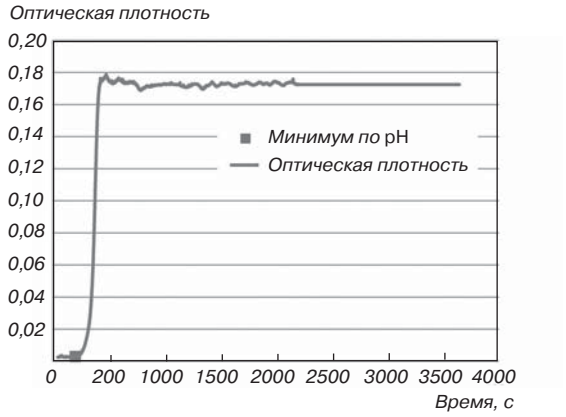



**Рис. 4.** Сопоставление минимума по pH с графиком по оптической плотности:
$C(NiCl_2) = 0{,}9$ ммоль/л; $[BH_4^-]:[Ni^{2+}] = 3{,}5$ моль/моль

$$NiCl_2 \leftrightarrow Ni^{2+} + 2Cl^-; \quad (4)$$

$$Cl^- + H^+ \leftrightarrow HCl; \quad (5)$$

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2\uparrow; \quad (6)$$

$$NaBO_2 + HCl + H_2O \leftrightarrow NaCl + B(OH)_3; \quad (7)$$

$$4B(OH)_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O. \quad (8)$$

Полученные данные были сопоставлены с результатами спектрофотометрических измерений. Поскольку изменение оптической плотности системы в ходе реакции в основном связано с формированием частиц, то на графиках зависимости оптической плотности от времени можно условно разделить процесс зарождения частиц и процесс роста частиц. На **рис. 4** приведена кинетическая зависимость оптической плотности системы и указано значение индукционного периода, определенного на основании измерений величины pH. Значения индукционных периодов, определенных разными методами, практически совпадают. Это подтверждает ранее сделанные предположения о времени, затрачиваемом на стадию формирования частиц, и позволяет сделать вывод о том, что рост значений оптической плотности связан в основном с ростом частиц.

На заключительном этапе проведена оценка влияния концентрации исходной соли никеля на размер частиц металлического никеля. Для этого были синтезированы системы в диапазоне концентраций хлорида никеля от 1 до 20 ммоль/л. Полученные системы седиментационно неустойчивы: в течение нескольких часов они формируют осадок. Известно, что в подобных системах при выдержке под маточным раствором могут проходить различные процессы, связанные с изменением размеров частиц: изотермическая перегонка, растворение, обратимая или необратимая агрегация.

В целях установления влияния времени хранения на размер частиц никеля измерения размеров частиц синтезированных систем проводили при различном времени выдержки после синтеза. По данным оптической микроскопии, в полученных системах частицы имеют неправильную форму. В системе было обнаружено некоторое количество агрегатов, которые не разрушались при интенсивном перемешивании. Подобные агрегаты не рассматривали, поскольку при получении целевого продукта они будут отделены как не подходящие для использования в токопроводящих композициях.

**Влияние концентрации и времени хранения на размер частиц никеля**

| Время хранения | Концентрация, ммоль/л | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 12,5 | 15 | 17,5 | 20 |
| | Размер частиц $d_{экв}$, мкм | | | | | | | | |
| 20 мин | 8 | 8 | 22 | 14 | 16 | 10 | 8 | 8 | 8 |
| 40 мин | 8 | 10 | 14 | 4 | 6 | 10 | 8 | 4 | 12 |
| 2 дня | 14 | 20 | 10 | 4 | 18 | 8 | 6 | 6 | 4 |
| 7 дней | 14 | 12 | 8 | 8 | 6 | 8 | 4 | 6 | 6 |

В качестве сопоставляемого параметра был выбран наивероятнейший эквивалентный диаметр [19], характерный для выборки из не менее 200 частиц. Для этого были получены гистограммы распределения частиц по размерам, на основании которых определены наивероятнейшие размеры частиц при разных концентрациях и времени хранения (**таблица**).

Было отмечено, что при малых концентрациях соли в системе со временем происходит увеличение размеров частиц, что может быть связано, в частности, с изотермической перегонкой. При повышении концентрации соли в некоторых случаях наблюдается снижение наивероятнейших размеров частиц. Это может быть объяснено разрушением непрочных агрегатов при формировании слоя осадка и увеличением содержания более мелких частиц. Было установлено, что при концентрации исходной соли от 5 до 20 ммоль/л размер частиц никеля не превышает 10 мкм через 7 дней после выдержки. Таким образом, при получении металлических частиц рекомендуется выдержка полученных систем в течение нескольких суток после синтеза для установления равновесия в системе.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что при использовании боргидрида натрия в качестве восстановителя возможно получение частиц металлического никеля с наиболее вероятным эффективным диаметром 4–8 мкм при концентрации хлорида никеля 5–20 ммоль/л. Минимальное мольное соотношение $[BH_4^-]/[Ni^{2+}]$, при котором наблюдается максимально полное восстановление никеля, составляет 3,5 моль/моль. Сопоставление данных, полученных разными методами исследования, показало, что оптимальный интервал концентраций соли никеля 15–20 ммоль/л, в этом случае формирование частиц происходит за минимальное время порядка 20 с, рост частиц при этом продолжается в течение 2 мин. Время непосредственно синтеза — около 20 мин, что связано с каталитическим разложением избыточного содержания боргидрида натрия. Установлено, что

при концентрации хлорида никеля от 15 до 20 ммоль/л наиболее вероятный эффективный диаметр частиц через неделю после синтеза составляет 4–6 мкм.

***Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д. И. Менделеева.***
***Номер проекта Г-2020-019.***

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. **Суровая В. Э., Бугерко Л. Н., Суровой Э. П., Бин С. В.** Исследование наноразмерных пленок никеля методом Зауэрбрея // Ползуновский вестник. 2015. Т. 2. № 4. С. 90–94.
2. **Карепина Е. Е., Куровский А. В.** Влияние ультразвуковой обработки на растворимость никелевых наночастиц в водной суспензии // XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». 2016. Т. 2, № 5. С. 202–204.
3. **Логутенко О. А., Титков А. И., Воробьев А. М., Юхин Ю. М., Ляхов Н. З.** Получение наночастиц никеля восстановлением его формиата в этиленгликоле // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24, № 5. С. 619–626.
4. **Hui-Wang Cui, Qiong Fan, Dong-Sheng Li, Xin Tang.** Formulation and characterization of electrically conductive adhesives for electronic packaging // The Journal of Adhesion. 2013. Vol. 89. P. 19–36.
5. **Jie Luo, Zhijie Cheng, Chaowei Li, Liangjie Wang** et al. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 129. P. 191–197.
6. **Wenjuan Cui, Wensheng Lu, Yakun Zhang, Guanhua Lin** et al. Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using inink-jet printing technology // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. Vol. 358. P. 35–41.
7. **Исаев А. Ю., Петрова А. П., Лукина Н. Ф., Котова Е. В.** и др. Токопроводящие клеи с разными наполнителями // Всероссийская научно-техническая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания клеев, клеевых связующих и клеевых препрегов». 2018. С. 14–29.
8. **Jun Jie Jing, Jimin Xie, Gao Yuan Chen, Wen Hua Li, Ming Mei Zhang.** Preparation of nickel – silver core – shell nanoparticles by liquid-phase reduction for use in conductive paste // Journal of Experimental Nanoscience. 2015. Vol. 10, No. 17. P. 1347–1356.
9. **Dong-Wook Kim, Tae-Hee Kim, Dong-Wha Park.** Preparation of silver coated nickel particles by thermal plasma with pretreatment using ball milling // Advanced Powder Technology. 2018. Vol. 29, Iss. 1. P. 2686–2692.
10. **ГОСТ 9722–97.** Порошок никелевый. Технические условия. — Введ. 01.01.1998.
11. **Bönnemann H., Richards R. M.** Nanoscopic Metal Particles — Synthetic Methods and Potential Applications // European Journal Inorganic of Chemistry. 2001. Vol. 10. P. 2455–2480.
12. **Пугачев В. М., Захаров Ю. А., Васильева О. В., Карпушкина Ю. В., Додонов В. Г.** Получение и окисление нанокристаллических порошков системы никель – медь // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 169–175.
13. **Ankur Pandey, Ramachandran Manivannan.** A Study on synthesis of nickel nanoparticles using chemical reduction technique // Recent Patents on Nanomedicine. 2015. Vol. 5, Iss. 1. P. 33–37.
14. **Raj K. J. A., Viswanathan B.** Synthesis of nickel nanoparticles with FCC and HCP crystal structures // Indian Journal of Chemistry. 2011. Vol. 50A, Iss. 2. P. 176–179.
15. **Ничуговский Г. Ф.** Определение влажности химических веществ. — Л. : Химия, 1977. — 198 с.
16. **Мальцева Н. Н., Хаин В. С.** Борогидрид натрия. — М. : Наука, 1985. — 207 с.
17. **Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., Hadjipanayis G. C.** Borohydride reduction of nickel and copper ions in aqueous and nonaqueous media. Controllable chemistry leading to nanoscale metal and metal boride particles // Langmuir. 1994. Vol. 10. P. 4726–4730.
18. **Watzky M. A., Finke R. G.** Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth // Journal of the American Chemical Society. 1997. Vol. 119, No. 43. P. 10382–10400.
19. **Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Яровая О. В.** Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов : учеб. пособие. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2012. — 52 с.

ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 31–36*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.03*

**PRODUCTION OF METALLIC NICKEL PARTICLES OF A GIVEN SIZE FROM NICKEL(II) SALTS USING SODIUM BOROHYDRIDE**

**Information about author**
R. Kh. Magzhanov, Postgraduate Student at the Department of Colloid Chemistry[1], e-mail: ruh7899@gmail.com
O. V. Yarovaya, Associate Professor at the Department of Colloid Chemistry[1], Candidate of Technical Sciences
G. M. Bondareva, Associate Professor at the Department of Physical Chemistry[1], Candidate of Technical Sciences

[1] D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

**Abstract**
Fine nickel particles offer an innovative material which can be used, in particular, as a filler in conducting compositions. However, for successful practical application in the above area the size of such particles should not exceed 12 μm. The method of chemical reduction of salts in liquid phase was selected to produce metallic nickel particles with controlled size. Nickel chloride was used as a salt, and sodium borohydride with its high reduction activity – as a reducing agent. The synthesis was carried out in aqueous medium at room temperature with the $[BH_4^-]/[Ni^{2+}]$ ratio equal to 3.5 mol/mol. The authors looked at the hydrolysis of sodium borohydride in solutions with varying concentrations of alkali and thus determined what concentration of sodium hydroxide would be optimum to stabilize the sodium borohydride solution. Kinetic dependencies of pH and the optical density of the reaction mixture were obtained. Their comparison and analysis helped time-space the processes of nucleation and synthesis suggesting that that was an autocatalytic reaction. The obtained results helped establish that the optimum range of nickel chloride concentrations is 15 to 20 mmol/L. An optical microscope was used to obtain microphotographs of the synthesized particles and determine their sizes as a function of the concentration of the initial salt and the storage time. It was established that the maximum size of the obtained particles in the nickel chloride concentration range of 5 to 20 mmol/L after a week after synthesis was 10 μm. At the same time, when the nickel chloride concentration is 15 to 20 mmol/L, the most probable size of the particles after a week after synthesis is 4–6 μm.
This research was funded by the D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Project number: G-2020-019.
**Key words:** nickel, conducting compositions, chemical reduction, sodium borohydride, fine particles, kinetic dependencies, controlled size.

**References**
1. Surovaya B. E., Bugerko L. N., Surovoy E. P., Bin S. V. Examining nickel nanofilms with the help of the Sauerbrey method. *Polzunovskiy vestnik*. 2015. Vol. 2, No. 4. pp. 90–94.

2. Karepina E. E., Kurovskiy A. V. Effect of ultrasonic machining on the solubility of nickel nanoparticles in water suspension. *13th International Conference among Undergraduate and Postgraduate Students and Young Researchers "Prospective Development of Basic Sciences"*. 2016. Vol. 2, No. 5. pp. 202–204.
3. Logutenko O. A., Titkov A. I., Vorobiev A. M., Yukhin Yu. M., Lyakhov N. Z. Obtaining nanoparticles of nickel by reducing nickel formate in ethylene glycol. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2016. Vol. 24, No. 5. pp. 619–626.
4. Hui-Wang Cui, Qiong Fan, Dong-Sheng Li, Xin Tang. Formulation and characterization of electrically conductive adhesives for electronic packaging. *The Journal of Adhesion*. 2013. Vol. 89. pp. 19–36.
5. Jie Luo, Zhijie Cheng, Chaowei Li, Liangjie Wang et al. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2016. Vol. 129. pp. 191–197.
6. Wenjuan Cui, Wensheng Lu, Yakun Zhang, Guanhua Lin et al. Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using inink-jet printing technology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. Vol. 358. pp. 35–41.
7. Isaev A. Yu., Petrova A. P., Lukina N. F., Kotova E. V. et al. Conductive adhesives with various fillers. *National Russian Science and Technology Conference "Basic and Applied Research in the Area of Developing Adhesives, Binders and Prepregs"*. 2018. pp. 14–29.
8. Jun Jie Jing, Jimin Xie, Gao Yuan Chen, Wen Hua Li, Ming Mei Zhang. Preparation of nickel – silver core – shell nanoparticles by liquid-phase reduction for use in conductive paste. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2015. Vol. 10, No. 17. pp. 1347–1356.
9. Dong-Wook Kim, Tae-Hee Kim, Dong-Wha Park. Preparation of silver coated nickel particles by thermal plasma with pre-treatment using ball milling. *Advanced Powder Technology*. 2018. Vol. 29, Iss. 1. pp. 2686–2692.
10. GOST 9722–97. Nickel powder. Specifications. Introduced: 01.01.1998.
11. Bönnemann H., Richards R. M. Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications. *European Journal Inorganic of Chemistry*. 2001. Vol. 10. pp. 2455–2480.
12. Pugachev V. M., Zakharov Yu. A., Vasilieva O. V., Karpushkina Yu. V., Dodonov V. G. Obtaining and oxidizing nanocrystalline nickel-copper powders. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2015. Vol. 23, No. 2. pp. 169–175.
13. Ankur Pandey, Ramachandran Manivannan. A study on synthesis of nickel nanoparticles using chemical reduction technique. *Recent Patents on Nanomedicine*. 2015. Vol. 5, Iss. 1. pp. 33–37.
14. Raj K. J. A., Viswanathan B. Synthesis of nickel nanoparticles with FCC and HCP crystal structures. *Indian Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 50A, Iss. 2. pp. 176–179.
15. Nichugovskiy G. F. Determining the moisture content of chemical substances. Leningrad : Khimiya, 1977. 198 p.
16. Maltseva N. N., Khain V. S. Sodium borohydride. Moscow : Nauka, 1985. 207 p.
17. Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., Hadjipanayis G. C. Borohydride reduction of nickel and copper ions in aqueous and nonaqueous media. Controllable chemistry leading to nanoscale metal and metal boride particles. *Langmuir*. 1994. Vol. 10. pp. 4726–4730.
18. Watzky M. A., Finke R. G. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *Journal of the American Chemical Society*. 1997. Vol. 119, No. 43. pp. 10382–10400.
19. Gavrilova N. N., Nazarov V. V., Yarovaya O. V. Microscopy techniques for determining the particle size in disperse materials: Learner's guide. Moscow : RKhTU im. D. I. Mendeleeva. 2012. 52 p.

**Б. А. Захаров, М. А. Меретуков**

**Золото: упорные руды**

В книге приведены сведения, характеризующие современное состояние химии, минералогии и металлургии золота применительно к переработке упорных руд. Рассмотрены основополагающие факторы, влияющие на выбор оптимальной схемы при переработке золотосодержащих руд месторождений различного типа.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов и студентов, специализирующихся в области гидрометаллургии золота.

На правах рекламы

**По вопросам приобретения книги обращайтесь:**
Тел./факс: (926) 504-89-75, (495) 955-01-75
Эл. почта: books@rudmet.ru
Москва, Ленинский пр-т., д. 6, стр. 2
www.rudmet.ru

«Руда и Металлы»
Издательский дом

# Нецианидные реагенты для извлечения золота из продуктов автоклавного окисления сульфидных концентратов

УДК 669.213

**А. В. Епифоров**, старший научный сотрудник[1], канд. техн. наук, эл. почта: epiforov@irgiredmet.ru
**С. В. Баликов**, главный научный сотрудник[1], докт. техн. наук, эл. почта: balikov@irgiredmet.ru
**А. А. Шипнигов**, инженер[1], магистрант[2], эл. почта: shipn.anton@yandex.ru
**А. А. Лукьянов**, старший научный сотрудник, аспирант[1], эл. почта: laa@irgiredmet.ru

[1] АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов» (АО «Иргиредмет»), Иркутск, Россия.
[2] Иркутский национальный исследовательский технический университет (ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»), Иркутск, Россия.

*Стандартная автоклавно-цианидная технология переработки золотосодержащего сульфидного сырья имеет ряд недостатков, связанных с использованием цианида в качестве растворителя золота. В настоящее время проводят многочисленные исследования по поиску других способов извлечения золота. В статье приведены технологические решения, альтернативные автоклавно-цианидной технологии. Исследования выполнены на кеках автоклавного окисления (POX — Pressure Oxidation) упорных золотосульфидных концентратов из пяти различных месторождений РФ. Концентрат 1 — золотомедный, концентрат 2 — золотопиритный, концентраты 3–5 — пирит-арсенопиритные двойной упорности. Исследованы растворители золота, такие как хлорид, тиосульфат, сульфит, тиоцианат, а также метод извлечения драгоценных металлов из кеков POX восстановительной плавкой на свинцовый коллектор.*
*Исследования по низкотемпературному автоклавному окислению проведены в лабораторном автоклаве объемом 2 дм$^3$ при температуре 110 $^o$C и давлении кислорода 1,5 МПа; по высокотемпературному автоклавному окислению — при температуре 200–220 $^o$C и давлении кислорода 0,7 МПа. Перед низкотемпературным автоклавным окислением концентраты измельчали в бисерной мельнице до $P_{90}$ = = 10 мкм. Высокотемпературное автоклавное окисление проведено при $P_{95}$ = 71 мкм.*
*Показано, что извлечение золота из кеков POX золотосульфидных концентратов нецианидными растворителями составляет 97–98 %, а из концентратов двойной упорности — 86–92 %. Полученные данные сопоставимы с результатами цианирования этих концентратов. Для переработки дважды упорных концентратов можно использовать автоклавно-пирометаллургическую технологию, при этом извлечение золота и серебра составляет 97 и 96 % соответственно.*
*Указанные технологические решения позволяют извлекать золото в кислой среде, что дает возможность исключить из схемы переработки концентратов операции противоточной отмывки и нейтрализации пульпы POX. Исследуемые реагенты являются менее токсичными, чем цианид.*

***Ключевые слова:*** *цветные металлы, золото, сульфидные концентраты, автоклавное окисление, преграббинг, хлоридное выщелачивание, тиосульфатное выщелачивание, тиоцианатное выщелачивание, восстановительная плавка.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.04*

## Введение

Стандартный способ переработки упорных сульфидных золотосодержащих концентратов по автоклавно-цианидной технологии включает стадии автоклавного окисления (POX — Pressure Oxidation) концентратов [1], противоточную отмывку окисленного продукта в сгустителях до pH = 5÷6 и/или его нейтрализацию известковым молоком до pH = 10,5÷11,5 с последующим извлечением золота по схеме CIL, CIP, RIL или RIP в цианистой среде [2]. Такую схему используют на 21 автоклавном заводе для переработки золотосодержащих руд и концентратов по всему миру. Эта технология эффективна для переработки упорных сульфидных концентратов и позволяет извлекать золото, тонковкрапленное в сульфиды.

Автоклавно-цианидная технология имеет ряд недостатков, связанных с использованием цианида в качестве растворителя золота. Во-первых, цианид натрия является высокотоксичным соединением. Отходы предприятий, использующих цианид для растворения золота, следует обезвреживать перед сбросом в окружающую среду специальными реагентами. Во-вторых, окисленная пульпа POX содержит большое количество серной кислоты и растворенных сульфатов металлов, что вызывает необходимость операций противоточной отмывки и/или нейтрализации для достижения pH пульпы, поступающей на цианирование, на уровне 10,5–11,5. В-третьих, цианирование кеков POX позволяет извлекать до 99 % золота. Однако при переработке руд двойной упорности, содержащих сорбционно-активное углеродистое вещество, значительная часть золота может теряться с хвостами цианирования в связи с преграббингом (Preg-Robbing, адсорбция растворенного золота на сорбционно-активное вещество,

содержащееся в руде), который может протекать как при автоклавном окислении при наличии комплексообразователей (например, хлорид-ион, тиоцианат, цианид и др.), так и при цианировании кеков автоклавного окисления [3]. Для минимизации прег-роббинга автоклавное окисление осуществляют с использованием специально очищенной воды (путем обратного осмоса или дистилляции), а также другими технологиями минимизации прег-роббинга [4–6], вплоть до использования свежей воды в открытом цикле [7]. Тем не менее извлечение золота из концентратов двойной упорности колеблется в диапазоне 80–90 %. Все перечисленные недостатки автоклавно-цианидной технологии вызывают существенное увеличение себестоимости получаемого золота.

В настоящее время в мире ведут активные исследования по поиску альтернативных цианированию способов извлечения золота [8].

Одним из вариантов замены цианида является хлорид-ион. Автоклавно-хлоридная технология (процесс PLATSOL™) [9–11] извлечения золота и металлов платиновой группы (PGM) испытана SGS Lakefield Research Limited в пилотном масштабе для переработки полиметаллических (Cu – Ni – Co – Zn – Au – PGM) руд месторождения NorthMet (PolyMet Mining Corp.) в Северной Миннесоте (США) [12]. Технологическая схема PLATSOL включает автоклавное окисление сульфидных концентратов при температуре 220–230 $^{o}$C с добавлением 7–10 г/дм$^3$ хлорида натрия. При этом цветные и драгоценные металлы переходят в раствор. Золото находится в растворе в виде комплекса $[AuCl_4]^-$ ($Eh \geq 1$ *В*; lgβ = 25,3). Процесс растворения золота протекает одновременно с процессом окисления сульфидов в одном аппарате (автоклаве) по реакции

$$Au + 4Cl^- + 3Fe^{3+} = [AuCl_4]^- + 3Fe^{2+}. \quad (1)$$

По результатам пилотных испытаний извлечение золота в раствор составило 90 %. Растворенное золото осаждали из раствора сульфидом меди [12]:

$$2HAuCl_4 + 3CuS + 3H_2SO_4 = \\ = 2Au + 3CuSO_4 + 8HCl + 3S. \quad (2)$$

Еще один нецианидный растворитель золота — тиосульфат-ион [13]. Тиосульфаты являются малотоксичными соединениями и образуют с золотом достаточно прочный комплекс $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ (lgβ = 28,7). Кроме того, использование тиосульфата позволяет значительно снизить прег-роббинг золота при переработке концентратов двойной упорности, так как тиосульфатный комплекс золота не осаждается на углеродистые сорбенты. Тиосульфатное выщелачивание золота из кеков РОХ в промышленном масштабе испытывает компания Barrick Gold на заводе Goldstrike в штате Невада (США) [14].

Другим вариантом автоклавно-тиосульфатной технологии переработки золотосодержащих концентратов является их сверхтонкое измельчение с последующим низкотемпературным автоклавным окислением. Кеки низкотемпературного РОХ содержат элементную серу, которая образуется в соответствии с реакцией

$$MeS_2 + 2O_2 = MeSO_4 + S^0. \quad (3)$$

При обработке этих кеков раствором, содержащим сульфит-ион, образуется тиосульфат по реакции

$$SO_3^{2-} + S^0 = S_2O_3^{2-}. \quad (4)$$

Растворение золота происходит по следующим реакциям [15]:

$$Au + 2S_2O_3^{2-} = Au(S_2O_3)_2^{3-} + e; \quad (5)$$

$$Au^+ + 2SO_3^{2-} = Au(SO_3)_2^{3-}. \quad (6)$$

В качестве источника сульфит-иона можно использовать как готовый реагент, например сульфит натрия, так и сернистый газ, пропускаемый через щелочной раствор. При этом образуется сульфитный раствор в соответствии с реакциями

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3; \quad (7)$$

$$H_2SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O; \quad (8)$$

$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O. \quad (9)$$

Извлекать золото из раствора возможно с использованием ионообменных смол, а также методом химического осаждения [15].

Тиоцианатное выщелачивание является еще одним перспективным направлением извлечения золота в сернокислой [16, 17] среде (pH ≤ 2,0). В качестве окислителя выступают ионы $Fe^{3+}$. Растворение золота протекает при $Eh \geq 420$–450 мВ, золото может находиться в форме комплексов $[Au(SCN)_2]^-$ (lgβ = 17,1) и $[Au(SCN)_4]^-$ (lgβ = 43,9) [8], образующихся по следующим реакциям (10)–(13):

$$Au + 2SCN^- + Fe^{3+} = [Au(SCN)_2]^- + Fe^{2+}; \quad (10)$$

$$Au + 4SCN^- + 3Fe^{3+} = [Au(SCN)_4]^- + 3Fe^{2+}; \quad (11)$$

$$Au + 3[Fe(SCN)]^{2+} + SCN^- = [Au(SCN)_4]^- + 3Fe^{2+}. \quad (13)$$

Для извлечения золота из раствора можно использовать активированный уголь [16] или ионообменные смолы [17].

Автоклавно-пирометаллургическая технология — нецианидный способ извлечения золота из упорного сульфидного сырья [18], основанный на автоклавном окислении золотосульфидных и свинцовых и/или полиметаллических концентратов с последующим кондиционированием и восстановительной плавкой кеков РОХ с получением чернового свинца. Драгоценные металлы извлекают из чернового свинца известными методами [19, 20].

В качестве свинецсодержащего материала можно использовать глет, который смешивают с золотосодержащим кеком РОХ, флюсами, восстановителем и плавят

с получением чернового свинца, который купелируют, получают сплав Доре и оборотный глет. Способ аналогичен пробирной плавке и может быть использован для извлечения золота из высокоуглеродистых сорбционно-активных золотых концентратов, а также полиметаллических концентратов, содержащих драгоценные и цветные металлы. Универсальность способа заключается в том, что, кроме золота, практически полностью извлекается серебро, которое при автоклавном окислении переходит в упорную для цианирования форму аргентоярозита [21]. Также из растворов РОХ можно извлекать цветные металлы [22–24].

Исследования по автоклавному окислению и извлечению золота проведены на золотосульфидных концентратах из пяти различных месторождений Российской Федерации. Все исследуемые концентраты — упорные к цианистому процессу. Содержания основных компонентов в исследуемых концентратах представлены в **табл. 1**.

Таблица 1
**Содержание основных компонентов в исследуемых концентратах**

| Компонент | Концентрат | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Номер концентрата | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | Золотомедный пирит-теннантитовый | Золото-пиритный | Золотосодержащие пирит-арсенопиритные двойной упорности (содержащие органический углерод) | | |
| Содержание компонента, % (мас.) | | | | | |
| Fe | 14,3 | 23,3 | 26,2 | 33,8 | 28,2 |
| Cu | 6,9 | 0,1 | 0,15 | 0,02 | 0,01 |
| S | 20,7 | 24,4 | 23,7 | 36,7 | 24,0 |
| As | 2,3 | 0,8 | 8,3 | 6,8 | 2,2 |
| $C_{орг}$ | – | – | 0,22 | 0,6 | 0,6 |
| Au, г/т | 54,6 | 27,9 | 24,5 | 22,0 | 42,9 |
| Ag, г/т | 92,0 | 46,3 | 7,2 | 9,0 | 4,9 |

### Методики исследований

Исследования по автоклавному окислению проведены в лабораторном автоклаве объемом 2 дм$^3$. Опыты по низкотемпературному РОХ проведены при температуре 110 $^o$C и общем давлении в автоклаве 1,5 МПа ($P_{O_2} \approx$ 1,35 МПа). Опыты по высокотемпературному РОХ выполнены при температуре 200–220 $^o$C и общем давлении в автоклаве 2,4–3,0 МПа ($P_{O_2} \approx$ 0,7 МПа). Продолжительность РОХ контролировали по расходу кислорода при помощи датчика непрерывного измерения.

Перед низкотемпературным окислением концентраты измельчали в бисерной мельнице до $P_{90}$ = 10 мкм. Высокотемпературное окисление проводили при $P_{95}$ = =71 мкм.

Автоклавное окисление концентратов с двойной упорностью (№ 3–5) выполняли на дистиллированной воде для исключения автоклавного прег-роббинга.

Пульпу после высокотемпературного РОХ охлаждали до 90–95 $^o$C и подвергали кондиционированию (Hot curing) [25] при атмосферном давлении для растворения основных сульфатов и частично арсенатов железа для сокращения массы кека РОХ и снижения расхода гидроксида кальция при последующем цианировании. Полученную пульпу фильтровали, кек промывали водой, защелачивали известью до pH = 10,5÷11,0 и цианировали в режиме CIL при концентрации NaCN 2 г/дм$^3$, загрузке активированного угля 5 % (об.) в течение 24 ч. При этом определяли извлечение золота на уголь, расход цианида и извести, а также оптимальную продолжительность выщелачивания.

Кеки низкотемпературного РОХ до цианирования подвергали горячей известковой обработке для удаления элементной серы с последующей заменой жидкой фазы.

В качестве альтернативных цианиду растворителей золота испытаны тиосульфат, сульфит, хлорид и тиоцианат-ионы. Кроме того, испытан метод извлечения драгоценных металлов из кеков РОХ восстановительной плавкой на свинцовый коллектор.

*Автоклавно-хлоридное выщелачивание* золота производили из золотопиритного флотационного концентрата № 2. Автоклавное окисление и сорбционное хлоридное выщелачивание реализовывали в одну и две стадии.

Одностадиальный процессе осуществляли при температуре 220 $^o$C, давлении кислорода 0,7 МПа с добавлением 5 г/дм$^3$ хлорида натрия и 5 % (об.) активированного угля [26]. При двухстадиальном выщелачивании сначала проводили автоклавное окисление при температуре 220 $^o$C и давлении кислорода 0,7 МПа, затем в автоклав добавляли хлорид натрия и активированный уголь. Вторая стадия проходила при температуре 200 $^o$C в течение 30 мин без подачи кислорода. Пульпу после выщелачивания отделяли от насыщенного угля грохочением.

*Тиосульфатное выщелачивание* проводили аммиачно-сульфит-тиосульфатными растворами из кеков РОХ концентратов № 2 и 3. РОХ проводили при 220 $^o$C при $P_{O_2}$ = 0,7 МПа с добавлением NaCl в пульпу (при переработке концентрата № 2) в количестве 20 кг/т для активации золота и интенсификации процесса выщелачивания [27, 28]. При переработке дважды упорного концентрата № 3 NaCl в пульпу не добавляли.

Тиосульфатное выщелачивание кеков РОХ проведено при pH = 9,5 и 5; Ж:Т = 4:1; концентрации реагентов, г/дм$^3$: 50 $Na_2S_2O_3$, 42 $Na_2SO_3$, 20 $NH_4OH$, 2 $CuSO_4$ [27]. Продолжительность выщелачивания составила 24 ч при комнатной температуре.

Выщелачивание золота сульфитными растворами проведено из кеков низкотемпературного РОХ концентратов № 1 и 3. Кеки РОХ выщелачивали раствором сульфита натрия (100 г/дм$^3$) при комнатной температуре, Ж:Т = 10:1 в течение 24 ч.

Таблица 2
**Результаты автоклавного окисления концентратов в оптимальном режиме**

| Номер концентрата | Номер опыта | $t$, °C | $P_{общ}$, МПа | $T$, мин | Выход кека, % | Содержание в кеке, % | | Степень окисления $S^{2-}$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | $S^{2-}$ | $S^0$ | |
| 1 | 1.1 | 200 | 2,4 | 30 | 65,5 | 0,1 | 0,0 | 99,7 |
| | 1.2 | 110 | 1,5 | 300 | 57,8 | 2,1 | 8,2 | 94,1 |
| 2 | 2 | 220 | 3,0 | 90 | 40,5 | 0,2 | 0,0 | 99,7 |
| 3 | 3.1 | 220 | 3,0 | 90 | 55,2 | 0,2 | 0,0 | 99,5 |
| | 3.2 | 110 | 1,5 | 210 | 63,8 | 2,5 | 15,2 | 93,3 |
| 4 | 4 | 220 | 3,0 | 120 | 32,5 | 0,2 | 0,0 | 99,8 |
| 5 | 5 | 200 | 2,4 | 45 | 52,0 | 0,2 | 0,0 | 99,6 |

Таблица 3
**Результаты цианирования кеков РОХ в режиме CIL**

| Номер опыта | Оптимальная продолжительность, ч | Содержание золота, г/т | | $\varepsilon_{Au}$, % | Расход реагентов, кг/т | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Кек РОХ | Кек CIL | | CaO | NaCN |
| 1.1 | 4 | 83,4 | 0,66 | 99,2 | 10,5 | 1,5 |
| 1.2 | 24 | 94,5 | 5,5 | 94,2 | 210,0 | 31,0 |
| 2 | 16 | 85,2 | 1,1 | 98,4 | 8,5 | 1,5 |
| 3.1 | 18 | 44,4 | 5,2 | 88,3 | 9,5 | 3,0 |
| 3.2 | 24 | 38,4 | 5,5 | 85,7 | 250,0 | 10,5 |
| 4 | 8 | 67,7 | 9,5 | 86,0 | 8,0 | 5,1 |
| 5 | 24 | 82,5 | 9,8 | 88,1 | 10,0 | 2,5 |

В опытах с диоксидом серы раствор гидроксида натрия (20 г/дм$^3$) нагревали до температуры 80 °C и через трубку подавали $SO_2$. В образующийся сульфитный раствор подавали кек РОХ, содержащий элементную серу и проводили выщелачивание золота.

*Тиоцианатное выщелачивание* золота проведено на золотомедном концентрате № 1, пиритном концентрате № 2 и пирит-арсенопиритном концентрате двойной упорности № 4.

Пульпу после высокотемпературного РОХ остужали до 90–95 °C, добавляли 1–2 г/дм$^3$ роданида калия и активированный уголь 5 % (об.). Выщелачивание проводили 1 ч при атмосферном давлении. Насыщенный уголь отделяли грохочением.

*Автоклавно-пирометаллургический метод* испытан на пирит-арсенопиритных концентратах двойной упорности № 4 и 5. В качестве свинецсодержащего сырья использовали свинцово-цинковый флотоконцентрат одного из месторождений РФ состава, %: 33,2 Pb; 18,3 Zn; 12,3 Fe; 19 S и 235 г/т Ag; 0,04 г/т Au. Испытания проведены в пилотном масштабе [22].

Концентраты № 4 и 5 смешивали со свинцово-цинковым концентратом в соотношении 1:1:2. Смесь окисляли в горизонтальном четырехсекционном автоклаве непрерывного действия объемом 40 дм$^3$ при температуре 220 °C и давлении 3 МПа. Было переработано 100 кг смеси.

Кеки РОХ кондиционировали, фильтровали и подвергали горячей щелочной обработке: (100 г/дм$^3$ NaOH), Ж:Т = 2,5:1. Далее кеки РОХ сушили, смешивали с флюсами (кварцевый песок и известь) и плавили в рудно-термической печи с объемом камеры 3 дм$^3$ при 1200 °C. Плавку проводили в накопительном режиме. В качестве восстановителя использовали кокс.

Для очистки свинца от мышьяка и сурьмы использовали щелочное рафинирование (процесс Гарриса) [19, 20, 29]. Для извлечения драгоценных металлов из чернового свинца использовали металлический цинк (способ Паркеса) [19, 20, 29]. Из полученной серебряной пены при 1250 °C возгоняли цинк. Полученный после возгонки цинка свинцовый сплав купелировали для получения золотосеребряного сплава [22].

## Результаты исследований и их обсуждение

### *Автоклавное окисление*

В лабораторном масштабе определены оптимальные условия для автоклавного окисления исследуемых концентратов. Результаты опытов в оптимальном режиме представлены в **табл. 2**.

Показано, что в процессе высокотемпературного РОХ сульфиды окисляются на 99 %. При низкотемпературном РОХ степень окисления серы составляет 93–94 %, при этом значительная доля серы в кеках присутствует в элементной форме.

Извлечение меди в раствор из концентрата № 1 составило 99 % при высокотемпературном РОХ, при низкотемпературном — 90 %. Медь из растворов РОХ извлекают в отдельном цикле [23, 24].

### *Цианирование кеков РОХ*

Результаты цианирования кеков РОХ представлены в **табл. 3**. Номера опытов в табл. 3 соответствуют номерам опытов РОХ в табл. 2.

Показано, что извлечение золота из кеков РОХ цианированием достигает 99 %. Однако при цианировании кека низкотемпературного РОХ концентрата № 1 извлечение золота составило 94 %, что связано с неполным окислением сульфидов и пассивацией золота пленками серы и продуктами ее растворения. Низкое извлечение золота из концентратов № 3–5 связано с прег-роббингом в процессе цианирования, а в опыте № 3.2 —

с недостаточным окислением сульфидов и пассивацией золота вторичными пленками. Извлечение серебра из концентратов № 1 и 2 в среднем составляло 20–30 %, из концентратов двойной упорности № 3–5 — не превышало 11 %.

Продолжительность цианидного выщелачивания в опытах составляла от 4 до 24 ч. В опытах с низкотемпературным РОХ (№ 1.2 и 3.2) отмечен высокий расход извести и цианида, что связано с присутствием элементной серы в кеках РОХ.

### *Автоклавно-хлоридное выщелачивание*

В **табл. 4** представлены результаты по автоклавно-хлоридному выщелачиванию золота из золотопиритного концентрата № 2.

Показано, что извлечение золота при автоклавно-хлоридном выщелачивании сопоставимо с цианированием. Извлечение серебра составило 20–21 %. Отмечена высокая скорость процесса при данных условиях 0,5 ч. Главный минус технологии — высокий износ угля и потери золота с угольной крошкой. Кроме того, технология не подходит для сульфидных концентратов двойной упорности, так как добавление хлора в процесс РОХ усиливает прег-роббинг.

### *Тиосульфатное выщелачивание*

Результаты опытов по амиачно-сульфит-тиосульфатному выщелачивания золота из кеков РОХ представлены в **табл. 5**.

Показано, что извлечение золота из кеков РОХ аммиачно-сульфит-тиосульфатными растворами сопоставимо с извлечением золота при цианировании. Извлечение серебра из концентрата № 2 составляло 66,4 %, из концентрата двойной упорности № 3 — 45,9 %. Основными недостатками данного метода являются высокие концентрации реагентов в растворе и их расход, сложная схема извлечения золота из раствора выщелачивания [13], значительная продолжительность процесса (16–24 ч).

Результаты опытов по низкотемпературному РОХ и сульфитному выщелачиванию золота из концентратов № 1 и 3 представлены в **табл. 6**.

Показано, при сульфитном выщелачивании кеков низкотемпературного РОХ извлечение золота из золотомедного концентрата № 1 и концентрата двойной упорности № 3 сопоставимо с извлечением золота при цианировании кеков высокотемпературного РОХ. При этом показатель извлечения золота из кеков низкотемпературного РОХ цианированием ниже (см. табл. 3). Извлечение золота из концентрата двойной упорности сульфитным выщелачиванием составило 92,5 %, что на 6,8 % больше, чем при цианировании. Извлечение серебра из концентрата № 1 составляло 45–50 %, из концентрата № 3 — 55–65 %, что значительно выше, чем при цианировании.

### *Тиоцианатное выщелачивание*

Результаты опытов РОХ и тиоцианатному извлечению золота из концентратов № 1, 2 и 4 представлены в **табл. 7**.

Показано, что тиоцианатным выщелачиванием кеков РОХ извлекается до 98 % золота. Извлечение золота из концентрата двойной упорности № 4 составило 90,2 %, что на 4 % выше, чем при цианировании. Извлечение серебра было на уровне цианидного выщелачивания. Концентрация $SCN^-$ для концентратов должна составлять 0,9–1,2 г/дм$^3$. Для извлечения золота из раствора можно использовать активированный уголь [16]. Преимущества данной технологии: использование

Таблица 4
**Результаты автоклавно-хлоридного выщелачивания золота**

| Режим | Выход кека, % | Содержание Au в кеке, г/т | $\varepsilon_{Au}$ на уголь, % |
|---|---|---|---|
| Одна стадия | 80,6 | 4,16 | 88,0 |
| Две стадии | 66,8 | 0,66 | 98,4 |

Таблица 5
**Результаты опытов по тиосульфатному выщелачиванию кеков РОХ**

| Номер концентрата | Результаты РОХ | | Показатели тиосульфатного выщелачивания | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Выход кека РОХ, % | Степень окисления S, % | pH | $C_{Au}$, мг/дм$^3$ | Содержание Au, г/т | | $\varepsilon_{Au}$, % |
| | | | | | в кеке | исходное | |
| 2 | 92,3 | 99,7 | 9,5 | 6,9 | 0,52 | 28,1 | 98,2 |
| | 90,8 | 99,8 | 5,2 | 6,4 | 0,48 | 26,1 | 98,2 |
| 3 | 91,2 | 99,8 | 9,6 | 5,8 | 2,9 | 26,1 | 88,9 |
| | 90,5 | 99,6 | 4,9 | 5,9 | 3,8 | 27,4 | 86,1 |

Таблица 6
**Результаты выщелачивания золота сульфитными растворами**

| Номер концентрата | Результаты РОХ | | | Выщелачивание золота | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Выход кека, % | Содержание, % | | Реагент | $C_{Au}$, мг/дм$^3$ | Выход кека, % | Содержание Au, г/т | | $\varepsilon_{Au}$, % |
| | | $S^{2-}$ | $S^0$ | | | | в кеке | исходное | |
| 1 | 66,2 | 8,4 | 7,8 | $Na_2SO_3$ | 8,3 | 86,0 | 1,3 | 84,1 | 98,5 |
| | | | | $SO_2$ | 8,9 | 86,9 | 0,7 | 89,6 | 99,5 |
| 3 | 70,3 | 11,1 | 12,8 | $Na_2SO_3$ | 3,6 | 87,2 | 2,9 | 38,5 | 92,5 |
| | | | | $SO_2$ | 3,4 | 86,9 | 2,8 | 36,4 | 92,3 |

Таблица 7
**Результаты тиоцианатного выщелачивания кеков POX**

| Номер концентрата | Результаты POX | | | | Тиоцианатное выщелачивание золота | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Степень окисления S, % | Выход кека, % | *Eh*, мВ | pH | $C_{CNS^-}$, г/дм$^3$ | Содержание Au, г/т | | $\varepsilon_{Au}$, % |
| | | | | | | Кек POX | Кек CIL | |
| 1 | 99,8 | 64,8 | 479 | 0,9 | 1,2 | 84,3 | 1,5 | 98,2 |
| 2 | 99,7 | 66,4 | 467 | 0,5 | 0,6 | 42,0 | 10,2 | 75,7 |
| | 99,6 | 60,3 | 495 | 0,5 | 0,9 | 46,3 | 1,1 | 97,6 |
| 4 | 99,7 | 56,7 | 550 | 0,4 | 0,9 | 44,8 | 4,4 | 90,2 |

менее токсичного реагента, чем цианид; отсутствие необходимости в отмывке и нейтрализации пульпы; высокая скорость процесса (0,5–1,0 ч); отсутствие необходимости использовать кислород в качестве окислителя. Недостаток — низкое извлечение золота при переработке концентратов двойной упорности.

***Автоклавно-пирометаллургическая технология***

В процессе пилотных испытаний POX смеси золотосульфидных концентратов № 4 и 5 со свинцово-цинковым концентратом степень окисления сульфидов составила более 99 %. Извлечение серы, мышьяка и цинка в раствор составило 60, 35, и 94 % соответственно. Извлечение свинца, золота и серебра в черновой металл в процессе восстановительной плавки составило 95, 97 и 96 % соответственно. При переработке чернового свинца получен серебряно-золотой слиток массой 13,5 г с содержанием золота 8,33 % и серебра 91,62 %. Попутное извлечение сурьмы составило 73,5 %. Попутное сквозное извлечение цинка с использованием химического осаждения из растворов POX карбонатом натрия составило 92,5 %, получен цинковый концентрат, содержащий 57 % цинка [22].

Показано, что данный метод позволяет достигать высоких извлечений драгоценных и цветных металлов в товарные продукты даже при переработке сорбционно-активных золотосодержащих концентратов двойной упорности.

## Заключение

Исследования по переработки золотосодержащих флотоконцентратов различного вещественного состава показали технологические решения, альтернативные стандартной автоклавно-цианидной технологии.

Использование хлорид-, тиосульфат-, сульфит- и тиоцианат-ионов позволяет достигать сопоставимого с цианированием извлечения золота из кеков POX. Для сульфидных золотосодержащих и золотомедных концентратов извлечение золота составляет 97–98 %, для золотых концентратов двойной упорности — 86–92 %.

Разработанные технические решения позволяют извлекать золото в кислой среде, что дает возможность исключить из схемы переработки концентратов операции противоточной отмывки и нейтрализации пульпы POX. Рассмотренные реагенты менее токсичны, чем цианид, и не требуют дополнительных затрат на обезвреживание хвостов выщелачивания.

В результате пилотных испытаний автоклавно-пирометаллургической технологии совместной переработки сорбционно-активных золотосодержащих и свинецсодержащих концентратов извлечение свинца, золота и серебра составило 95, 97 и 96 % соответственно. Данная альтернативная технология является комплексной и может применяться для переработки высокоуглеродистых золотосодержащих концентратов двойной упорности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Epiforov A. V., Balikov S. V.** Pressure oxidation as a universal method for processing sulphide concentrates of precious and base metals // 29th International Mineral Processing Congress – IMPC-2018. Moscow, 2018. P. 3776–3789.
2. **Баликов С. В., Гудков С. С., Емельянов Ю. Е., Богородский А. В.** и др. Автоклавное окисление золотосодержащих руд и концентратов. — Иркутск : ОАО «Иргиредмет», 2016. — 471 с.
3. **Kaplan S. F., Dolotov A. S., Kovalev V. N.** Influence of halide and pseudohalide ions on gold extraction from double refractory concentrates in POX-CIL process // 29th International Mineral Processing Congress – IMPC-2018. Moscow, 2018. P. 2782–2790.
4. **Pat. 5851499 US.** Method for pressure oxidizing gold-bearing refractory sulfide ores having organic carbon / Gathje J. C., Simmons G. L. ; 1998.
5. **Пат. 2514900 РФ.** Способ переработки золотосодержащих концентратов двойной упорности / Шнеерсон Я. М., Чугаев Л. В., Фёдоров В. К., Лапин А. Ю., Зайцев П. В. и др. ; заявл. 04.07.2012 ; опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1.
6. **Kaplan S. F., Dolotov A. S., Kovalev V. N.** Utilization of highly saline recycling industrial water and its influence on the extraction of gold from double refractory concentrates in the framework of autoclave technology (POX-CIL) // 29th International Mineral Processing Congress – IMPC-2018. Moscow, 2018. P. 2791–2799.
7. **Zaytsev P., Shneerson Ya., Fedorov V., O'Callaghan J.** et al. Pokrovskiy pressure oxidation (POX) hub // Proceedings of ALTA 2013. Gold Session. — Perth, 2013. P. 33–66.
8. **Aylmore M. G.** Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores / Gold Ore Processing. Mike D. Adams (Editor). Chapter 27. 2016. P. 447–484. DOI: 10.1016/B978-0-444-63658-4.00027-X.
9. **Pat. 6315812 US.** Oxidative pressure leach recovery using halide ions / Fleming C. A., Dreisinger D. B., O'Kane P. T. ; 2001.

10. **Ferron C. J., Fleming C. A., O'Kane P. T., Dreisinger D.** Pilot plant demonstration of the PLATSOL™ process for the treatment of the NorthMet copper-nickel-PGM deposit // Mining Engineering. 2002. Vol. 54, No. 12. P. 33–39.
11. **Ferron C. J., Fleming C. A.** Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold — going full circle // SGS Minerals Services. Technical Paper. 2003. № 1. P. 1–10.
12. **Dreisinger D.** Keynote address: hydrometallurgical process development for complex ores and concentrates // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2009. Vol. 109. P. 253–271.
13. **Pat. 5785736 US.** Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation, thiosulfate leaching and resin-in-pulp adsorption / Thomas K. J., Fleming C., Marchbank A. R., Dreisinger D. 1998.
14. **Choi Y.** Selecting the best process for the treatment of a refractory gold ore – Barrick's experience // Proceedings of ALTA 2016. — Perth, 2016. P. 2–34.
15. **Пат. 2528300 РФ.** Способ переработки сульфидного сырья, содержащего драгоценные металлы / Епифоров А. В., Гудков С. С., Баликов С. В., Богородский А. В. ; заявл. 19.11.2012 ; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 25.
16. **Епифоров А. В., Козлов А. А., Немчинова Н. В., Селезнев А. Н.** Угольно-сорбционное извлечение золота из сернокислых растворов атмосферного выщелачивания золотомедного флотоконцентрата, содержащих тиоцианат-ион // Цветные металлы. 2020. № 1. С. 38–44. DOI: 10.17580/tsm.2020.01.06.
17. **Кононова О. Н., Холмогоров А. Г., Кононов Ю. С.** Сорбционное извлечение золота из растворов и пульп. Химизм процесса, селективность, технология. — Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2018. — 200 с.
18. **Пат. ЕАПО 026707 RU.** Способ извлечения драгоценных металлов из упорного сульфидного сырья / Гуриев В. В., Евтушевич И. И., Дзгоев Ч. Т., Штойк С. Г. и др. ; заявл. 22.01.2015 ; опубл. 31.05.2017, Бюл. № 5.
19. **Чижиков Д. М.** Металлургия свинца. — М. : Металлургиздат, 1944. — 398 с.
20. **Sinclair R. J.** Electrochemical Reduction Processes // The Extractive Metallurgy of Lead. 2009. Chapter 9. P. 151–165.
21. **Pat. 03060172 WO.** High temperature pressure oxidation of ore and ore concentrates containing silver using controlled precipitation of sulfate species / Simmons G. L., Gathje J. C. 2003.
22. **Dzgoev Ch. T., Evtushevich I. I., Shtoik S. G., Gudkov S. S.** et al. Pressure oxidation pyrometallurgical technology of gold-bearing and lead and zinc sulfide concentrates combined treatment // 28th International Mineral Processing Congress. Proceedings – IMPC-2016. Cuébec. Canada. 2016. Paper № 801.
23. **Епифоров А. В., Богородский А. В., Баликов С. В., Емельянов Ю. Е.** и др. Лабораторные исследования высокотемпературного автоклавного окисления полиметаллических золотосодержащих сульфидных концентратов // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2012. № 1. С. 116–119.
24. **Mikhailova A. N., Faiberg A. A., Gudkov S. S., Dementev V. Ye.** New technology of base metals precipitation with hydrogen sulfide obtained using Desulfurella acetivorans and Desulfurella kamchatkensis // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1130. P. 477–481.
25. **Fleming C. A.** Basic iron sulphate – a potential killer for pressure oxidation processing of refractory gold concentrates if not handled appropriately // SGS Minerals Services. Technical Paper 2009. № 6. P. 1–10.
26. **Пат. ЕАПО 017438 RU.** Способ переработки сырья, содержащего благородные металлы и сульфиды / Богородский А. В., Емельянов Ю. Е., Баликов С. В. ; заявл. 02.09.2009 ; опубл. 29.04.2011.
27. **Пат. 2447166 РФ.** Способ переработки сульфидного сырья, содержащего благородные металлы / Гудков А. С., Минеев Г. Г., Богородский А. В. ; заявл. 16.06.2010 ; опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10.
28. **Епифоров А. В., Дзгоев Ч. Т., Набиулин Р. Н., Баликов С. В.** Поведение золота при автоклавном окислении сульфидных концентратов в присутствии хлора // Плаксинские чтения-2016. — Санкт-Петербург : МФК «Горный», 2016. С. 309–311.
29. **Марченко Н. В., Вершинина Е. П., Гильдебрандт Э. М.** Металлургия тяжелых цветных металлов. — Красноярск : Сибирский федеральный угиверситет, 2009. — 394 с. ЦМ


*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 37–44*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.04*

**NON-CYANIDE REAGENTS FOR GOLD EXTRACTION FROM THE PRODUCTS OF PRESSURE OXIDATION OF SULPHIDE CONCENTRATES**

**Information about author**
A. V. Epiforov, Senior Researcher[1], Candidate of Technical Sciences, e-mail: epiforov@irgiredmet.ru
S. V. Balikov, Principal Researcher[1], Doctor of Technical Sciences, e-mail: balikov@irgiredmet.ru
A. A. Shipnigov, Engineer[1], Master's Student[2], e-mail: shipn.anton@yandex.ru
A. A. Lukianov, Senior Researcher, Postgraduate Student[1], e-mail: laa@irgiredmet.ru

[1]Irgiredmet JSC (Irkutsk Research & Development Center for Precious and Rare Metals and Diamonds), Irkutsk, Russia.
[2]Irkutsk National Research Technical University (INRTU), Irkutsk, Russia.

**Abstract**
The standard pressure oxidation (POX) technology for sulfide gold-bearing concentrates processing has many problems associated with the use of cyanide as a gold lixiviant. Therefore, works to find of alternative gold recovery methods are currently now. This paper describes some technological solutions, which can become a real alternative to cyanide technology in the future.
Five different refractory gold-bearing concentrates from Russian gold deposits were investigated. Concentrate 1 was gold-copper concentrate. Concentrate 2 was gold-pyrite concentrate. Concentrates 3–5 were pyrite-arsenopyrite double refractory concentrates.
The POX tests at the temperature of 110, 200 and 220 °C and the oxygen pressure of 1.5, 2.4 and 3.0 MPa were carried out. Chloride, thiosulfate, sulfite and thiocyanate were tested as gold lixiviants. The gold recovery by non-cyanide methods was 97–99%, and from double refractory concentrates was 86–92%. The tested reagents are less toxic than cyanide and makes possible to recover gold in acidic POX slurry.
As well, "POX-pyrometallurgical" technology for precious metals recovery from POX cakes to lead collector was tested in pilot scale. It was shown that "POX-pyrometallurgical" technology for preg-robbing concentrates could be used. The recoveries of gold and silver are 97 and 96%, respectively.
**Key words:** non-ferrous metals, gold, sulfide concentrates, pressure oxidation, preg-robbing, chloride leaching, thiosulfate leaching, thiocyanate leaching, reduction smelting.

**References**
1. Epiforov A. V., Balikov S. V. Pressure oxidation as a universal method for processing sulphide concentrates of precious and base metals. *29th International Mineral Processing Congress – IMPC-2018*. Moscow, 2018. pp. 3776–3789.
2. Balikov S. V., Gudkov S. S., Emelianov Yu. E., Bogorodskiy A. V., Epiforov A. V. et al. Pressure oxidation of gold ores and concentrates. Irkutsk : OAO "Irgiredmet", 2016. 471 p.
3. Kaplan S. F., Dolotov A. S., Kovalev V. N. Influence of halide and pseudohalide ions on gold extraction from double refractory concentrates in POX-CIL process. *29th International Mineral Processing Congress – IMPC-2018*. Moscow, 2018. pp. 2782–2790.

4. Pat. 5851499 US. Gathje J. C., Simmons G. L. Method for pressure oxidizing gold-bearing refractory sulfide ores having organic carbon. Published: 1998.
5. Pat. 2514900 RF. Shneerson Ya. M., Chugaev L. V., Fedorov V. K., Lapin A. Yu., Zaytsev P. V. et al. Processing of double refractory gold-bearing concentrates. Applied: 04.07.2012. Published: 10.01.2014. Bulletin No. 1.
6. Kaplan S. F., Dolotov A. S., Kovalev V. N. Utilization of highly saline recycling industrial water and its influence on the extraction of gold from double refractory concentrates in the framework of autoclave technology (POX-CIL). *29th International Mineral Processing Congress – IMPC-2018.* Moscow, 2018. pp. 2791–2799.
7. Zaytsev P., Shneerson Ya., Fedorov V., O'Callaghan J., Haakana T. et al. Pokrovskiy pressure oxidation (POX) hub. *Proceedings of ALTA 2013. Gold Session*. Perth, 2013. pp. 33–66.
8. Aylmore M. G. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. *Gold Ore Processing*. Mike D. Adams (Editor). Chapter 27. 2016. pp. 447–484. DOI: 10.1016/B978-0-444-63658-4.00027-X.
9. Pat. 6315812 US. Fleming C. A., Dreisinger D. B., O'Kane P. T. Oxidative pressure leach recovery using halide ions. Published: 2001.
10. Ferron C. J., Fleming C. A., O'Kane P. T., Dreisinger D. Pilot plant demonstration of the PLATSOL™ process for the treatment of the NorthMet copper-nickel-PGM deposit. *Mining Engineering*. 2002. Vol. 54, No. 12. pp. 33–39.
11. Ferron C. J., Fleming C. A. Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold — going full circle. *SGS Minerals Services*. Technical Paper. 2003. No. 1. pp. 1–10.
12. Dreisinger D. Keynote address: hydrometallurgical process development for complex ores and concentrates. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2009. Vol. 109. pp. 253–271.
13. Pat. 5785736 US. Thomas K. J., Fleming C., Marchbank A. R., Dreisinger D. Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation, thiosulfate leaching and resin-in-pulp adsorption. Published: 1998.
14. Choi Y. Selecting the best process for the treatment of a refractory gold ore – Barrick's experience. *Proceedings of ALTA 2016*. Perth, 2016. pp. 2–34.
15. Pat. 2528300 RF. Epiforov A. V., Gudkov S. S., Balikov S. V., Bogorodskiy A. V. Processing of sulphide stock containing precious metals. Applied: 19.11.2012. Published: 10.09.2014. Bulletin No. 25.
16. Epiforov A. V., Kozlov A. A., Nemchinova N. V., Seleznev A. N. The carbon adsorption of gold from thiocyanate containing sulfuric acid solutions of gold-copper float concentrates atmospheric leaching. *Tsvetnye Metally*. 2020. No. 1. pp. 38–44. DOI: 10.17580/tsm.2020.01.06.
17. Kononova O. N., Kholmogorov A. G., Kononov Yu. S. Extraction of gold from solutions and slurries by sorption. Process chemistry, selectivity, technology. Krasnoyarsk : Sibirskiy federalnyi universitet, 2018. 200 p.
18. Pat. EAPO 026707 RU. Guriev V. V., Evtushevich I. I., Dzgoev Ch. T., Shtoyk S. G. et al. Method for extracting precious metals from refractory sulphide material. Applied: 22.01.2015. Published: 31.05.2017. Bulletin No. 5.
19. Chizhikov D. M. Metallurgy of lead. Moscow : Metallurgizdat, 1944. 398 p.
20. Sinclair R. J. Electrochemical Reduction Processes. The Extractive Metallurgy of Lead. 2009. Chapter 9. pp. 151–165.
21. Pat. 03060172 WO. High temperature pressure oxidation of ore and ore concentrates containing silver using controlled precipitation of sulfate species / Simmons G. L., Gathje J. C.; 2003.
22. Dzgoev Ch. T., Evtushevich I. I., Shtoik S. G., Gudkov S. S. et al. Pressure oxidation pyrometallurgical technology of gold-bearing and lead and zinc sulfide concentrates combined treatment. *28th International Mineral Processing Congress*. Proceedings — IMPC-2016. Cuébec. Canada. 2016. Paper No. 801.
23. Epiforov A. V., Bogorodskiy A. V., Balikov S. V., Emelianov Yu. E. et al. High-temperature pressure oxidation of polymetallic gold-bearing sulphide concentrates: A lab study. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2012. No. 1. pp. 116–119.
24. Mikhailova A. N., Faiberg A. A., Gudkov S. S., Dementev V. Ye. New technology of base metals precipitation with hydrogen sulfide obtained using Desulfurella acetivorans and Desulfurella kamchatkensis. *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1130. pp. 477–481.
25. Fleming C. A. Basic iron sulphate – a potential killer for pressure oxidation processing of refractory gold concentrates if not handled appropriately. *SGS Minerals Services*. Technical Paper. 2009. No. 6. pp. 1–10.
26. Pat. EAPO 017438 RU. Bogorodskiy A. V., Emelianov Yu. E., Balikov S. V. Method for processing raw materials containing noble metals and sulphides. Applied: 02.09.2009. Published: 29.04.2011.
27. Pat. 2447166 RF. Gudgeon A. S., Mineev G. G., Bogorodskiy A. V. Processing of sulphide stock containing precious metals. Applied: 16.06.2010. Published: 10.04.2012. Bulletin No. 10.
28. Epiforov A. V., Dzgoev Ch. T., Nabiulin R. N., Balikov S. V. Behaviour of gold during pressure oxidation of sulphide concentrates in the presence of chlorine. *Plaksin Readings-2016*. Saint Petersburg : MFK "Gornyi", 2016. pp. 309–311.
29. Marchenko N. V., Vershinina E. P., Gildebrandt E. M. Metallurgy of heavy non-ferrous metals. Krasnoyarsk : Sibirskiy federalnyi universitet, 2009. 394 p.

**Металлургия благородных металлов: Учебник. В 2-х кн.**
**Ю. А. Котляр, М. А. Меретуков, Л. С. Стрижко**

В предлагаемом учебнике приведены сведения, характеризующие металлургическое производство благородных металлов. Дана историческая справка о зарождении и развитии металлургии золота, серебра и металлов платиновой группы, их мировом производстве, структуре потребления, валютной функции и областях применения. Описаны технологии извлечения золота и серебра из россыпных и коренных (рудных) месторождений, подготовительные, обогатительные и металлургические операции. Рассмотрена практика зарубежных и российских металлургических и аффинажных заводов. Приведены сведения о вторичной металлургии благородных металлов, включающие характеристики и классификацию сырья, методы его обогащения и металлургической обработки, а также описание технологий, используемых для извлечения благородных металлов за рубежом и в России.

Книга предназначена для инженерно-технических работников и студентов, специализирующихся в области металлургического производства благородных металлов.

На правах рекламы

По вопросам приобретения книги обращайтесь:
119049, Москва, Ленинский проспект, д.6, стр. 2
(НИТУ МИСиС, "А"-корпус), 6-й этаж, офис 624.
E-mail: books@rudmet.ru
Тел.: (495) 955-01-75

«Руда и Металлы»
Издательский дом

# Влияние легирующих, модифицирующих и флюсовых добавок на насыщение алюминия водородом

УДК 669.046.516 : 669.71

**В. Н. Баранов**, *директор*[1], *канд. техн. наук, эл. почта: vnbar79@mail.ru*
**Б. П. Куликов**, *ведущий научный сотрудник*[1], *докт. хим. наук, эл. почта: kulikov-boris@yandex.ru*
**Е. Г. Партыко**, *младший научный сотрудник*[1], *эл. почта: elforion@mail.ru*
**А. А. Косович**, *старший преподаватель*[1], *канд. техн. наук, эл. почта: a-herz@mail.ru*

[1]*Институт цветных металлов и материаловедения, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия.*

*Приведены результаты лабораторных исследований влияния легирующих, модифицирующих и флюсовых добавок при их дозировках, соответствующих нормам расхода, применяемым на алюминиевых заводах АО «РУСАЛ», на насыщение расплава технического алюминия водородом. Проведено сопоставление результатов анализов на водород, полученных экспресс-анализом жидкого алюминия с помощью прибора Alu Compact, и твердого алюминия на специализированном высокочувствительном магнитном масс-спектрометре АВ-1. Установлено, что максимальное насыщение алюминия водородом происходит при использовании порошковых рафинирующих флюсов и легирующих добавок, содержащих галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые из которых образуют кристаллогидраты. Показано, что порошковые флюсы и легирующие добавки с флюсовыми компонентами содержат кристаллизационную и гигроскопическую воду, и при их введении в расплав увеличивается концентрация водорода в металле на 35–100 %. На основании результатов исследований предложены технические решения, направленные на снижение степени насыщения расплава алюминия водородом. Одно из наиболее эффективных — использование плавленых кусковых флюсов. В качестве технических решений для снижения степени насыщения расплава алюминия водородом при введении в него легирующих, рафинирующих и модифицирующих присадок было предложено:*

- *использовать плавленые кусковые рафинирующие и покровно-рафинирующие флюсы и отказаться от использования порошковых флюсов;*
- *обеспечить входной контроль флюсов и легирующих добавок, содержащих флюсы;*
- *хранить флюсы и легирующие добавки с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов в условиях, исключающих насыщение их гигроскопичной влагой;*
- *увеличить расход плавленых рафинирующих флюсов в 1,5–2 раза при приготовлении алюминиево-магниевых сплавов.*

***Ключевые слова:*** *алюминий, отбор проб металла, порошковые галогенидсодержащие флюсы, легирующие добавки, насыщение алюминия водородом, дифференциально-термический анализ, эндотермический эффект, гигроскопичная влага, кристаллизационная влага.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.05*

## Введение

Практика приготовления алюминиевых сплавов в промышленных условиях показала, что после заливки металла в миксер и введения в расплав легирующих, модифицирующих и флюсовых добавок концентрация водорода в сплаве повышается на 0,05–0,09 см$^3$/100 г Al. Это обстоятельство вызвало необходимость проведения дополнительных исследований для оценки влияния традиционно применяемых легирующих, модифицирующих и флюсовых добавок на насыщение расплава водородом. Примесь водорода приводит к образованию газовой и газоусадочной пористости и оказывает отрицательное влияние на технологические свойства продукции из алюминия и его сплавов [1–11].

Цель исследований — в лабораторных условиях оценить изменение концентрации водорода в техническом алюминии после введения в расплав:

- рафинирующих флюсов Экораф-Ф5, Экораф-Ф1;
- покровно-рафинирующего флюса ФПР 23;
- таблетированной лигатуры Al – 80 % Ti;
- легирующей добавки Mn + флюс;
- легирующей добавки Cu + флюс;
- легирующей добавки Fe + флюс;
- легирующей добавки Si технический;
- легирующей добавки Mg металлический;
- модифицирующей лигатуры Al – 10 % Sr;
- модифицирующей лигатуры Al – 5 % Ti – 1 % B при дозировке, соответствующей действующим на алюминиевых заводах нормам расхода добавок.

Образцы флюсов, легирующих и модифицирующих добавок для исследований были предоставлены АО «РУСАЛ».

## Методика исследований

Исследования состава флюсов выполнены методами рентгенофазового анализа (РФА) и термогравиметрии. Фазовый анализ провели на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Cu $K_\alpha$-излучении. Съемку рентгенограмм осуществляли на порошках

в диапазоне углов 2θ от 5 до 70° с шагом 0,03 град, скорость сканирования — 1,5 град/мин. Результаты обрабатывали с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов, совмещающей качественный и полуколичественный анализ (по методу «корундовых чисел»).

Дифференциально-термический анализ выполнен на синхронном термическом анализаторе SDT Q 600, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 (приставка для анализа газов, выделяющихся при термическом анализе). Комплекс позволяет во время нагрева образца одновременно получать данные о изменении веса образца, тепловых эффектах в системе и составе выделяющихся газов. Съемку термограмм выполняли при нагревании образца со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха до температуры 300–350 °С, скорость продувки воздуха — 50 мл/мин. Навески образцов исследуемых флюсов и легирующих добавок, содержащих флюсы, составляли 20 мг. Для оценки их влияния на изменение концентрации водорода в алюминии провели серию лабораторных опытов.

Расплав алюминия готовили в индукционной печи ИАТ 0,06. Температуру металла контролировали пирометром testo 835-T2 с подключаемой термопарой ТП 008 #21-ANXGX. Для измерения концентрации водорода в расплаве алюминия при его обработке легирующими добавками и флюсами применяли прибор ALU COMPACT II [12]. Принципиальная схема эксперимента показана на **рис. 1**. Содержание водорода определяли по выделению из расплава охлаждаемого металла «первого пузырька».

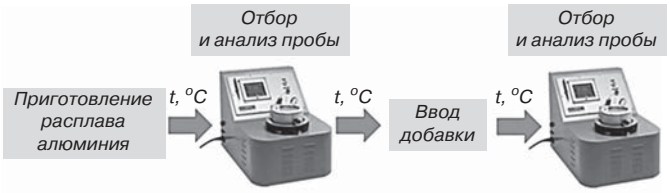



**Рис. 1.** Схема эксперимента определения степени насыщения расплава алюминия водородом

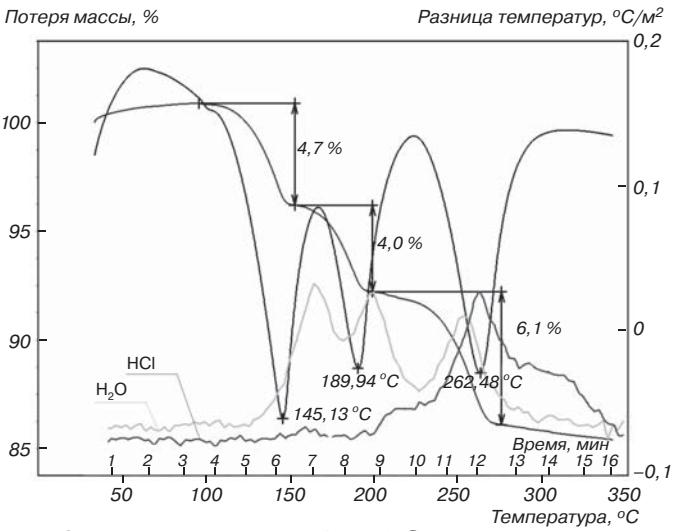



**Рис. 2.** Дериватограмма флюса Экораф-Ф5

Методика оценки насыщения технического алюминия водородом при введении в него порошковых флюсов и добавок включала плавление в индукционной печи ИАТ 0,06 алюминия технической чистоты марки А8 весом 5 кг. При достижении температуры расплава 720 °С отбирали пробу жидкого металла на содержание в нем водорода. Далее в расплав вводили добавки. Расход флюсов и добавок соответствовал действующим на алюминиевых заводах АО «РУСАЛ» нормам. При достижении температуры 720 °С расплав выдерживали 15 мин, затем повторно отбирали и анализировали пробу жидкого металла на водород.

Во всех опытах параллельно определению концентрации водорода в жидком алюминии отливали пробы для анализа содержания водорода в твердом металле до и после введения легирующей, рафинирующей или модифицирующей добавки.

## Результаты лабораторных исследований

### *Влияние флюса Экораф-Ф5 на насыщение алюминия водородом*

Согласно результатам РФА флюс Экораф-Ф5 представлен бишофитом $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, безводным хлоридом магния $MgCl_2$ и хлоридом калия KCl. На дериватограмме флюса Экораф-Ф5 (**рис. 2**) зафиксированы три эндотермических эффекта при 145,13; 189,94 и 262,48 °С. Эти эффекты соответствуют последовательному переходу 6-водного хлорида магния, содержащегося во флюсе, в одноводный [13, 14]:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{145,13\,^{\circ}C} MgCl_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{189,94\,^{\circ}C} \rightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{262,48\,^{\circ}C} MgCl_2 \cdot H_2O. \quad (1)$$

Эндотермический эффект при 145,13 °С сопровождается потерей образцом веса 4,7 % и обусловлен испарением гигроскопичной и кристаллизационной влаги из $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Эндоэффект при 189,94 °С с потерей 4,0 % веса исследуемого образца вызван разложением 4-водного $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ до двуводного $MgCl_2 \cdot 2H_2O$. Эндотермический эффект, соответствующий температуре 262,48 °С, протекает с потерей 6,1 % веса образцом, это связано с переходом двуводного $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ в одноводный $MgCl_2 \cdot H_2O$ и с образованием хлористого водорода HCl в результате пирогидролиза одноводного хлорида магния:

$$MgCl_2 \cdot H_2O \rightarrow MgOHCl + HCl. \quad (2)$$

Выделение HCl при термическом анализе флюса зафиксировано ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 (см. рис. 2). Суммарная потеря веса при нагреве флюса Экораф-Ф5 до 300 °С составила ~14,8 % и вызвана преимущественно выделением влаги из образца.

В составе флюса присутствуют кристаллогидраты хлорида магния, которые являются источником насыщения расплава алюминия водородом.

Для оценки влияния флюса Экораф-Ф5 на загрязнение алюминия водородом определили концентрацию водорода в исходном алюминии, которая составила 0,19 см$^3$/100 г Al. Далее в металл загружали 10 г флюса Экораф-Ф5 для рафинирования. После выдержки расплава в течение 15 мин отобрали пробу алюминия на водород. Концентрация водорода в жидком металле после обработки флюсом увеличилась в два раза и составила 0,38 см$^3$/100 г Al. Основная причина увеличения содержания водорода в металле — присутствие гигроскопической и кристаллизационной влаги во флюсе Экораф-Ф5.

### *Влияние флюса Экораф-Ф1 на насыщение алюминия водородом*

Наличие влаги во флюсе Экораф-Ф1 оценивали по результатам рентгенофазового и термогравиметрического исследования. Фазовый состав флюса представлен в основном хлоридами натрия и калия, а также карналлитом. На дериватограмме флюса Экораф-Ф1 (**рис. 3**) зафиксированы два эндотермических эффекта: при 154,02 и 189,94 °С. При температуре 154,02 °С наблюдается потеря 18,3 % массы образцом, что обусловлено испарением преимущественно кристаллизационной влаги из компонентов флюса. Эндоэффект при температуре 198,11 °С сопровождается потерей массы исследуемого образца на 9,2 %, что также связано с выделением кристаллизационной влаги, содержащейся во флюсе.

Характер дериватограммы флюса Экораф-Ф1 (см. рис. 3) идентичен процессу обезвоживания карналлита $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ при атмосферном давлении на воздухе. Дегидратация $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ протекает в две стадии [7, 8]. Первая — разложение шестиводного карналлита до двуводного $KMgCl_3 \cdot 2H_2O$:

$$KMgCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow KMgCl_3 \cdot 2H_2O + 4H_2O. \quad (3)$$

Это превращение начинается при 105 °С и заканчивается при 170 °С.

Вторая стадия — обезвоживание двуводного карналлита до безводного $KMgCl_3$ — завершается при 235 °С:

$$KMgCl_3 \cdot 2H_2O \rightarrow KMgCl_3 + 2H_2O. \quad (4)$$

Суммарная потеря массы при нагреве флюса Экораф-Ф1 до 300 °С составила ~28,5 %.

Для оценки влияния флюса Экораф-Ф1 на загрязнение алюминия водородом проанализировали концентрацию водорода в исходном алюминии, которая составила 0,21 см$^3$/100 г Al. Далее в расплав загружали 10 г флюса Экораф-Ф1. Концентрация водорода в жидком алюминии после обработки флюсом увеличилась до 0,29 см$^3$/100 г Al.

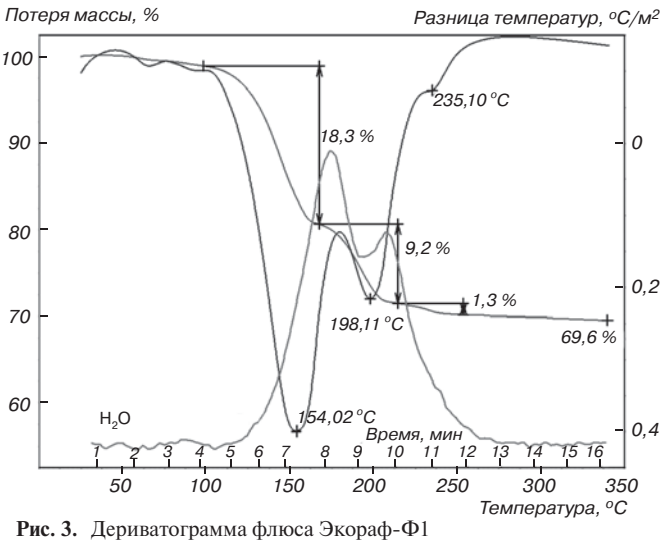



**Рис. 3.** Дериватограмма флюса Экораф-Ф1

### *Влияние флюса ФПР 23 на насыщение алюминия водородом*

На **рис. 4** приведена дериватограмма флюса ФПР 23. На дериватограмме не зафиксированы сколь-либо значимые эндотермические и экзотермические эффекты в области температур до 350 °С. При этом не обнаружено выделения из образца водяного пара, что свидетельствует об отсутствии в составе флюса гигроскопической и кристаллизационной влаги. Суммарная потеря массы образцом при нагреве до 300 °С не превысила 0,6 %.

Эксперимент по обработке жидкого алюминия флюсом показал следующее. Концентрация водорода в исходном алюминии составила 0,21 см$^3$/100 г Al. Далее металл рафинировали флюсом ФПР 23 (расход 10 г). Концентрация водорода в жидком алюминии после рафинирования флюсом ФПР 23 практически не изменилась и составила 0,22 см$^3$/100 г Al.

### *Влияние лигатуры* **Al – Ti** *на насыщение алюминия водородом*

В опытах использовали лигатуру Al – Ti в форме таблеток (Ti 80 % и галогенидсодержащего флюса

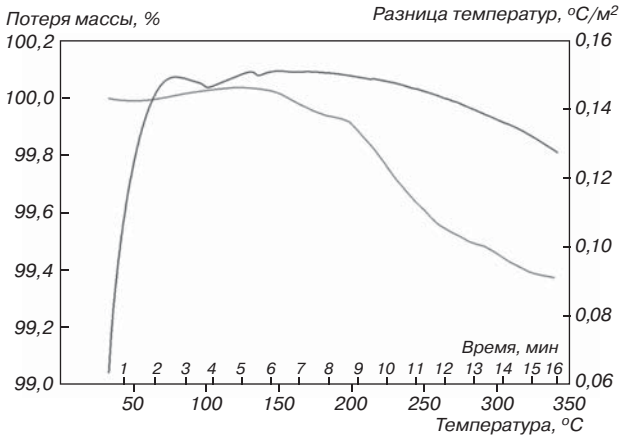



**Рис. 4.** Дериватограмма флюса ФПР 23

20 %). На дериватограмме лигатуры Al – Ti (**рис. 5**) зафиксирован эндотермический эффект с максимумом при 117,04 °С, вызванный испарением гигроскопической влаги в объеме 0,8 % (масс.). Еще один незначительный эндотермический эффект при 168,95 °С сопровождается уменьшением массы на 0,4 % и вызван выделением влаги из флюса, содержащегося в таблетках. Дальнейший нагрев образца показал практическое отсутствие в лигатуре кристаллизационной влаги. Суммарная потеря массы образцом в интервале температур до 350 °С составила 1,8 %.

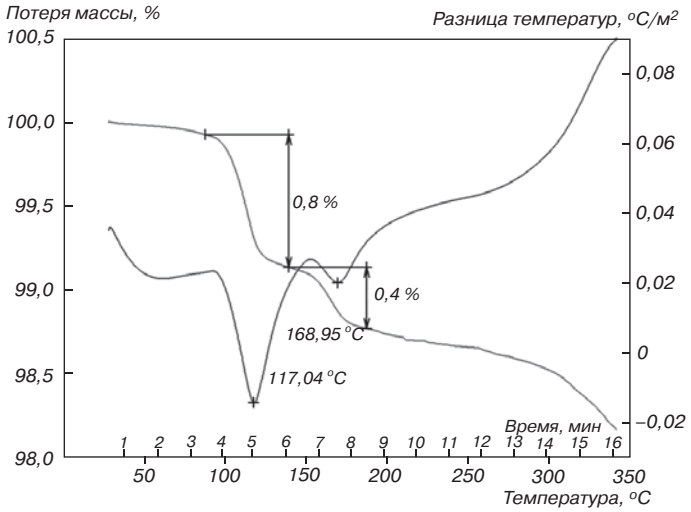



**Рис. 5.** Дериватограмма лигатуры Al – Ti

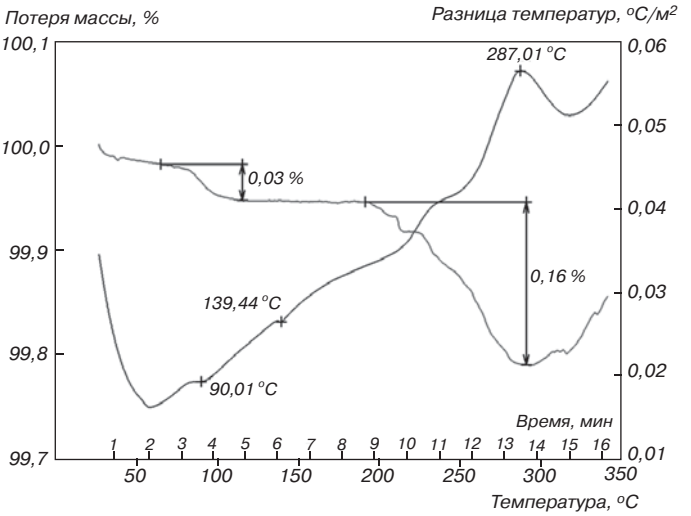



**Рис. 6.** Дериватограмма легирующей добавки Mn + флюс

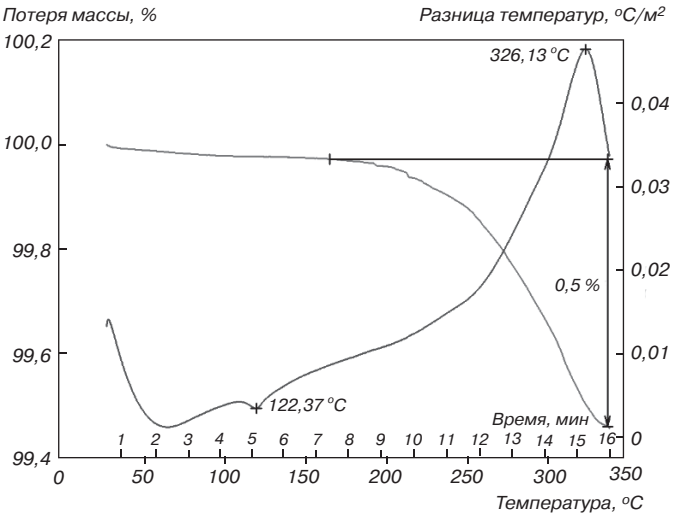



**Рис. 7.** Дериватограмма легирующей добавки Cu + флюс

По результатам анализа концентрация водорода в исходном алюминии составила 0,21 см$^3$/100 г Al. Далее в расплав алюминия вводили лигатуру Al – Ti — 6,25 г в пересчете на титан. Концентрация водорода в жидком алюминии после рафинирования составила 0,24 см$^3$/100 г Al. Незначительное содержание влаги в таблетированной лигатуре Al – Ti привело к увеличению доли водорода в алюминии на 0,03 см$^3$/100 г Al.

### *Влияние легирующей добавки* Mn + *флюс на насыщение алюминия водородом*

В опытах использовали легирующую добавку Mn + флюс в виде таблеток (80 % Mn и 20 % галогенидсодержащего флюса). На дериватограмме добавки (**рис. 6**) не зафиксированы значимые эндотермические и экзотермические эффекты. В процессе анализа не обнаружено выделения водяных паров, что свидетельствует об отсутствии гигроскопической и кристаллизационной влаги в составе легирующей добавки. Суммарная потеря массы образцом при нагреве до 300 °С составила 0,2 %.

Для количественной оценки влияния добавки на насыщение алюминия водородом проанализировали концентрацию водорода в исходном алюминии, которая составила 0,15 см$^3$/100 г Al. Затем в расплав вводили легирующую добавку Mn + флюс (1,875 г в пересчете на марганец). Расчетная концентрация марганца в алюминии — 0,03 %. Концентрация водорода в алюминии после введения легирующей добавки Mn + флюс составила 0,21 см$^3$/100 г Al (увеличение на 0,06 см$^3$/100 г Al).

### *Влияние легирующей добавки* Cu + *флюс на насыщение алюминия водородом*

Легирующую добавку Cu + флюс в опытах использовали в виде таблеток (80 % Cu и 20 % галогенидсодержащего флюса). На дериватограмме легирующей добавки Cu + флюс (**рис. 7**) не зафиксированы значимые тепловые эффекты. Суммарная потеря массы образцом в интервале температур до 350 °С составила 0,5 %. В процессе анализа не зафиксировано выделения водяных паров, что свидетельствует об отсутствии гигроскопической и кристаллизационной влаги в составе легирующей добавки Cu + флюс.

Содержание водорода в исходном алюминии составило 0,19 см$^3$/100 г Al. Далее в расплав вводили легирующую добавку Cu + флюс (50,0 г в пересчете на медь). Расчетная концентрация меди в алюминии — 1 % (вес.). После введения легирующей добавки Cu + флюс концентрация водорода в алюминии соста-

вила 0,20 см$^3$/100 г Al (содержание водорода увеличилось на 0,01 см$^3$/100 г Al, что находится в пределах погрешности измерения).

### *Влияние легирующей добавки* Fe + *флюс на насыщение алюминия водородом*

Легирующую добавку Fe + флюс в опытах использовали в виде таблеток (80 % Fe и 20 % галогенидсодержащего флюса). На дериватограмме легирующей добавки Fe + флюс (**рис. 8**) не зафиксированы значимые эндотермические эффекты. Суммарная потеря массы образцом в интервале температур до 350 °С составила 0,65 %. В процессе анализа не обнаружено выделения водяных паров, что свидетельствует об отсутствии гигроскопической и кристаллизационной влаги в составе легирующей добавки.

Выполнена оценка влияния этой добавки на загрязнение алюминия водородом. Для этого проанализировали концентрацию водорода в исходном алюминии, которая составила 0,20 см$^3$/100 г Al. Далее в алюминий вводили легирующую добавку Fe + флюс (5,00 г в пересчете на железо). Расчетная концентрация железа в алюминии — 0,1 % (вес.). Концентрация водорода в алюминии после введения легирующей добавки Fe + флюс увеличилась до 0,27 см$^3$/100 г Al.

### *Влияние легирующей добавки* Si *технического на насыщение алюминия водородом*

Концентрация водорода в исходном алюминии составила 0,20 см$^3$/100 г Al. Далее в расплав вводили добавку предварительно прогретого кремния в пересчете на его содержание в металле 7 % (вес.). Прогрев кремния проводили при 500 °С в течение 20 мин. После растворения кремния при достижении температуры 720 °С расплав выдержали 15 мин. Затем отобрали пробу жидкого металла на водород. Концентрация водорода в алюминии после введения технического кремния составила 0,25 см$^3$/100 г Al (увеличение на 0,05 см$^3$/100 г Al).

### *Влияние добавки* Mg *металлического на насыщение алюминия водородом*

Для количественной оценки влияния магния на загрязнение алюминия водородом проанализировали концентрацию водорода в исходном алюминии, которая составила 0,15 см$^3$/100 г Al. Затем в расплав вводили добавку Mg металлического марки Мг90 в пересчете на содержание магния в металле 0,3 % (вес.). После введения Mg металлического концентрация водорода в алюминии составила 0,32 см$^3$/100 г Al (увеличилась более чем в два раза).

### *Влияние лигатуры* Al – *10 %* Sr *на насыщение алюминия водородом*

Концентрация водорода в исходном алюминии составила 0,19 см$^3$/100 г Al. Затем в расплав вводили добавку лигатуры Al – Sr в пересчете на содержание стронция в металле 0,02 % (вес.). Концентрация водорода в алюминии после введения указанной лигатуры составила 0,23 см$^3$/100 г Al (увеличилась на 0,04 см$^3$/100 г Al).

### *Влияние лигатуры* Al – *5 %* Ti – *1 %* B *на насыщение алюминия водородом*

Выполнена оценка влияния лигатуры Al – 5 % Ti – 1 % B на загрязнение алюминия водородом. Для этого определили концентрацию водорода в исходном алюминии, которая составила 0,18 см$^3$/100 г Al. Затем в расплав вводили 2,5 г указанной лигатуры. Концентрация водорода в алюминии после внесения лигатуры составила 0,20 см$^3$/100 г Al (увеличилась на 0,02 см$^3$/100 г Al).

### *Сравнение результатов по содержанию водорода в алюминии, полученных экспресс-анализом жидкого металла и методом вакуум-нагрева твердых проб*

Результаты анализов влияния жидкого алюминия на водород, полученные экспресс-анализом с помощью прибора Alu Compact представлены в **таблице**. Для получения твердых проб параллельно экспресс анализу жидкого металла проводили заливку алюминия в специальный медный кокиль Ренсли (**рис. 9**).

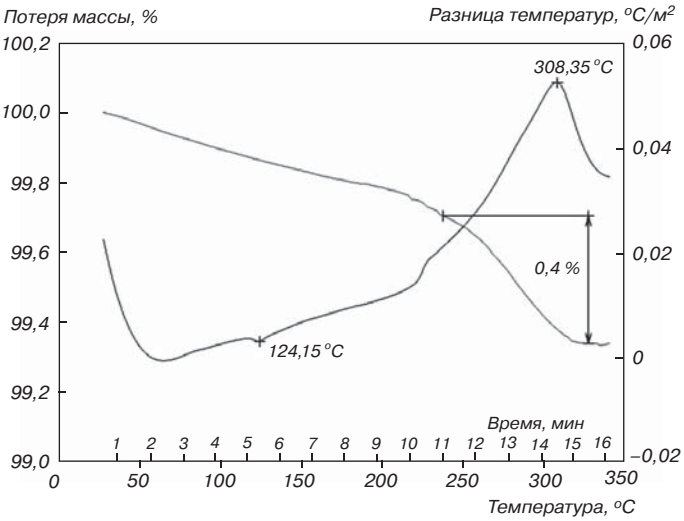



**Рис. 8.** Дериватограмма легирующей добавки Fe + флюс

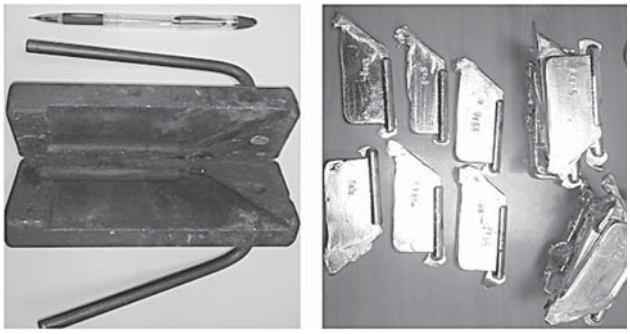


**Рис. 9.** Кокиль Ренсли и отливаемые в него пробы

**Результаты определения содержания водорода в алюминии разными методами**

| Добавка, % | До введения добавки | | | После введения добавки | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Экспресс-метод (Alu Compact) | | Метод вакуум-нагрева (АВ-1) | Экспресс-метод (Alu Compact) | | Метод вакуум-нагрева (АВ-1) |
| 7 Si | 0,19 | 0,20±0,010 | 0,154 | 0,24 | 0,25±0,021 | 0,226 |
| | 0,20 | | | 0,27 | | |
| | 0,21 | | | 0,23 | | |
| 0,1 Al – Ti | 0,23 | 0,21±0,021 | 0,159 | 0,26 | 0,24±0,020 | 0,197 |
| | 0,20 | | | 0,24 | | |
| | 0,19 | | | 0,22 | | |
| 0,03 Mn | 0,17 | 0,15±0,021 | 0,126 | 0,21 | 0,21±0,010 | 0,175 |
| | 0,16 | | | 0,20 | | |
| | 0,13 | | | 0,22 | | |
| 0,1 Fe | 0,25 | 0,20±0,062 | 0,19 | 0,28 | 0,27±0,010 | 0,23 |
| | 0,13 | | | 0,26 | | |
| | 0,22 | | | 0,27 | | |
| 0,3 Mg | 0,16 | 0,15±0,010 | 0,128 | 0,34 | 0,32±0,021 | 0,274 |
| | 0,14 | | | 0,30 | | |
| | 0,15 | | | 0,33 | | |
| Флюс Экораф-Ф5 | 0,22 | 0,19±0,031 | 0,164 | 0,38 | 0,38±0,010 | 0,272 |
| | 0,20 | | | 0,37 | | |
| | 0,16 | | | 0,39 | | |
| Флюс ФПР 23 | 0,21 | 0,21±0,007 | 0,117 | 0,21 | 0,22±0,012 | 0,121 |
| | 0,20 | | | 0,23 | | |
| | 0,21 | | | 0,23 | | |
| Флюс Экораф-Ф1 | 0,22 | 0,21±0,010 | 0,162 | 0,30 | 0,29±0,007 | 0,212 |
| | 0,20 | | | 0,29 | | |
| | 0,21 | | | 0,29 | | |
| 0,02 Al – Sr | 0,18 | 0,19±0,010 | 0,191 | 0,24 | 0,23±0,012 | 0,209 |
| | 0,20 | | | 0,22 | | |
| | 0,19 | | | 0,22 | | |
| Al – 5 Ti – 1 B | 0,17 | 0,18±0,010 | 0,156 | 0,20 | 0,20±0,007 | 0,231 |
| | 0,19 | | | 0,19 | | |
| | 0,18 | | | 0,20 | | |
| 1 Cu | 0,19 | 0,19±0,007 | 0,164 | 0,20 | 0,20±0,007 | 0,172 |
| | 0,19 | | | 0,21 | | |
| | 0,20 | | | 0,20 | | |

Содержание водорода в твердых пробах (см. таблицу) определяли нагревом в вакууме на специализированном высокочувствительном магнитном масс-спектрометре АВ-1 [15].

Сравнение концентрации водорода в расплавленном и в закристаллизованном алюминии показало, что практически во всех случаях в пробах твердого металла она меньше, чем в расплаве. Это связано с уменьшением растворимости водорода в алюминии и его сплавах при охлаждении расплава и кристаллизации металла. Так, средняя концентрация водорода в жидком алюминии до введения добавки составила 0,189 см$^3$/100 г Al, а в твердом металле — 0,156 см$^3$/100 г Al.

## Заключение

В результате исследований установлено, что максимальное насыщение алюминия водородом происходит при использовании порошковых рафинирующих флюсов и легирующих добавок, содержащих галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые из которых образуют кристаллогидраты. Порошковые флюсы, содержащие гигроскопическую и кристаллизационную влагу, повышают содержание водорода в алюминии на 35–100 %.

Сильным источником загрязнения алюминиевых сплавов водородом является металлический магний, растворимость водорода в котором достигает 20 см$^3$/100 г металла. При растворении в алюминии даже небольших добавок магния концентрация водорода в сплаве увеличивается в 1,5–2,5 раза.

Среднее содержание водорода в пробах твердого металла меньше, чем в расплавленном алюминии в среднем на 17,5 % в силу естественной дегазации при охлаждении и кристаллизации. Практически для всех присадок, при использовании которых произошло увеличение содержания водорода, характерно синхронное его изменение в жидком и в твердом металле, причем в твердом металле эти изменения менее значительны. Незначительное увеличение концентрации водорода в алюминии при легировании добавками, не содержащими влаги, происходит в результате контакта расплава с влагой воздуха при перемешивании металла в ходе процесса.

В качестве технических решений для снижения степени насыщения расплава алюминия водородом при введении в него легирующих, рафинирующих и модифицирующих присадок рекомендуется:

– использовать плавленые кусковые рафинирующие и покровно-рафинирующие флюсы, отказаться от использования порошковых;

– обеспечить входной контроль флюсов и содержащих их легирующих добавок, ужесточить правила приема указанных материалов;

– хранить флюсы и легирующие добавки с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов в условиях, исключающих насыщение их гигроскопичной влагой; при необходимости перед использованием сушить;

– увеличить в 1,5–2,0 раза расход плавленых рафинирующих флюсов при приготовлении алюминиево-магниевых сплавов;

– загружать чушки металлического магния в миксер под уровень расплава металла, покрытого галогенидсодержащим флюсом.

***Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020-0013.***

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Belyaev S. V., Partyko E. G., Kosovich A. A.** et al. Analysis of plain aluminium saturation with hydrogen while adding different components // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2018. Vol. 13, No. 9. P. 3251–3256.
2. **Karagadde S., Dutta P.** A comparison of time-scales gov-erning the interaction and growth of hydrogen bubbles with a solidi-fying front // Int. Communications in Heat and Mass Transfer. 2016. Vol. 79. P. 16–20.
3. **Напалков В. И., Махов С. В.** Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов : монография. — М., 2015. — 576 с.
4. **Liu Y., Dai Y., Wang J.** et al. Structure of liquid aluminum and hydrogen absorption // J. of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2011. Vol. 26, No. 1. P. 93–97.
5. **Wang H., Fu G., Cheng C.** et al. Molecular mechanics and dynamics simulation of hydrogen diffusion in aluminum melt // China Foundry. 2017. Vol. 14, No. 6. P. 478–484.
6. **Mosisa E., Bazhin V. Yu., Savchenkov S. A.** Review on nano particle reinforced aluminum metal matrix composites // Research J. of Applied Sciences. 2016. Vol. 11, No. 5. P. 188–196.
7. **Lunarska E., Chernyaeva O.** Effect of precipitates on hydrogen transport and hydrogen embrittlement of aluminum alloys // Materials Science. 2004. Vol. 40, Iss. 3. P. 399–407.
8. **Чернега Д. Ф., Бялик О. М., Иванчук Д. Ф., Ремизов Г. А.** Газы в цветных металлах и сплавах. — М. : Металлургия, 1982. — 176 с.
9. **Якимов В. И.** Разработка и внедрение высокоэффективных технологических процессов изготовления отливок из алюминиевых и магниевых сплавов в авиастроении : дис. ... докт. техн. наук / Комсомольск-на-Амуре государственный технический университет. — Комсомольск-на-Амуре, 2010. — 421 с.
10. **Стеценко В. Ю.** Влияние сорбции и десорбции водорода и кислорода на процессы модифицирования и кристаллизации сплавов // Литье и металлургия. 2010. № 3. С. 91–96.
11. **Стеценко В. Ю.** О зарождении газовых пузырьков в процессе кристаллизации фаз металлов и сплавов // Металлургия машиностроения. 2008. № 3. С. 28–30.
12. ALU COMPACT II. — URL : https://www.fma.li/alu-tec/wasserstoff#aluc (дата обращения: 20.05.2020).
13. **Ветюков М. М., Цыплаков А. М., Школьников С. Н.** Электрометаллургия алюминия и магния : учеб. для вузов. — М. : Металлургия, 1987. — 320 с.
14. **Лебедев В. А., Седых В. И.** Металлургия магния : учеб. пособие. — Екатеринбург : УГТУ – УПИ, 2010. — 174 с.
15. **Газоанализатор водорода АВ-1.** — URL : http://www.spectromass.ru/produktsiya/gazoanalizator-vodoroda-av-1/ (дата обращения: 20.05.2020).

ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 45–51*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.05*

**EFFECT OF ALLOYING, MODIFYING AND FLUXING AGENTS ON ALUMINUM HYDROGEN SATURATION**

**Information about authors**
V. N. Baranov, Director of Institute of Non-Ferrous Metals and Material Science[1], Candidate of Technical Sciences, e-mail: vnbar79@mail.ru
B. P. Kulikov, Leading researcher[1], Doctor of Chemistry Sciences, e-mail: kulikov-boris@yandex.ru
E. G. Partyko, Junior Researcher[1], e-mail: elforion@mail.ru
A. A. Kosovich, Senior Lecturer[1], Candidate of Technical Sciences, e-mail: a-herz@mail.ru

[1]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

**Abstract**
Paper presents the laboratory research results about effect of alloying, modifying and fluxing agents, in amount corresponding to consumption standards and used at the RUSAL aluminum smelters, on hydrogen saturation of aluminum melt. In paper the comparison is made between hydrogen measurement results obtained by express analysis of liquid aluminum using an Alu Compact instrument and data of solid aluminum from specialized highly sensitive magnetic mass spectrometer AV-1. As a result of studies, it was found that the maximum of aluminum hydrogen saturation occurs when using powder refining fluxes and alloying agents containing halides of alkali and alkaline earth metals, some of which form crystalline hydrates. It was shown that powder fluxes and alloying agents with flux components contain crystallization and hygroscopic water and, when they are added to melt, increase the concentration of hydrogen in metal by 35-100%. According to the research results, technical solutions are proposed with the aim of reducing the saturation degree of aluminum melt with hydrogen. One of the most effective solutions is to use fused flux lump. The following points were proposed as technical solutions to reduce the saturation degree when alloying, refining, and modifying agents added to melt: make use of fused lump refining and cover-refining fluxes and retreat from powder fluxes; provide incoming control for fluxes and alloying agents containing fluxes; to store fluxes and alloying agents with halides of alkali and alkaline earth metals under conditions that exclude hygroscopic moisture saturation; to increase the consumption of fused refining fluxes by 1.5-2 times during preparation of aluminum-magnesium alloys.
The work was performed within the framework of the state assignment for science of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Siberian Federal University”, project number FSRZ-2020-0013.

**Key words:** aluminum, metal sample taking, halide-containing powder flux, alloying agent, aluminum hydrogen saturation, differential thermal analysis, endothermal effect, hygroscopic moisture, crystallization moisture.

**References**
1. Belyaev S. V., Partyko E. G., Kosovich A. A. et al. Analysis of plain aluminium saturation with hydrogen while adding different components. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2018. Vol. 13, No. 9. pp. 3251–3256.
2. Karagadde S., Dutta P. A comparison of time-scales governing the interaction and growth of hydrogen bubbles with a solidifying front. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2016. Vol. 79. pp. 16–20.
3. Napalkov V. I., Makhov S. V. The physico-chemical processes behind refining of aluminium and its alloys: Monograph. Moscow, 2015. 576 p.
4. Liu Y., Dai Y., Wang J. et al. Structure of liquid aluminum and hydrogen absorption. J*ournal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*. 2011. Vol. 26, No. 1. pp. 93–97.
5. Wang H., Fu G., Cheng C. et al. Molecular mechanics and dynamics simulation of hydrogen diffusion in aluminum melt. *China Foundry*. 2017. Vol. 14, No. 6. pp. 478–484.
6. Mosisa E., Bazhin V. Yu., Savchenkov S. A. Review on nano particle reinforced aluminum metal matrix composites. *Research Journal of Applied Sciences*. 2016. Vol. 11, No. 5. pp. 188–196.
7. Lunarska E., Chernyaeva O. Effect of precipitates on hydrogen transport and hydrogen embrittlement of aluminum alloys. *Materials Science*. 2004. Vol. 40, Iss. 3. pp. 399–407.
8. Chernega D. F., Byalik O. M., Ivanchuk D. F., Remizov G. A. Gases in non-ferrous metals and alloys. Moscow : Metallurgiya, 1982. 176 p.
9. Yakimov V. I. Development and implementation of high-performance processes for making castings out of aluminium and magnesium alloys in aircraft building: Doctoral dissertation. Komsomolsk-na-Amure State Technical University. Komsomolsk-on-Amur, 2010. 421 p.
10. Stetsenko V. Yu. Effect of hydrogen and oxygen sorption and desorption on inoculation and solidification of alloys. *Litiyo i Metallurgiya*. 2010. No. 3. pp. 91–96.
11. Stetsenko V. Yu. On the generation of gas bubbles during solidification of metal and alloy phases. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2008. No. 3. pp. 28–30.
12. ALU COMPACT II. Available at: https://www.fma.li/alu-tec/wasserstoff#aluc (Accessed: 20.05.2020).
13. Vetyukov M. M., Tsyplakov A. M., Shkolnikov S. N. Electrometallurgy of aluminium and magnesium. Textbook for university students. Moscow : Metallurgiya, 1987. 320 p.
14. Lebedev V. A., Sedykh V. I. Metallurgy of magnesium. Learner’s guide. Yekaterinburg : UGTU-UPI, 2010. 174 p.
15. Hydrogen gas analyzer AV-1. Available at: http://www.spectromass.ru/produktsiya/gazoanalizator-vodoroda-av-1/ (Accessed: 20.05.2020).

# Исследование процесса нанесения покрытия из порошковой смеси Al + $Al_2O_3$ методом холодного газодинамического напыления на подложки с различной шероховатостью поверхности

УДК 676.026.723

***Нгуен Куанг***, *аспирант кафедры «Обработка металлов давлением»*[1], *эл. почта: nquang.misis@mail.ru*
***А. С. Алещенко***, *заведующий кафедрой «Обработка металлов давлением»*[1], *доцент, канд. техн. наук, эл. почта: judger85@mail.ru*
***Э. Р. Гусейнов***, *магистрант кафедры «Обработки металлов давлением»*[1], *эл. почта: edikeduardguseinov@gmail.com*

[1] *НИТУ «МИСиС», Москва, Россия.*

*Проведено исследование процесса холодного газодинамического напыления низкого давления. Было рассмотрено влияние шероховатости поверхности подложки из алюминиевого сплава А7 на уровень пористости покрытий после напыления частиц порошка. В качестве исходного напыляемого материала была выбрана порошковая смесь А-10-1 (Al + 79,3 % $Al_2O_3$ по массе) производства Обнинского центра порошкового напыления (ОЦПН). Поверхности образцов подвергали абразивной обработке и их шероховатость измеряли профилометром для оценки микронеровности Ra, которая составила от 0,4 до 1,5 мкм. Процесс нанесения покрытий осуществляли методом холодного газодинамического напыления низкого давления с использованием установки динамической металлизации ДИМЕТ 405. Влияние выбранных параметров на качество покрытия оценивали по уровню пористости и на основе анализа полученной микроструктуры. В результате исследования металлографическим методом с помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено, что при напылении порошковой смеси А-10-1 степень пористости в покрытиях невелика, достигает значений от 0,56 до 0,89 % и вырастает с увеличением шероховатости поверхности подложки. Размер найденных пор составил от 1 до 15 мкм. При этом отмечено, что ориентация шероховатости подложки не оказывает влияния на качество покрытий. Эффективность осаждения составила 5 %.*

***Ключевые слова:*** *порошок, холодное газодинамическое напыление, газодинамическое покрытие, пористость, шероховатость поверхности, эффективность напыления.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.06*

## Введение

В настоящее время для защиты и упрочнения рабочих поверхностей деталей, а также при восстановлении изношенных частей оборудования применяют разные методы нанесения покрытий, относящиеся к термическим процессам [1–5]. Однако их применение ограничено изменениями в материалах, чувствительных к воздействию высоких температур. Избежать ограничения можно с помощью холодного газодинамического напыления (ХГН) [6, 7]. Соответствующая технология заключается в осаждении при ударе на подложку разогнанных порошковых частиц рабочим газом высокого давления за счет их локальной пластической деформации [6–8]. Высокоскоростные твердотельные частицы дают осаждение с низкой пористостью и минимальным остаточным напряжением. В связи с этим ХГН актуально применять там, где не допускается нагрев подложки и изменение ее структуры или требуются покрытия с низкой пористостью.

В зависимости от давления рабочих газов выделяются методы низкого давления (ХГННД) — до 1 МПа и высокого (ХГНВД) — более 1 МПа [9]. Метод ХГННД по сравнению с ХГНВД является более гибким и пригоден для восстановления поврежденных деталей [10–15]. Однако из-за низкого давления (0,5–0,9 МПа) [16] и низкой скорости частиц порошка он имеет низкую эффективность осаждения и ограничения по материалам напыляемых деталей [17]. В связи с этим для улучшения степени пластической деформации, качества осаждения и обеспечения повышенных эксплуатационных свойств, таких как низкая пористость и высокая прочность, для ХГННД в качестве исходных порошков используют керамические материалы ($Al_2O_3$, WC и др.), смешанные с металлами (Cu, Al, Zn, Ni и др.) [17].

Механические и эксплуатационные свойства полученных покрытий в значительной степени зависят от пор, образовавшихся при напылении. Низкий уровень пористости в покрытиях непосредственно связан с эксплуатационными свойствами нанесенных деталей. Механические свойства покрытия ухудшаются вместе с увеличением уровня пористости за счет присутствия несвязанных межчастичных границ раздела,

© Куанг Нгуен, Алещенко А. С., Гусейнов Э. Р., 2021

устойчивость к коррозии в покрытиях также повышается с уменьшением уровня пористости [18–20]. Высокая пористость приводит к меньшей несущей способности и низкой теплопроводности компонентов с покрытием и, таким образом, снижает защиту основного материала от агрессивной среды. Кроме того, увеличение размера пор и их концентрации в покрытиях вызывает напряжение и приводит к более низкой износостойкости и ухудшению трибологических свойств.

Один из важнейших параметров в ХГН, влияющий на механизм формирования покрытия, — скорость частиц, на которую оказывает влияние в первую очередь исходный напыляемый материал [16, 21–27]. В работах [9, 28] показано значительное влияние угла нанесения порошка при напылении на процесс формирования покрытия. Результаты исследований [28] показали, что эффективность осаждения и прочность покрытия снижаются с уменьшением угла напыления. Одним из факторов, который оказывает влияние на угол нанесения порошка на подложку частиц, является шероховатость ее поверхности.

Несмотря на то, что было проведено большое число исследований, касающихся других параметров, влияние шероховатости на осаждение и свойства покрытий до конца не изучено. Целью исследования стало определение влияния уровня и направления шероховатости поверхности подложки на процесс осаждения покрытия из порошковой смеси ($Al + Al_2O_3$) при ХГННД.

## Материалы и методы проведения экспериментов

### *Используемые материалы и оборудование*

Для исследования в качестве напыляемого материала использовали коммерческую порошковую смесь А-10-1 на основе алюминия (Al + 79,3 % $Al_2O_3$ по массе), полученную из Обнинского центра порошкового напыления (ОЦПН). На **рис. 1** представлен снимок ее микроструктуры. В состав порошковой смеси А-10-1 (**таблица**) для напыления входят частицы алюминия сферической формы. В то же время частицы $Al_2O_3$ обладают неправильной и остроугольной формой. Размеры частиц от 5 до 50 мкм.

Напыления проводили на подложки из алюминиевого сплава марки А7 размером 50×50×2 мм.

Покрытие наносили с помощью портативной установки ДИМЕТ 405. Для регулирования параметров процесса распылитель динамической металлизации был установлен на систему с числовым программным управлением. А образцы были зафиксированы на рабочем столе системы. Перемещение рабочего стола мини-станка обеспечивалось компьютером с помощью программы управления (**рис. 2**).

Сканирующий электронный микроскоп VEGA3 TESCAN использовали для определения химического состава, морфологии используемого порошка, а также исследования микроструктуры полученных покрытий.

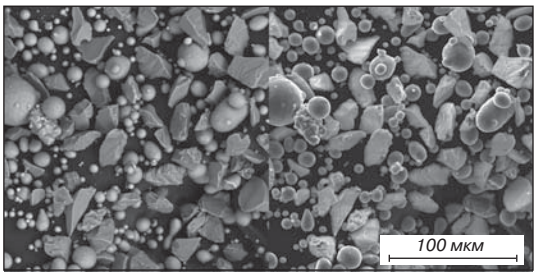



**Рис. 1.** Микроснимок порошковый смеси А-10-1

| Химический состав А-10-1 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Элемент | Al | Fe | Mn | Cu | O |
| Мас., % | 62,5 | 0,04 | 0,03 | 0,15 | 37,34 |
| Атом, % | 49,76 | 0,01 | 0,01 | 0,05 | 50,17 |

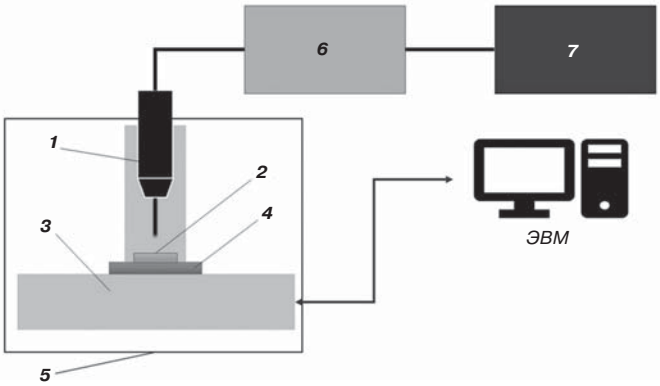



**Рис. 2.** Схема процесса холодного газодинамического напыления: *1* — напылитель; *2* — заготовка; *3* — трехосевый мини-станок ЧПУ; *4* — рабочий стол; *5* — рабочая камера; *6* — ДИМЕТ 405; *7* — компрессор

### *Порядок и методика проведения экспериментов*

На первой стадии работы перед нанесением покрытий методом ХГННД образцы подвергали абразивной обработке до определенной шероховатости *Ra* с различной ее ориентацией (**рис. 3**). Измерение этого параметра проводили с помощью профилометра TR200 Roughness Tester.

Шероховатость поверхности образцов 1 и 2:

| Участок | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| *Ra*, мкм | 1,5 | 1,2 | 0,9 | 0,4 |

Нанесение покрытий из выбранного порошка осуществляли соплом СК20, к которому была присоединена сменная вставка диаметром 5 мм. Расход порошка находился в пределах от 0,3 до 0,4 г/с. Дистанция напыления от среза сопла до поверхности подложки составляла 15 мм. Скорость перемещения сопла составила 5 мм/с. В качестве рабочего газа применяли сжатый воздух с рабочим давлением 0,7 МПа. Процесс напыления проводили при температурном режиме нагрева среды в пределах 400–450 $^{o}$C. Для первого образца напыление выполняли поперек ориентации шероховатости поверхности, а для второго образца — вдоль (см. рис. 3).

Для металлографического анализа, образцы подвергали травлению в растворе фосфорной кислоты

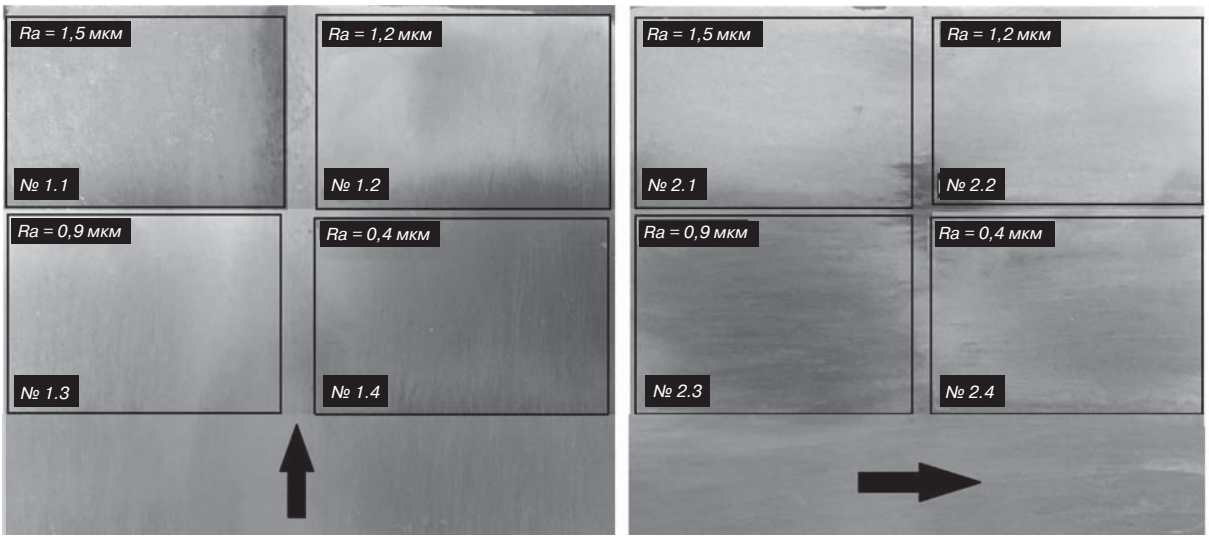



**Рис. 3.** Подготовка поверхности образцов для напыления

с концентрацией 1 %. Микроструктуру полученных покрытий исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Уровень пористости в покрытиях был проанализирован для каждого участка образца.

Эффективность осаждения (*DE*) определяли как отношение увеличения массы образца после напыления к массе использованного порошка [29]:

$$DE = \frac{m_2 - m_1}{m_{\text{пор}}} \cdot 100\ \%,$$

где $m_1$ — масса образца до напыления, кг; $m_2$ — масса образца после напыления, кг; $m_{\text{пор}}$ — масса напыляемого порошка.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На **рис. 4** представлены образцы № 1 и 2, полученные при нанесении порошка в ходе проведения эксперимента за один проход сопла при одинаковых режимах. Толщина нанесенного слоя составила 320–350 мкм.

Микроструктура участков с разной шероховатостью на образцах № 1 и 2 показана на **рис. 5**.

Сравнение микроструктуры покрытий первого образца (см. рис. 5, *а*, *в*, *д*, *ж*) с микроструктурой покрытий второго образца (см. рис. 5, *б*, *г*, *е*, *з*) показало, что ориентация направления шероховатости поверхности подложки не влияет на качество покрытия и количество пор. В микроструктуре покрытий встречаются незначительные поры размером от 1 до 15 мкм.

Анализ структуры полученных покрытий показывает, что пористость составила 0,59–0,89 %. Она снижается с уменьшением шероховатости поверхности (**рис. 6**).

Рост числа пор в покрытиях с высокой шероховатостью может объясняться изменением при этом фактического угла напыления (между соплом и подложкой) при ХГННД, в результате чего сильнее происходит отскок частиц порошка. При столкновении частиц друг с другом уменьшается их кинетическая энергия, локально образуются поры в покрытии.

Эффективность осаждения *DE* достигала 5 %. Качество напыления зависит от исходного напыляемого материала. Наличие частиц $Al_2O_3$ в составе порошковой смеси А-10-1 увеличивает пластичную деформацию, уменьшает пористость в покрытии. Эффективность процесса также заметно улучшается при повышении температуры нагрева рабочего газа,

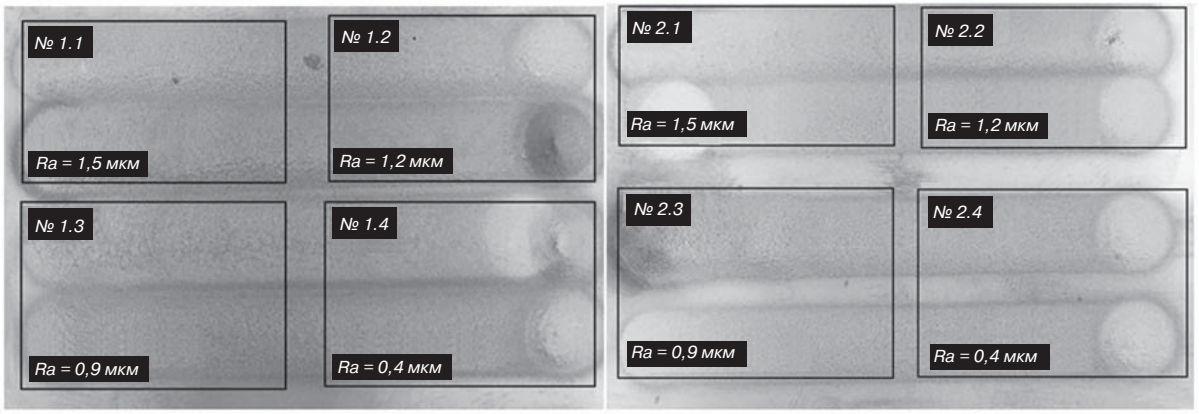



**Рис. 4.** Снимки образцов с покрытиями

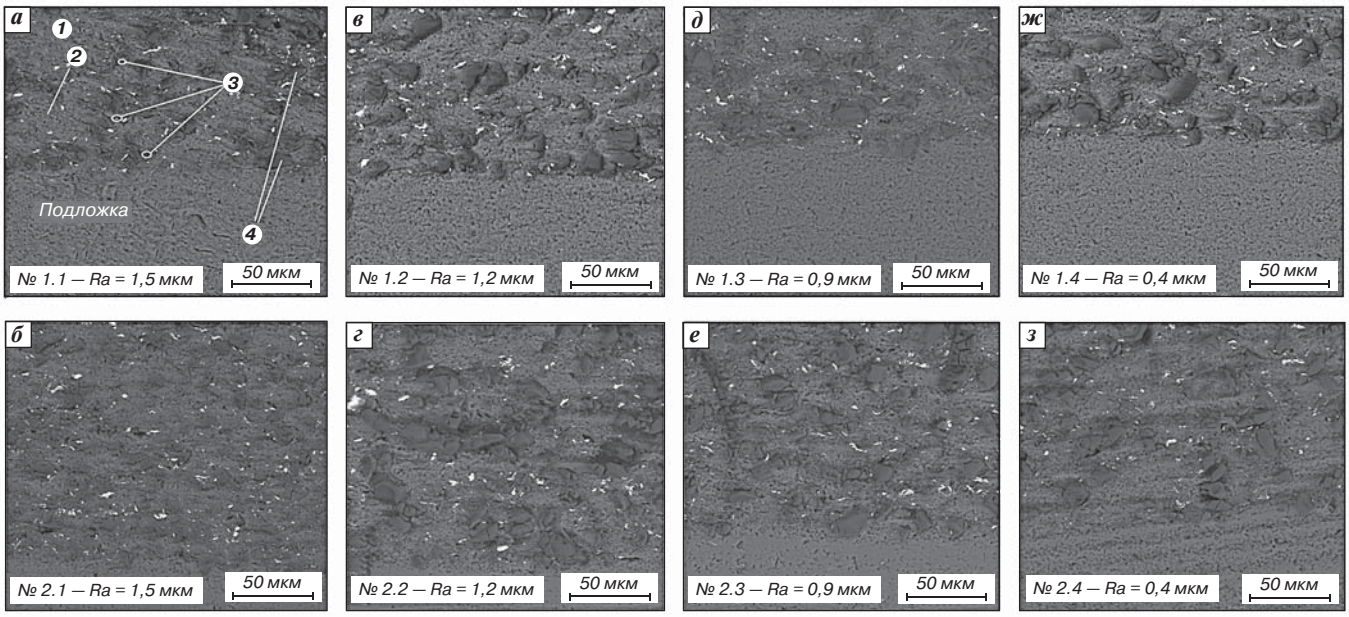



**Рис. 5.** Микроструктура покрытий, полученных при ХГННД смеси А-10-1:
*1* — покрытие; *2* — алюминий; *3* — поры; *4* — корунд

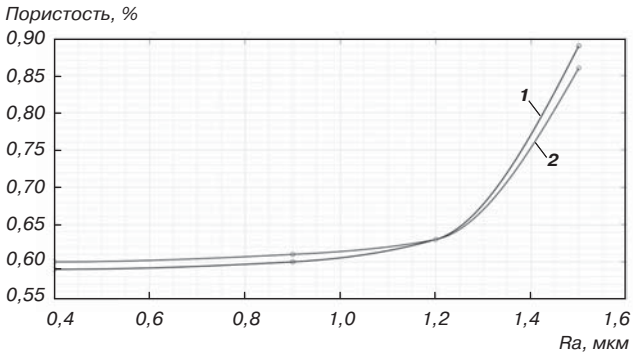



**Рис. 6.** Зависимость пористости покрытий от шероховатости подложки:
*1* — образец 1; *2* — образец 2

однако высокая температура при напылении порошков, в состав которых входят частицы корунда, может привести к эрозии сопла распылителя установки за счет осаждения внутри его.

Таким образом, можно получить покрытия методом ХНГНД с высокими эксплуатационными свойствами, варьируя пористостью в допустимых пределах, влияние на которые оказывает шероховатость поверхности подложки и наличие твердых частиц корунда в исходной порошковой смеси.

## Заключение

Исследовано влияние шероховатости поверхности подложки на пористость полученных покрытий путем проведения холодного газодинамического напыления низкого давления с использованием установки ДИМЕТ 405.

Результаты проведенных экспериментов нанесения покрытий порошковых смесей А-10-1 на основе алюминия (Al + 79,3 % $Al_2O_3$ по массе) на подложку из сплава А7 с различной шероховатостью поверхности показывает, что подготовка поверхности подложки влияет на концентрацию пористости в покрытиях.

При исследовании микроструктуры покрытий было отмечено, что поры чаще встречаются на участках с большей шероховатостью, и их наличие уменьшается с улучшением качества подготовки подложки. Кроме того, отмечено, что ориентация направления микронеровностей поверхности не оказывает влияния на качество нанесенных покрытий.

Анализ пористости показал, что в процессе напыления образуются поры размером от 1 до 15 мкм. В зависимости от шероховатости поверхности подложки уровень пористости достигает значений от 0,56 до 0,89 %.

В ходе нанесения покрытий эффективность осаждения при ХГННД для порошковой смеси А-10-1 составила 5 %. Качество покрытий, получаемых на установке ДИМЕТ 405, можно повысить, увеличив кинематическую энергию частиц порошка, путем повышения рабочего давления газа, изменения конструкции сопла, уменьшив диаметр канала, а также подобрав оптимальный состав напыляемого материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Sokolov P., Aleshchenko A., Koshmin A., Cheverikin V.** et al. Effect of hot rolling on structure and mechanical properties of Ti – 6Al – 4V alloy parts produced by direct laser deposition // Internationals Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2020. Vol. 107. P. 1595–1603.
2. **Радюк А. Г., Тилянов А. Е., Украинцев А. Е.** Формирование диффузионных слоев на поверхности меди и ее сплавов // Цветные металлы. 2007. № 5. С. 95–97.

3. **Радюк А. Г., Титлянов А. Е., Якоев А. Г., Педос С. И.** Исследование свойств газотермических термообработанных Zn- и Zn – Al-покрытий на медной подложке // Цветные металлы. 2005. № 2. С. 70–73.
4. **Радюк А. Г., Титлянов А. Е., Кузнецов В. Е., Украинцев А. Е.** Исследование способов повышения жаростойкости меди и улучшения свойств медно-алюминиевого диффузионного слоя // Цветные металлы. 2009. № 6. С. 112–113.
5. **Богданович В. И., Марьин С. Б., Докукина И. А., Гиорбелидзе М. Г.** Разработка состава покрытий и оборудования для восстановления и упрочнения деталей энергетических агрегатов методом плазменного напыления // Цветные металлы. 2016. № 5. С. 56–62. DOI:10.17580/tsm.2016.05.09.
6. **Pat. 5302414 US.** Gas dynamic spraying method of applying coatings / Alkhimov A. P., Papyrin A. N., Kosarev V. F., Nesterovich N. I. ; April 12, 1994.
7. **Irissou E., Legoux J.-G., Ryabinin A. N., Jodoin B.** et al. Review on cold spray process and technology: Part I. Intellectual property // J.Thermal Spray Technol. 2008. No. 17. P. 495– 516.
8. **Assadi H., Kreye H., Gartner F., Klassen T.** Cold spraying - A materials perspective // Acta. Materialia. 2016. Vol. 116. P. 382–407.
9. **Shuo Yin.** Cold spray additive manufacturing and repair: fundamentals and applications // Additive Manufacturing. 2018. Vol. 21. P. 628–650.
10. **Shkodkin A., Kashirin A., Klyuev O., Buzdygar T.** The basic principles of DYMET technology // Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference (Seattle, USA).
11. **Kashirin A., Klyuev O., Buzdygar T., Shkodkin A.** Modern applications of the low-pressure cold spray // Proc. 2011 Int. Therm. Spray Conf., Hamburg.
12. **Бобкова Т. И., Деев А. А., Быстров Р. Ю., Фармаковский Б. В.** Нанесение износостойких покрытий с регулируемой твердостью с помощью сверхзвукового газодинамического напыления // Металлообработка. 2012. № 5-6. С. 45–49.
13. **Куприянов Г. В.** Способ восстановления повреждений корпусных деталей военной техники холодным газодинамическим напылением // Известия ТулГУ. Технические науки. 2017. № 12. С. 433–446.
14. **Champagne V. K.** The repair of magnesium rotorcraft components by cold spray // J. Failure Anal. Prevention. 2008. Vol. 8, Iss. 2. P. 164–175.
15. **Villafuerte J., Wright D.** Practical cold spray success: repair of Al and Mg alloy aircraft components // Mater. Proc. 2010. Vol. 168, Iss. 5. P. 53–59.
16. **Guosheng Huang, Hongren Wang, Xiangbo Li, Lukuo Xing** et al. Deposition efficiency of low pressure cold sprayed aluminum coating // Materials and Manufacturing Processes. 2018. Vol. 33, No. 10. P. 1100–1106.
17. **Maev R. G., Leshchynsky V.** Introduction to low pressure gas dynamic spray. — Manheim : John Willey and Son – VCH, 2007. — 207 p.
18. **Kalsi W. S., Sidhu T. S., Karthikeyan J.** Evaluation of NiCoCrAlY coatings deposited on superalloy with novel cold spray process // Surface Eng. 2014. Vol. 31, Iss. 11. P. 840–845.
19. **Rathod W. S., Khanna A. S., Karthikeyan J., Rathod R. C.** Effect of N2 and he carrier gases on oxidation behavior of cold sprayed CoNiCrAlY powder to deposit bond coats // Indian I Metals. 2014. Vol. 67, Iss. 2. P. 247–262.
20. **Wong W., Irissou E., Ryabinin A. N., Legoux J. G.** et al. Influence of helium and nitrogen gases on the properties of cold gas dynamic sprayed pure titanium coatings // J. Therm. Spray Technol. 2011. Vol. 20, Iss. 1-2. P. 213–226.
21. **Winnicki M., Małachowska A., Dudzik G., Rutkowska-Gorczyca M.** et al. Numerical and experimental analysis of copper particles velocity in low-pressure cold spraying process // Surface and Coating Technology. 2015. Vol. 268. P. 230–240.
22. **Huang G., Wang H., Li X., Xing L., Xhou J.** Deposition effeciency of low pressure cold sprayed aluminum coating // Mater. Manuf. Process. 2017. Vol. 33, Iss. 10. P. 1100–1106.
23. **Koivuluoto H., Vuoristo P.** Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of Cu + $Al_2O_3$ coatings prepared by using low-pressure cold spray process // Journal of Thermal Spray Technology. 2010. P. 1081–1092.
24. **Winnicki M., Malachowska A., Piwowarczyk T., Rutkowska-Gorczyca M.** et al. The bond strength of Al + $Al_2O_3$ cermet coatings deposited by low pressure cold spraying // Arch. Civ. Mech. Eng. 2016. Vol. 16. P. 743–752.
25. **Winnicki M., Małachowska A., Rutkowska-Gorczyca M., Sokołowski P.** et al. Characterization of cermet coatings deposited by low-pressure cold spraying // Surface & Coatings Technology. 2015. Vol. 268. P. 108–114.
26. **Małachowska A., Winnicki M., Konat Ł., Piwowarczyk T.** et al. Possibility of spraying of copper coatings on polyamide 6 with low pressure cold spray method // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 318. P. 82–89.
27. **Kumar S., Bae G., Lee C.** Deposition characteristics of copper particles on roughened substrates through kinetic spraying // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 3472–3479.
28. **Singh R., Rauwald K. H., Mauler G., Schruefer S.** et al. Effects of subtrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718 // Surf. Coatings Technol. 2017. Vol. 319. P. 249–259.
29. **Klinlov S. V.** Measurements of cold spray deposition efficency // Journal of Thermal Spray Technology. 2006. Vol. 15, Iss. 3. P. 364–371.


ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 52–57*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.06*

**INVESTIGATION OF THE COATING PROCESS OF THE POWDER MIXTURE ($Al + Al_2O_3$) BY THE COLD GAS-DYNAMIC SPRAYING ON SUBSTRATES WITH VARIOUS SURFACE ROUGHNESS**

**Information about authors**
Nguyen Kuang, Postgraduate Student at the Department of Metal Forming[1], e-mail: nquang.misis@mail.ru
A. S. Aleshchenko, Head of the Department of Metal Forming[1], Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, e-mail: judger85@mail.ru;
E. R. Guseynov, Master's Student at the Department of Metal Forming[1], e-mail: edikeduardguseinov@gmail.com

[1] National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia.

**Abstract**
The present research paper aims to study the process of gas-dynamic cold spray at low pressure. The influence of surface roughness of substrate aluminum alloy A7 on the sprayed coatings porosity is also researched. The developed powder mixture A-10-1 ($Al + 79.3\% Al_2O_3$) was used as the sprayed material. The samples surface was subjected to abrasive treatment, after that the surface roughness was evaluated using a profilometer with an estimate of the microroughness Ra ranging from 0.4 μm to 1.5 μm. The coating process was sprayed by the low-pressure cold spraying method using the DIMET 405. The working gas is compressed air, which is heated to 450 $^oC$ and accelerated by pressure. The heated flow of gas and powders impact to substrate and make a deposition. As a result of studying of the obtained coating's microstructure by the metallographic method using SEM was found that the porosity in the sprayed coating is not low, reaches values from 0.56 to 0.89%, and rises along with increasing of surface roughness of the substrate during the coating process of A-10-1 powder mixture. The size of the pores ranging from 1 μm to 15 μm. Moreover, the orientation of the substrate roughness does not affect the quality of the coatings. The efficiency of cold spraying by the low-pressure method is measured. Due to the low contact speed and temperature during spraying, the deposition efficiency is low, incriminating to 5%.
**Key words:** powder, cold gas-dynamic spraying, gas-dynamic coating, porosity, surface roughness, spraying efficiency.

**References**

1. Sokolov P., Aleshchenko A., Koshmin A., Cheverikin V. et al. Effect of hot rolling on structure and mechanical properties of Ti – 6Al – 4V alloy parts produced by direct laser deposition. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 107. pp. 1595–1603.
2. Radyuk A. G., Tilyanov A. E., Ukraintsev A. E. Forming of diffusion layers on the surface of copper and its alloys. *Tsvetnye Metally*. 2007. No. 5. pp. 95–97.
3. Radyuk A. G., Tilyanov A. E., Yakoev A. G., Pedos S. I. Understanding the properties of heat-treated thermal spray Zn and Zn – Al coatings on copper substrate. *Tsvetnye Metally*. 2005. No. 2. pp. 70–73.
4. Radyuk A. G., Titlyanov A. E., Kuznetsov V. E., Ukraintsev A. E. Study of the methods of increase of copper heat resistance and improvement of properties of copper-aluminium diffusion layer. *Tsvetnye Metally*. 2009. No. 6. pp. 112–113.
5. Bogdanovich V. I., Marin S. B., Dokukina I. A., Giorbelidze M. G. Development of coatings composition and equipment for repair and strengthening of power generating unit elements by plasma spraying. *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 5. pp. 56–62. DOI: 10.17580/tsm.2016.05.09.
6. Alkhimov A. P., Papyrin A. N., Kosarev V. F., Nesterovich N. I. Gas dynamic spraying method of applying coatings. Patent 5302414 US. April 12, 1994.
7. Irissou E., Legoux J.-G., Ryabinin A. N, Jodoin B. et al. Review on cold spray process and technology: Part I. Intellectual property. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008. No. 17. pp. 495–516.
8. Assadi H., Kreye H., Gartner F., Klassen T. Cold spraying - A materials perspective. *Acta Materialia*. 2016. Vol. 116. pp. 382–407.
9. Shuo Yin. Cold spray additive manufacturing and repair: fundamentals and applications. *Additive Manufacturing*. 2018. Vol. 21. pp. 628–650.
10. Shkodkin A., Kashirin A., Klyuev O., Buzdygar T. The basic principles of DYMET technology. *Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference (Seattle, USA)*.
11. Kashirin A., Klyuev O., Buzdygar T., Shkodkin A. Modern applications of the low-pressure cold spray. *Proceedings of the 2011 International Thermal Spray Conference, Hamburg*.
12. Bobkova T. I., Deev A. A., Bystrov R. Yu., Farmakovskiy B. V. Application of wear-resistant variable hardness coatings by means of supersonic gas dynamic spray technology. *Metalloobrabotka*. 2012. No. 5–6. pp. 45–49.
13. Kupriyanov G. V. Restoring body parts of military machinery by cold gas dynamic spraying. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki*. 2017. No. 12. pp. 433–446.
14. Champagne V. K. The repair of magnesium rotorcraft components by cold spray. *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2008. Vol. 8, Iss. 2. pp. 164–175.
15. Villafuerte J., Wright D. Practical cold spray success: repair of Al and Mg alloy aircraft components. *Materials Proceedings*. 2010. Vol. 168, Iss. 5. pp. 53–59.
16. Guosheng Huang, Hongren Wang, Xiangbo Li, Lukuo Xing et al. Deposition efficiency of low pressure cold sprayed aluminum coating. *Materials and Manufacturing Processes*. 2018. Vol. 33, No. 10. pp. 1100–1106.
17. Maev R. G., Leshchynsky V. Introduction to low pressure gas dynamic spray. Manheim : John Willey and Son – VCH, 2007. 207 p.
18. Kalsi W. S., Sidhu T. S., Karthikeyan J. Evaluation of NiCoCrAlY coatings deposited on superalloy with novel cold spray process. *Surface Engineering*. 2014. Vol. 31, Iss. 11. pp. 840–845.
19. Rathod W. S., Khanna A. S., Karthikeyan J., Rathod R. C. Effect of N2 and the carrier gases on oxidation behavior of cold sprayed CoNiCrAlY powder to deposit bond coats. *Indian I Metals*. 2014. Vol. 67, Iss. 2. pp. 247–262.
20. Wong W., Irissou E., Ryabinin A. N., Legoux J. G. et al. Influence of helium and nitrogen gases on the properties of cold gas dynamic sprayed pure titanium coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2011. Vol. 20, Iss. 1-2. pp. 213–226.
21. Winnicki M., Małachowska A., Dudzik G., Rutkowska-Gorczyca M. et al. Numerical and experimental analysis of copper particles velocity in low-pressure cold spraying process. *Surface and Coating Technology*. 2015. Vol. 268. pp. 230–240.
22. Huang G., Wang H., Li X., Xing L., Xhou J. Deposition effeciency of low pressure cold sprayed aluminum coating. *Materials and Manufacturing Processes*. 2017. Vol. 33, Iss. 10. pp. 1100–1106.
23. Koivuluoto H., Vuoristo P. Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of Cu + $Al_2O_3$ coatings prepared by using low-pressure cold spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2010. pp. 1081-1092.
24. Winnicki M., Malachowska A., Piwowarczyk T., Rutkowska-Gorczyca M. et al. The bond strength of Al + $Al_2O_3$ cermet coatings deposited by low pressure cold spraying. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2016. Vol. 16. pp. 743–752.
25. Winnicki M., Małachowska A., Rutkowska-Gorczyca M., Sokołowski P. et al. Characterization of cermet coatings deposited by low-pressure cold spraying. *Surface & Coatings Technology*. 2015. Vol. 268. pp. 108–114.
26. Małachowska A., Winnicki M., Konat Ł., Piwowarczyk T. et al. Possibility of spraying of copper coatings on polyamide 6 with low pressure cold spray method. *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 318. pp. 82–89.
27. Kumar S, Bae G, Lee C. Deposition characteristics of copper particles on roughened substrates through kinetic spraying. *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255. pp. 3472–3479.
28. Singh R., Rauwald K. H., Mauler G., Schruefer S. et al. Effects of subtrate roughness and spray-angle on deposition behavior of cold-sprayed Inconel 718. *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 319. pp. 249–259.
29. Klinlov S. V. Measurements of cold spray deposition efficency. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2006. Vol. 15, Iss. 3. pp. 364–371.

ORE & METALS WEEKLY

ГОРНОРУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · УГОЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · МЕТАЛЛУРГИЯ

ЕЖЕНЕДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ НОВОСТНОЕ ИЗДАНИЕ

Всем клиентам предлагается оформить бесплатную подписку на продукт Издательского дома «Руда и Металлы» — еженедельное новостное электронное издание "Ore&Metals Weekly", распространяемое бесплатно в виде e-mail-рассылки. Тематика издания: новости компаний горной, угольной промышленности, цветной и черной металлургии, а также проектных организаций и производителей оборудования для горно-металлургической отрасли. В издании анонсируются крупнейшие отраслевые мероприятия.

БЕСПЛАТНАЯ ПОДПИСКА:
http://www.rudmet.ru/page/omw

Реклама

# Структурообразование, ликвационные процессы и микротвердость структурных составляющих сплавов Al – Ni – Zr, синтезированных из оксида никеля NiO и бадделеитового концентрата методом СВС-металлургии

УДК 546.05

***Э. Х. Ри***, *зав. кафедрой «Литейное производство и технологии металлов»*[1], *докт. техн. наук, эл. почта: erikri999@mail.ru*
***Хосен Ри***, *профессор кафедры «Литейное производство и технологии металлов»* [1], *докт. техн. наук, эл. почта: opirus@bk.ru*
***Е. Д. Ким***, *преподаватель кафедры «Литейное производство и технологии металлов»* [1], *эл. почта: jenya_1992g@mail.ru*
***М. А. Ермаков***, *доцент кафедры «Литейное производство и технологии металлов»* [1], *канд. техн. наук, эл. почта: ermakovma@yandex.ru*

[1] *Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия.*

*Интерметаллидные сплавы системы* Al – Ni *обладают потенциальными возможностями в плане создания на их основе материалов с уникальными свойствами. Важную роль в формировании высокого комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств сплавов играет легирование тугоплавкими металлами переходной группы, что делает их перспективными материалами в различных областях техники. Алюмотермическое восстановление оксидов различных металлов, включая минеральные концентраты (шеелитовый, бадделеитовый и др.), с применением СВС-металлургии позволяет получать комплексно-легированные алюминиды никеля. Это существенно упрощает технологию получения новых высокотемпературных материалов и снижает ее себестоимость.*
*Методом внепечного алюмотермического восстановления оксида никеля* NiO *и бадделеитового концентрата получены циркониевые сплавы с содержанием циркония 0,47; 1,05; 1,67 и 3,52 % (мас.). С использованием оптического и растрового электронного микроскопов исследовано микроструктурное строение сплавов. Установлено, что при добавке 0,47 % (мас.) Zr наблюдается резкое измельчение структурных составляющих алюминидов никеля* $Al_3Ni_2$ *и* $Al_3Ni$. *Алюминид никеля* AlNi *встречается весьма редко. При дальнейшем увеличении добавки циркония до 3,52 % (мас.) наблюдалось незначительное укрупнение структурных составляющих сплавов* Al – Ni – Zr. *Методами растровой микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа установлено многофазное строение и идентифицированы структурные составляющие сплавов* Al – Ni – Zr.
*Установлены закономерности изменения характера распределения элементов (ликвационные процессы) и микротвердости структурных составляющих в сплавах* Al – Ni – Zr.
*1. В исходном сплаве* Al – Ni, *кроме алюминида никеля* AlNi, *кристаллизующегося в первую очередь в виде компактных включений малых размеров, образуются алюминиды никеля* $Al_3Ni_2$ *и* $Al_3Ni$. *Кристаллы последнего обволакивают зерна алюминида никеля* $Al_3Ni_2$.
*2. На основании проведенных исследований установлены закономерности распределения элементов в структурных составляющих и идентифицированы структурные составляющие — алюминиды никеля* AlNi, $Al_3Ni_2$ *и* $Al_3Ni$ *с упрочняющими фазами — легированными алюминидами никеля с* Zr, Si *и др., а также цирконидами алюминия.*
*3. Выявлена связь между изменениями микротвердости и характером распределения элементов в структурных составляющих сплавов* Al – Ni – Zr.

***Ключевые слова:*** *алюминиды никеля, алюмотермия, оксиды, интерметаллиды, микротвердость, микрорентгеноспектральный анализ, СВС-металлургия.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.07*

## Введение

Одной из фундаментальных задач современного материаловедения является разработка физико-химических основ получения материалов с комплексом свойств, способным обеспечить повышение ресурса работы деталей машин в экстремальных условиях [1]. Весьма перспективна в этом плане разработка сплавов на основе интерметаллидов системы Al – Ni. Алюминиды никеля занимают промежуточное положение между металлами и керамикой как по типу химической связи, так и по свойствам. Это определяет их физико-механические характеристики: высокие прочность, жаро- и коррозийную стойкость, антифрикционные свойства, относительно низкий удельный вес.

Традиционные способы получения алюминидов никеля и композиционных материалов на их основе главным образом связаны с литейными технологиями и порошковой металлургией, что характеризуется высокими энергозатратами, многостадийностью технологических циклов и использованием сложного металлургического оборудования. Все это снижает экономическую целесообразность их производства [2–7].

Одним из путей решения проблемы поиска перспективной и экономически целесообразной технологии может быть самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [8]. Метод СВС можно условно разделить на несколько разновидностей: по составу шихтовых материалов (металлы или их оксиды), типу восстановителей (Al, Mg, Ca и др.), фазовому составу продукта после металлотермической реакции (твердая или жидкая фаза). Определенные преимущества имеет СВС-процесс с использованием шихты в виде оксидов, в котором металлотермическая реакция происходит с формированием продукта в виде жидкой фазы. Это позволяет использовать СВС-процесс для получения упрочняющей фазы внутри металломатричного сплава. Методом СВС получают алюминиды никеля, которые используют в качестве основы в современных композиционных материалах.

Высокая температура, развивающаяся в термитных процессах, труднодостигаемая обычным нагревом, дает возможность получать литые композиционные материалы по короткой схеме [9–15].

В настоящее время значительный интерес представляет получение новых лигатурных сплавов Al – Ni, содержащих переходный металл цирконий, что позволяет повысить прочностные свойства алюминиевых сплавов до трех раз. Производство цирконийсодержащих алюминиевых сплавов осуществляется посредством прямого сплавления компонентов, восстановления металлов из солей в процессе электролиза и алюмотермического восстановления из оксидов [16–20]. Применение металлотермических процессов экономически целесообразно при получении многокомпонентных сплавов посредством совместного восстановления термодинамически устойчивых оксидов металлов [21–23]. При этом работ по использованию в качестве шихты непосредственно циркониевого концентрата (бадделеита) без дополнительной обработки недостаточно.

Таким образом, задачей настоящего исследования является получение методом СВС-металлургии легированных цирконием алюминидов никеля с использованием оксида никеля NiO и бадделеитового концентрата Дальневосточного региона и исследование влияния циркония на структурообразование, ликвационные процессы и микротвердость структурных составляющих сплава Al – Ni.

### Методики исследования и материалы

В качестве исходных компонентов реакционных смесей использовали оксид никеля NiO (98,9 % (мас.) Ni) и бадделеитовый концентрат Алгоминского месторождения Дальневосточного региона, % (мас.): 72 $ZrO_2$; 2,35 $WO_3$; 0,89 $Fe_2O_3$; 10,28 $SiO_2$; 10,19 $P_2O_5$; 0,2 CeO, в составе которого бо́льшая часть циркония содержится в виде $ZrSiO_4$. В качестве восстановителя использовали алюминиевый порошок марки ПА4 (99,5 % (мас.), средний размер частиц 50 мкм), в качестве флюса — фтористый кальций марки Ч.

Для успешной реализации совместного восстановительного процесса требуется повышение теплового эффекта из-за слабой эффективности реакции восстановления циркония. Поэтому в шихту вводят термитную добавку натриевой селитры $NaNO_3$, удельный тепловой эффект разложения которой достигает значения 14 МДж/кг. Введение в металлотермическую смесь ~10–13 % (мас.) $NaNO_3$ приводит к росту суммарного теплового эффекта, достаточного для расплавления продуктов реакции и разделения их на металлическую и шлаковую фазы. Натриевая селитра при взаимодействии с алюминием разлагается по реакции $6NaNO_3 + 10Al = 3Na_2O + 3N_2 + 5Al_2O_3$ с выделением азота. Восстановленный цирконий, вступая во взаимодействие с азотом, образует нитрид по реакции: $2Zr + N_2 = 2ZrN$ ($\Delta G = -310$ кДж/моль). Реакция экзотермична и сопровождается значительным выделением тепла.

Для формирования сплава Al – Ni – Zr необходимо обеспечить в составе шихты избыток алюминия относительно расчетного.

Исследования показали, что выход циркония соответствует показателю 37–40 %. Выход циркония в сплав может быть повышен в результате предварительного перевода термодинамически устойчивого оксида циркония $ZrO_2$ в фтораммониевую комплексную соль. Посредством термообработки оксида циркония с фтористым аммонием $NH_4F$ при 200 °С образуется фтораммониевый комплекс $(NH_4)_3ZrF_7$, который при дальнейшем нагреве до 400 °С разлагается до оксифторида $ZrOF_2$ [13]. Использование фторидных солей циркония, термодинамически менее устойчивых, чем оксиды, в качестве исходного сырья при получении алюминоматричного сплава повышает выход циркония в сплав до ~60 %.

Элементный анализ полученных сплавов выполняли на спектрометре «Спектроскан МАКС-GV». Микроструктуру исследовали с использованием оптического микроскопа MICRO 200. Также для изучения микроструктуры и микрорентгеноспектрального анализа сплава применяли растровый электронный микроскоп HitachiSU-70 с приставками EDX и WDX.

Испытания на микротвердость ($H_{50}$) проводили по стандартной методике на приборе Shimadzu HMV-G21DT.

Металлотермическую плавку проводили в жаропрочных металлических тиглях, футерованных огнеупорным материалом. Шихту готовили смешиванием в смесителе активаторного типа, представляющим собой герметичную емкость объемом 0,5 л, при 500 об/мин в течение 15–20 мин. Эксперимент проводили на открытом воздухе. Шихту поджигали при насыпной массе после вибрационного уплотнения. Реакцию инициировали электрозапалом сверху. Далее реакция протекала без внешнего подогрева. В результате

плавки образовывались два слоя продуктов в виде металлической и шлаковой фаз.

### Результаты исследований и их обсуждение

Исследованная шихта имела следующий состав, % (мас.): 30 NiO; 30 ПА-4; 34 $CaF_2$ и 6 $NaNO_3$. Алюминий в составе шихты берется с избытком относительно расчетного ($3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$), тем самым создаются температурные условия, необходимые для синтеза. Избыточная часть алюминия, не участвующая в реакции восстановления, переходит в металлическую фазу, образуя алюминиды никеля $Al_xNi_y$. С изменением соотношения NiO: Al от 1:0,45 до 1:0,65 получен сплав следующего состава, % (мас.): 40,07 Ni и 52,93 Al. В качестве упрочняющей добавки использовали концентрат циркония ($ZrSiO_4$) в количестве от 0,4 до 2,91 % (мас.) (содержание циркония 0,47; 1,05; 1,67 и 3,52 % (мас.) Zr).

Микроструктурный анализ с применением оптического микроскопа, а также методом BSE (в обратно рассеянных электронах) на растровом электронном микроскопе показал, что при содержании 0,47 % (мас.) Zr наблюдается резкое измельчение структуры. Дальнейшее повышение содержания циркония (1,05 и 1,67 % (мас.) Zr) приводит к несущественному укрупнению структуры и одновременному уменьшению количества эвтектики [24].

Для идентификации структурных составляющих сплава Al – Ni – Zr исследовали микроструктуру методом BSE и проводили элементно-фазовый анализ структурных составляющих.

Исходный сплав Al – Ni состоит из следующих структурных составляющих:

– алюминид никеля AlNi, % (ат.): 51,38 Ni; 48,73 Al; 0,01 Ca; 0,05 F; $Al_{48,73}Ni_{51,38} = AlNi_{1,05} \approx AlNi$; кристаллизуется при температуре 1638 °С и концентрации никеля ~50 % (ат.); эта фаза должна кристаллизоваться в первую очередь; кристаллы AlNi имеют более темный цвет по сравнению с алюминидом никеля $Al_3Ni_2$, компактную форму в виде мелких включений и располагаются на границе между кристаллами (дендритами) $Al_3Ni$ и эвтектикой (**рис. 1**);

– алюминид никеля $Al_3Ni_2$, % (ат.): 57,78 Al; 42,22 Ni; 0,01 Ca; 0,05 F ($Al_{57,78}Ni_{42,22} = Al_{1,37}Ni = Al_{2,74}Ni_2 \approx Al_3Ni_2$) имеет светлый цвет (точки 5–10); данная фаза кристаллизуется при более низкой температуре (1520–1530 °С) и концентрации никеля, равной ~40 % (ат.) Ni; кристаллы имеют компактную форму многогранника размером более 50 мкм, вокруг которых образуются кристаллы $Al_3Ni$;

– алюминид никеля $Al_3Ni$ % (ат.): 73,22 Al; 26,63 Ni; 0,15 F (точки 11–13) кристаллизуется при температуре ~1120 °С и концентрации никеля, равной ~24–25 % (ат.); данная фаза концентрируется на поверхности первичного кристалла $Al_3Ni_2$ в виде сетки; следовательно, она кристаллизуется в последнюю очередь среди алюминидов никеля;

– эвтектика из Al + $Al_3Ni$ + $Al_3Fe$, % (ат.): 81,1–85,33 Al; 13,17–15,63 Ni; 1,99–3,26 Fe.

Таким образом, в сплаве Al – Ni кристаллизуются алюминиды AlNi, $Al_3Ni_2$ и $Al_3Ni$ с различными убывающими температурами кристаллизации и концентрации никеля.

При введении 0,47 % (мас.) Zr (**рис. 2**, *а*) происходит резкое измельчение структурных составляющих — $Al_3Ni$ (точки 7–9) и $Al_3Ni_2$ (точки 4–6). При этом дополнительно кристаллизуется алюминид циркония с никелем $Al_3(Zr, Ni)$ (точки 1–3). В этом сплаве сохраняется алюминид железа $Al_3Fe$ (точки 10–12). Эвтектика (точки 13–16) состоит $\alpha$ + Si + $Al_3Ni$ без железа.

При добавке в сплав Al – Ni 1,05 % (мас.) Zr (см. рис. 2, *б*) по аналогичному механизму кристаллизуется алюминид никеля $Al_3Ni_2$ (точки 7–9). Кристаллы светлые в форме многогранников, вокруг них также кристаллизуется алюминид никеля $Al_3Ni$ (точки

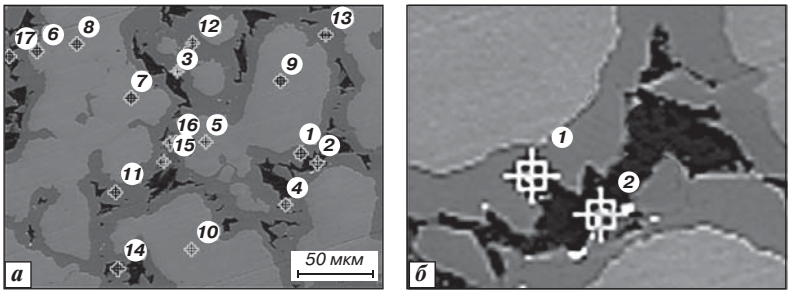



**Рис. 1.** Микроструктура и точки анализа элементов (*а*) и их распределение в структурных составляющих сплава Al – Ni (*б*)

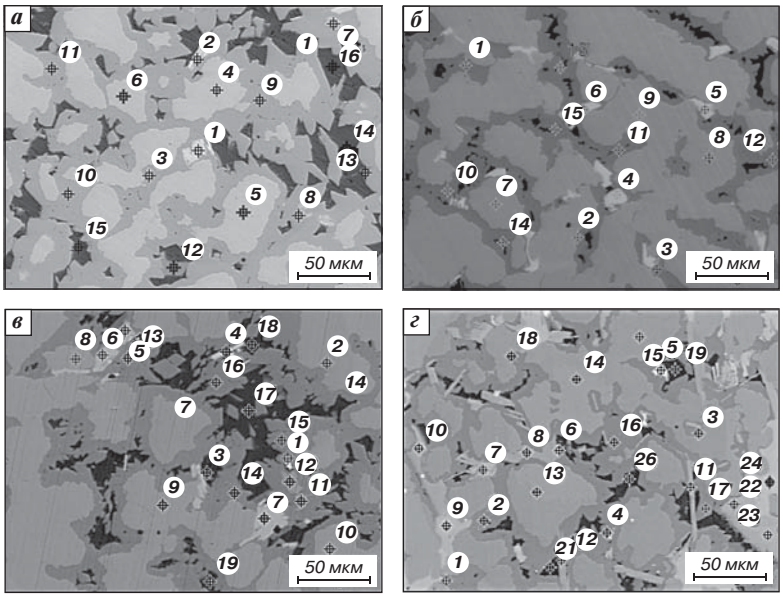



**Рис. 2.** Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава Al – Ni – Zr с различным содержанием циркония, % (мас.): *а* — 0,47; *б* — 1,05; *в* — 1,67; *г* — 3,52

10–12). Его кристаллы темные, окружают зерна $Al_3Ni_2$ в виде сетки. Одновременно кристаллизуются включения алюминида циркония с никелем — Al(Zr, Ni), % (ат.): 50,82 Al; 22,64 Ni; 25,35 Zr; 0,19 Hf (точки 1–3) и $Al_2$(Ni,Zr), % (ат.): 66,19 Al; 0,33 Si; 20,26 Ni; 13,31 Zr (точки 4–6). Кристаллы белого цвета, менее 20 мкм. Кроме того, в сплаве кристаллизуется алюминид никеля с кремнием и кальцием — $Al_3$(Ni, Si, Ca) (точки 13–14). Кристаллы небольших размеров, темные, располагаются на поверхности алюминида циркония с никелем Al(Zr, Ni) и $Al_2$(Ni, Zr).

Таблица 1
**Микротвердость структурных составляющих сплава Al – Ni – Zr от содержания циркония**

| Содержание циркония, % (мас.) | Микротвердость алюминида никеля $Al_3Ni_2$, МПа | Микротвердость алюминида никеля $Al_3Ni$, МПа | Микротвердость эвтектики, МПа |
|---|---|---|---|
| 0 | 8700,0 | 8200,0 | 7701,0 |
| 0,47 | 8553,1 | 8232,0 | 7388,0 |
| 1,05 | 7792,0 | 8334,0 | 7431,4 |
| 1,67 | 8540,5 | 8004,4 | 6567,0 |
| 3,52 | 9928,0 | 9195,5 | 7938,22 |

При добавке 1,67 % (мас.) Zr (см. рис. 2, *в*) по аналогичному механизму кристаллизуются алюминиды никеля $Al_3Ni_2$ (точки 8–13) и $Al_3Ni$ (точки 14–16). Кристаллы $Al_3Ni_2$ светлые, компактные, имеют форму многогранника, размеры менее 50 мкм. Кристаллы $Al_3Ni$ более темного цвета и обволакивают зерна $Al_3Ni_2$ в виде сетки.

Кроме рассмотренных алюминидов никеля, в данном сплаве кристаллизуются цирконийсодержащие алюминиды никеля:

– алюминид никеля с цирконием $Al_2$(Ni, Zr), % (ат.): 64,24 Al; 1,07 Si; 20,47 Ni; 14,2 Zr; стехиометрия: $Al_{64,26}Ni_{20,47}Zr_{14,2} = Al_{64,26}(Ni, Zr)_{34,7} = Al_{1,86}(Ni, Zr) \approx$ $\approx Al_2(Ni, Zr)$ (точки 5–7); кристаллы светлые, компактные, в форме многогранника, менее 30 мкм и располагаются на поверхности кристаллов алюминида $Al_3Ni_2$;

– цирконид алюминия с никелем $Zr_3$(Al, Ni), % (ат.): 15,06 Al; 6,95 Ni; 74,65 Zr; 3,14 Hf (точка 1); кристаллы светлые в виде зерен малого размера;

– алюминид циркония, никеля и гафния $Al_2(Zr, Ni, Hf)_3$, % (ат.): 42,52 Al; 13,85 Ni; 41,42 Zr; 2,21 Hf (точка 2);

– алюминид циркония с кремнием и никелем $Al_2$(Zr, Si, Ni), % (ат.): 65,31 Al; 5,14 Si; 2,1 Ni; 24,25 Zr; 0,31 Hf (точки 3, 4); кристаллы светлые, компактные, малого размера.

При содержании 3,52 % (мас.) Zr (см. рис. 2, *г*) кристаллизуется алюминид никеля $Al_3Ni_2$, % (ат.): 58,43 Al; 1,23 Si; 40,34 Ni (точки 13–15): $Al_{58,43}Ni_{40,3} = Al_{1,45}Ni =$ $= Al_{2,9}Ni_2 \approx Al_3Ni_2$. Вокруг этого алюминида кристаллизуется цирконид никеля с алюминием и гафнием $Zr_3$(Ni, Al, Hf) (точки 1 и 2). Кристаллы серого цвета. Также кристаллизуется алюминид никеля с кремнием и цирконием $Al_3(Ni, Si, Zr)_2$, % (ат.): 56,69 Al; 9,48 Si; 27,5 Ni; 6,33 Zr (точки 8, 10–12): $Al_{56,69}Ni_{27,5}Si_{9,48}Zr_{6,12} = Al_{56,69}(Ni, Si, Zr)_{43,31} = Al_{1,3}(Ni, Si, Zr) = Al_{2,6}(Ni, Si, Zr)_2 \approx Al_3(Ni, Si, Zr)_2$. Кристаллы имеют белый цвет и форму пластин размером до 50 мкм. Также кристаллизуются алюминиды циркония с кремнием $Al_3(Zr, Si)_2$, % (ат.): 56,91 Al; 15,41 Si; 27,68 Zr (точки 22–24). Стехиометрия: $Al_{56,91}Zr_{27,88}Si_{15,41} = Al_{56,91}(Zr, Si)_{43,09} = Al_{1,32}(Zr, Si) =$ $= Al_{2,64}(Zr, Si)_2 \approx Al_3(Zr, Si)_2$. Кристаллы белого цвета, компактной формы. Эвтектика состоит из $\alpha$ + Si + + $Al_3Ni$, % (ат.): 94,94 Al; 1,34 Si; 3,72 Ni (точки 19–21).

Таким образом, получены алюмоматричные сплавы со структурами $Al_3Ni$ и $Al_3Ni_2$ с упрочняющими фазами алюминидов и цирконидов: $Al_2(Ni, Zr)$, $Al_3(Ni, Zr)_2$, $Al_3$(Ni, Si, Zr), $Al_2$(Zr, Si, Ni), $Al_2$(Ni, Si), $Al_3$(Ni, Si), $Al_3$(Ni, Si, Zr) и $Zr_3$(Ni, Al, Hf).

Как видно из **табл. 1**, с увеличением содержания циркония в сплаве Al – Ni наблюдается снижение микротвердости кристаллов $Al_3Ni_2$ от 8700 МПа для исходного сплава до 7792 МПа для сплава с 1,05 % (мас.) Zr. При дальнейшем увеличении содержания циркония до 3,52 % (мас.) микротвердость возрастает до 9908 МПа. Наблюдается тенденция роста микротвердости кристаллов $Al_3Ni$ с 8200 МПа до 9195,5 МПа при 3,52 % (мас.) Zr. Микротвердость эвтектики снижается с 7701,0 МПа до 6567 МПа при 1,67 % (мас.) Zr с последующим ростом до 7938,22 МПа при 3,52 % (мас.) Zr вследствие кристаллизации микроскопических включений алюминидов никеля.

Для установления причин, способствующих изменению микротвердости структурных составляющих сплава Al – Ni в зависимости от содержания циркония определены средние значения концентрации элементов в структурных составляющих (**табл. 2**):

1. С увеличением содержания циркония до 1,05 % (мас.) Zr концентрация никеля в алюминиде никеля $Al_3Ni_2$ снижается от 42,22 % (ат.) для исходного сплава до 39,36 % (ат.) Ni. При дальнейшем повышении концентрации циркония до 1,67–3,52 % (мас.) Zr содержание никеля возрастает до 40,34–42,73 % (ат.). При этом с повышением содержания циркония концентрация растворенного кремния возрастает с 0 до 1,23 % (ат.) при введении 3,52 % (мас.) Zr в сплав в связи с ростом количества циркония $ZrSiO_4$ в бадделеитовом концентрате. Следовательно, экстремальный характер изменения микротвердости кристаллов $Al_3Ni_2$ с минимумом при 1,05 % (мас.) Zr, по-видимому, связано с уменьшением концентрации никеля. Повышение микротвердости алюминида никеля $Al_3Ni_2$ при дальнейшем увеличении концентрации циркония до 3,52 % (мас.) Zr обусловлено ростом содержания Ni и Si в алюминиде никеля $Al_3Ni_2$.

2. Микротвердость кристаллов $Al_3Ni$ мало зависит от содержания циркония в сплаве Al – Ni, хотя монотонно возрастает от содержания циркония до 1,67 % (мас.) Zr. Существенное ее повышение наблюдается при содержании циркония 3,52 % (мас.) Zr

Таблица 2
**Среднее содержание элементов в структурных составляющих сплава Al – Ni с разным содержанием циркония**

| Содержание циркония, % (мас.) | Содержание элементов, % (ат.) | | |
|---|---|---|---|
| | $Al_3Ni_2$ | $Al_3Ni$ | Эвтектика |
| 0 | 57,78 Al<br>42,22 Ni | 73,22 Al<br>26,63 Ni<br>0,15 Fe | 85,33 Al<br>1,99 Fe<br>13,17 Ni |
| 0,47 | 61,72 Al<br>38,22 Ni<br>0,07 Si | 74,5 Al<br>25,5 Ni | 95,82 Al<br>1,025 Si<br>3,15 Ni |
| 1,05 | 60,39 Al<br>39,36 Ni<br>0,25 Si | 74,36 Al<br>25,53 Ni<br>0,13 Fe | – |
| 1,67 | 57,07 Al<br>42,78 Ni<br>0,85 Si | 71,82 Al<br>27,9 Ni<br>0,21 Fe<br>0,065 Si | 90,8 Al<br>2,79 Zr<br>3,9 Ni<br>1,63 Si |
| 3,52 | 58,43 Al<br>40,34 Ni<br>1,23 Si | $Al_3(Ni,Si,Zr)_2$<br>56,69 Al<br>27,5 Ni<br>6,12 Zr<br>9,48 Si | 94,94 Al<br>1,34 Si<br>3,72 Ni |

и достигает 9195,5 МПа, что, вероятно, связано с кристаллизацией алюминидов с кремнием и цирконием $Al_3(Ni, Si, Zr)_2$, наблюдается повышенное содержание кремния (9,48 % (ат.)) и циркония (6,12 % (ат.)).

3. Микротвердость эвтектики снижается с 7701 МПа для исходного сплава до 6567 МПа при 1,67 % (мас.) Zr в связи с уменьшением содержания никеля с 13,17 % (ат.) до 3,9 % (ат.). Некоторый рост микротвердости до 7938,2 МПа, возможно, связан с кристаллизацией мелкодисперсных цирконийсодержащих алюминидов никеля, не фиксируемых при микроанализе.

## Выводы

Установлены закономерности изменения структуры, характера распределения элементов и микротвердости структурных составляющих алюмоматричного сплава Al – Ni от содержания циркония, полученного алюмотермией с использованием СВС-металлургии.

1. В исходном сплаве Al – Ni, кроме алюминида никеля NiAl, кристаллизующегося прежде всего в виде компактных кристаллов, образуются алюминиды $Al_3Ni_2$ и $Al_3Ni$. Кристаллы последнего обволакивают зерна первого алюминида никеля. При введении 0,47 % (мас.) Zr происходит резкое измельчение структурных составляющих с последующим незначительным укрупнением до 3,52 % (мас.) Zr.

2. На основании проведенных исследований получены алюмоматричные сплавы с структурами $Al_3Ni_2$ и $Al_3Ni$ с упрочняющими фазами — легированными алюминидами никеля с Zr, Si и др., а также цирконидами алюминия.

3. Выявлена связь между изменениями микротвердости и характера распределения элементов в структурных составляющих сплавов Al – Ni – Zr.

***Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках ГЗ № FEME-2020-0010 «Физико-химические и технологические основы металлотермического синтеза металлов в ионных расплавах щелочных металлов и комплексно-легированных алюминидов никеля методом СВС-металлургии». Исследования проводили в рамках НИР Стипендии Президента РФ СП-1904.2019.1 (2019–2021 гг.) на оборудовании ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ».***

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Gostishchev V. V., Astapov I. A., Seredyuk A. V., Klimukhin S. N.** et al. High-temperature synthesis of composites based on nickel aluminides // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52. No. 4. P. 419–422.
2. **Noebe R. D., Bowman R. R., Nathal M. V.** The physical and mechanical metallurgy of NiAl // Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds. — Springer, Boston, MA, 1996. P. 212–296.
3. **Enayati M. H., Karimzadeh F., Anvari S. Z.** Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying // Journal of Materials Processing Technology. 2008. Vol. 200, No. 1-3. P. 312–315.
4. **Скачков О. А., Поварова К. Б., Дроздов А. А., Морозов А. Е.** Порошковые сплавы NiAl. II. Компактирование порошков NiAl, полученных разными методами // Металлы. 2012. № 3. С. 88–92.
5. **Li D., Guo H., Wang D., Zhang T., Gong S.** et al. Cyclic oxidation of β-NiAl with various reactive element dopants at 1200 $^{o}$C // Corrosion Science. 2013. Vol. 66. P. 125–135.
6. **Han B., Ma Y., Peng H., Zeng L., Gou H.** et al. Effect of Mo, Ta, and Re on high-temperature oxidation behavior of minor Hf doped β-NiAl alloy // Corrosion Science. 2016. Vol. 102. P. 222–232.
7. **Milenkovic S., Schneider A., Frommeyer G.** Constitutional and microstructural investigation of the pseudobinary NiAl – W system // Intermetallics. 2011. Vol. 19, Iss. 3. P. 342–349.
8. **Prusov E. S., Panfilov A. A., Kechin V. A.** Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2017. Vol. 58, Iss. 3. P. 308–316.
9. **Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V.** Cast intermetallic alloys by SHS under high gravity // Acta Physica Polonica. A. 2011. Vol. 120, Iss. 2. P. 331–335.
10. **Амосов А. П., Луц А. Р., Латухин Е. И., Ермошкин А. А.** Применение процессов СВС для получения in situ алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана. Обзор // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 1. С. 39–49.
11. **Tiwary C., Gunjal V., Banerjee D., Chattopadhyay K.** Intermetallic eutectic alloys in the Ni – Al – Zr system with attractive high temperature properties // MATEC Web of Conferences. — EDP Sciences, 2014. Vol. 14. P. 01005.
12. **Fukumoto M., Yokota T., Hara M.** Formation of Ni aluminide containing Zr by synchronous electrodeposition of Al and Zr and cyclic-oxidation resistance // Journal of the Japan Institute of Metals. 2010. Vol. 74, No. 9. P. 584–591.
13. **Wang L., Yao Ch., Shen J., Zhang Yu.** Microstructures and compressive properties of NiAl – Cr (Mo) and NiAl – Cr eutectic alloys with different Fe contents // Materials Science and Engineering: A. 2019. Vol. 744. P. 593–603.
14. **Левашов Е. А.** Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М. : Изд. дом «МИСиС», 2011.

15. **Parsa M. R., Soltanieh M.** On the formation of $Al_3Ni_2$ intermetallic compound by aluminothermic reduction of nickel oxide // Materials Characterization. 2011. Vol. 62, Iss. 7. P. 691–696.
16. **Баранов В. Н., Лопатина Е. С., Дроздова Т. Н., Сидельников С. Б.** и др. Исследование влияния параметров литья на структуру сплава системы Al – Zr // Литейное производство. 2011. № 11. С. 16–18.
17. **Григорьев В. М.** Исследование цирконийсодержащих сплавов алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия. 2011. № 3. С. 30–39.
18. **Яценко С. П., Яценко А. С., Хохлова Н. А.** Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // Расплавы. 2010. № 2. С. 30–39.
19. **Kowalski A., Ozgowicz W., Grajcar A., Lech-Grega M.** et al. Microstructure and fatigue properties of AlZn6Mg0. 8Zr alloy subjected to low-temperature thermomechanical processing // Metals. 2017. Vol. 7, No. 10. P. 448.
20. **Hosseini S. A., Abbasi S. M., Madar K. Z.** The effect of boron and zirconium on the structure and tensile properties of the cast nickel-based superalloy ATI 718Plus // Journal of Materials Engineering and Performance. 2018. Vol. 27, No. 6. P. 2815–2826.
21. **Агафонов С. Н., Красиков С. А., Пономаренко А. А., Овчинников Л. А.** Фазообразование при алюмотермическом восстановлении $ZrO_2$ // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 8. С. 927–927.
22. **Белов Н. А., Алабин А. Н.** Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам // Материалы в машиностроении. 2010. Т. 2, № 65. С. 50–54.
23. **Bazhin V. Y., Kosov Y. I., Lobacheva O. L., Dzhevaga N. V.** Synthesis of aluminum-based scandium–yttrium master alloys // Russian Metallurgy (Metally). 2015. Vol. 2015, No. 7. P. 516–520.
24. **Khimukhin S. N., Kim E. D., Ri E. H.** Synthesis of NiAl composite alloys by metallothermy method // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 19. Part 5. P. 2278–2282.


ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 58–64*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.07*

**THE STRUCTURE, SEGREGATION AND MICROHARDNESS OF THE STRUCTURAL COMPONENTS OF THE Al – Ni – Zr ALLOYS SYNTHESIZED FROM NICKEL OXIDE NIO AND BRAZILITE CONCENTRATE BY MEANS OF SHS METALLURGY**

**Information about authors**
E. H. Ri, Head of the Department of Steel Casting and Technology of Metals[1], Doctor of Technical Sciences, e-mail: erikri999@mail.ru
Hosen Ri, Professor at the Department of Steel Casting and Technology of Metals[1], Doctor of Technical Sciences, e-mail: opirus@bk.ru
E. D. Kim, Lecturer at the Department of Steel Casting and Technology of Metals[1], e-mail: jenya_1992g@mail.ru
M. A. Ermakov, Associate Professor at the Department of Steel Casting and Technology of Metals[1], Candidate of Technical Sciences, e-mail: ermakovma@yandex.ru

[1]Pacific National University, Khabarovsk, Russia.

**Abstract**
Intermetallide Al – Ni alloys can potentially be used to create materials with unique properties. Alloying with refractory transition metals plays an important role in building a strong combination of physico-mechanical and performance properties in alloys. Such alloys serve as an innovative material in various fields of technology. Aluminothermic reduction of oxides of various metals (including mineral concentrates such as scheelite, brazilite and other concentrates) and the use of SHS metallurgy help obtain complex alloyed aluminides of nickel. Thus, the production process becomes much simpler and the cost of producing new high-temperature materials decreases.
The authors applied the technique of ladle aluminothermic reduction to nickel oxide NiO and brazilite concentrate to obtain zirconium alloys with the following concentrations of zirconium: 0.47, 1.05, 1.67 and 3.52 wt %. Optical and scanning electron microscopes were used to study the microstructure of the alloys. It was found that the addition of 0.47 wt % Zr leads to a dramatic refining of the structural components of nickel aluminides $Al_3Ni_2$ and $Al_3Ni$. Nickel aluminide AlNi is quite rare to be found. A further increase in the addition of zirconium to 3.52 wt % resulted in slightly coarser structural components of the Al – Ni – Zr alloys. With the help of scanning electron microscopy and electron probe microanalysis, a multiphase structure was established and the structural components of the Al – Ni – Zr alloys were identified.
It was established how the distribution of elements (segregation processes) and the microhardness of the structural components tend to change in the Al – Ni – Zr alloys.
1. Apart from nickel aluminide AlNi, which solidifies primarily as small compact inclusions, $Al_3Ni_2$ and $Al_3Ni$ form in the initial Al – Ni alloy. The crystals of $Al_3Ni$ envelope the grains of $Al_3Ni_2$.
2. The conducted research helped establish how elements tend to distribute in the structural components, and the structural components were identified – nickel aluminides AlNi, $Al_3Ni_2$ and $Al_3Ni$ with strengthening phases – alloyed with nickel aluminides with Zr, Si and others, as well as with aluminium zirconides.
3. A relationship was established between the changing microhardness and the distribution of elements in the structural components of the Al – Ni – Zr alloys.
This research was funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the Governmental Assignment No. FEME-2020-0010 "Physico-chemical and process basis of metallothermic synthesis of metals in ion melts of alkaline metals and complex alloyed nickel aluminides by SHS metallurgy". The research was carried out as part of research and development covered by the Scholarship of the President of the Russian Federation: SP-1904.2019.1 (2019–2021) using the equipment of the Shared Knowledge Centre "Applied Materials Science", a part of the Pacific National University.
**Key words:** nickel aluminides, aluminothermy, oxides, intermetallides, microhardness, electron probe microanalysis, SHS-metallurgy.

**References**
1. Gostishchev V. V., Astapov I. A., Seredyuk A. V., Klimukhin S. N. et al. High-temperature synthesis of composites based on nickel aluminides. *Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52, No. 4. pp. 419–422.
2. Noebe R. D., Bowman R. R., Nathal M. V. The physical and mechanical metallurgy of NiAl. Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds. Springer, Boston, MA, 1996. pp. 212–296.
3. Enayati M. H., Karimzadeh F., Anvari S. Z. Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 200, No. 1-3. pp. 312–315.
4. Skachkov O. A., Povarova K. B., Drozdov A. A., Morozov A. E. NiAl powder alloys. II. Compacting of powders obtained by various methods. *Metally*. 2012. No. 3. pp. 88–92.
5. Li D., Guo H., Wang D., Zhang T., Gong S. et al. Cyclic oxidation of β-NiAl with various reactive element dopants at 1200 °C. *Corrosion Science*. 2013. Vol. 66. pp. 125–135.
6. Han B., Ma Y., Peng H., Zeng L., Gou H. et al. Effect of Mo, Ta, and Re on high-temperature oxidation behavior of minor Hf doped β-NiAl alloy. *Corrosion Science*. 2016. Vol. 102. pp. 222–232.
7. Milenkovic S., Schneider A., Frommeyer G. Constitutional and microstructural investigation of the pseudobinary NiAl – W system. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, Iss. 3. pp. 342–349.
8. Prusov E. S., Panfilov A. A., Kechin V. A. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2017. Vol. 58, Iss. 3. pp. 308–316.
9. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V. Cast intermetallic alloys by SHS under high gravity. *Acta Physica Polonica*. A. 2011. Vol. 120, Iss. 2. pp. 331–335.
10. Amosov A. P., Luts A. R., Latukhin E. I., Ermoshkin A. A. Application of SHS processes for in situ production of aluminium matrix composites discretely reinforced with nanoparticles of titanium carbide. Review. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2016. No. 1. pp. 39–49.
11. Tiwary C., Gunjal V., Banerjee D., Chattopadhyay K. Intermetallic eutectic alloys in the Ni – Al – Zr system with attractive high temperature properties. *MATEC Web of Conferences. EDP Sciences*. 2014. Vol. 14. p. 01005.
12. Fukumoto M., Yokota T., Hara M. Formation of Ni aluminide containing Zr by synchronous electrodeposition of Al and Zr and cyclic-oxidation resistance. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 2010. Vol. 74, No. 9. pp. 584–591.

13. Wang L., Yao Ch., Shen J., Zhang Yu. Microstructures and compressive properties of NiAl – Cr (Mo) and NiAl – Cr eutectic alloys with different Fe contents. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 744. pp. 593–603.
14. Levashov E. A. Innovative materials and the self-propagating high-temperature synthesis technology. Moscow : Izdatelskiy Dom MISiS, 2011.
15. Parsa M. R., Soltanieh M. On the formation of $Al_3Ni_2$ intermetallic compound by aluminothermic reduction of nickel oxide. *Materials Characterization*. 2011. Vol. 62, Iss. 7. pp. 691–696.
16. Baranov V. N., Lopatina E. S., Drozdova T. N., Sidelnikov S. B., Gilmanshina T. R. et al. Understanding the effect of casting parameters on the structure of Al – Zr alloy. *Liteynoe proizvodstvo*. 2011. No. 11. pp. 16–18.
17. Grigoriev V. M. Understanding zirconium containing alloys of aluminium. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2011. No. 3. pp. 30–39.
18. Yatsenko S. P., Yatsenko A. S., Khokhlova N. A. Production of aluminium-based master alloys by high-temperature exchange reactions in molten salts. *Rasplavy*. 2010. No. 2. pp. 30–39.
19. Kowalski A., Ozgowicz W., Grajcar A., Lech-Grega M. et al. Microstructure and fatigue properties of AlZn6Mg0.8Zr alloy subjected to low-temperature thermomechanical processing. *Metals*. 2017. Vol. 7, No. 10. p. 448.
20. Hosseini S. A., Abbasi S. M., Madar K. Z. The effect of boron and zirconium on the structure and tensile properties of the cast nickel-based superalloy ATI 718Plus. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018. Vol. 27, No. 6. pp. 2815–2826.
21. Agafonov S. N., Krasikov S. A., Ponomarenko A. A., Ovchinnikov L. A. Phase formation during aluminothermic reduction of $ZrO_2$. *Neorganicheskie materialy*. 2012. Vol. 48, No. 8. pp. 927–927.
22. Belov N. A., Alabin A. N. Innovative aluminium alloys with high heat resistance designed for reinforcement structures as a possible alternative to steels and irons. *Materialy v mashinostroenii*. 2010. Vol. 2, No. 65. pp. 50–54.
23. Bazhin V. Y., Kosov Y. I., Lobacheva O. L., Dzhevaga N. V. Synthesis of aluminum-based scandium–yttrium master alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015. Vol. 2015, No. 7. pp. 516–520.
24. Khimukhin S. N., Kim E. D., Ri E. H. Synthesis of NiAl composite alloys by metallothermy method. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 19. Part 5. pp. 2278–2282.

# Технология формирования и структура сплавов на основе никелида титана при двухдуговой плавке

УДК 669.017.16:661.882

***А. И. Ковтунов***, *профессор кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»*[1], *докт. техн. наук, доцент, эл. почта: akovtunov@rambler.ru*
***Д. И. Плахотный***, *инженер, старший преподаватель кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»*[1], *эл. почта: d01125@mail.ru*

[1]*Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия.*

*Сплавы на основе никелидов титана обладают высокими механическими свойствами, а также комплексом специальных свойств: эффектом памяти формы, сверхупругостью, высоким уровнем демпфирования и коррозионной стойкости, биосовместимостью.*
*Для получения никелидов титана применяют разнообразные технологии: выплавку в дуговых и индукционных вакуумных печах, электролиз расплавленных сред, спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, которые отличаются высокой энергоемкостью процессов и значительной стоимостью.*
*Для снижения стоимости получения сплавов на основе никелида титана была предложена технология двухдуговой плавки в аргоне с применением электродных проволок из титана и никеля, позволяющая получать не только заготовки и детали необходимой формы из этих сплавов, но и наплавленные слои на поверхности уже готовых изделий.*
*Проведенные исследования процессов формирования никелидов титана двухдуговым плавлением показали, что химический состав образцов определяется режимами электродугового плавления электродных проволок и прежде всего отношением скоростей подачи никелевой и титановой проволок. Содержание никеля в полученных образцах изменялось в пределах 34,1–60,1 %.*
*Структуру образцов определяли отношением скоростей подачи электродных проволок; она была представлена фазами:* $\alpha$(Ti)*;* $NiTi_2$; NiTi. *Структура на основе* $NiTi_2$ *и* Ti *формируется при отношении скорости подачи никелевой проволоки к скорости подачи титановой проволоки равном 0,38. При отношении скоростей подачи в интервале 0,44–0,86 структура образцов представлена фазами* $NiTi_2$ + NiTi. *Однофазная структура на основе никелида титана* (NiTi) *при двухдуговой плавке в среде аргона формируется при соотношении скоростей подачи порядка 1–1,14 никелевой и титановой проволок одинакового диаметра.*

***Ключевые слова:*** *никелид титана, электродная проволока, двухдуговая плавка, структура, фаза, плавящийся электрод, никель, титан.*
***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.08*

## Введение

Сплавы на основе интерметаллидного соединения TiNi обладают не только высокими механическими, но и такими специальными свойствами, как эффект памяти формы, сверхупругость, высокий уровень демпфирования и коррозионной стойкости. Благодаря биологической совместимости такие сплавы играют важную роль в современной медицине [1–4]. Никелид титана характеризуется схожим комплексом механических свойств биологических тканей, что делает его весьма перспективным материалом для изготовления имплантатов [5–7].

Сплавы на основе никелида титана, обладающие эффектом памяти формы, можно также использовать

© Ковтунов А. И., Плахотный Д. И., 2021

в качестве деталей устройств и механизмов, функционирующих в температурно-силовых и деформационных режимах [1].

Наряду с коррозионной стойкостью сплавы на основе титана и никеля характеризуются высокими показателями жаростойкости, что делает их применение перспективным для изделий, работающих в условиях высоких температур.

Потребность в изделиях из никелида титана, особенно для медицинских нужд, в последние годы возрастает, необходимы более совершенные технологии получения и обработки таких сплавов.

Существует и реализуется множество технологий получения интерметаллидных сплавов, в том числе и никелида титана, например выплавка в дуговых и индукционных печах, электролиз расплавленных сред, спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез [8–12]. Однако перечисленные технологии отличаются высокой энергоемкостью процессов и значительной стоимостью [12].

Для получения сплавов на основе никелида титана была предложена технология двухдуговой плавки в аргоне с применением электродных проволок из титана и никеля. Таким способом можно формировать как изделия необходимой формы, так и наносить покрытия (наплавлять) на поверхность уже готовых изделий [13].

Преимущества предлагаемого способа: возможность получения сплавов с заданным составом, удешевление производства таких сплавов и изделий из них.

Целью работы является исследование процессов формирования, химического и фазового состава сплавов системы титан – никель, полученных двухдуговой плавкой с электродными проволоками на основе титана и никеля в среде аргона.

## Методика исследования

Электродуговую плавку в среде аргона с применением никелевой и титановой электродной проволоки марок НП-2 и ВТ1-0 диаметром 1,2 мм проводили в графитовой форме и получали слитки диаметром и высотой 30 мм.

Плавку выполняли двумя электрическими дугами от независимых источников тока, возбуждаемыми между электродными проволоками и графитовым тиглем [13, 14]. Использовали автоматическую установку с двумя сварочными источниками тока Kempact 323R компании KEMPPI с подающими механизмами и двумя сварочными горелками MMT 42C (**рис. 1**) [13]. При формировании слитков напряжение $U$ на дугах составляло 16–17 В, расход аргона на каждой горелке — 10–12 л/мин, скорость подачи титановой проволоки $V_{Ti}$ изменяли в пределах 3,5–4,5 м/мин, скорость подачи никелевой проволоки $V_{Ni}$ — 1,5–4 м/мин (**табл. 1**). Выбор скорости подачи проводили, исходя из расчетного содержания никеля в сплавах на уровне 40–70 %, что соответствует области существования интерметаллидной фазы NiTi. Регулирование скорости подачи электродных проволок позволяло получать слитки различного химического состава в указанных пределах.

Таблица 1
**Режимы двухдуговой плавки и химический состав сплавов системы титан – никель**

| Номер опыта | $U_{Ti}$, В | $U_{Ni}$, В | $V_{Ti}$, м/мин | $V_{Ni}$, м/мин | $V_{Ti}/V_{Ni}$ | Расчетное содержание Ni, % | Содержание Ni в образцах по результатам химического анализа, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 16,0 | 16,0 | 2,5 | 3,5 | 0,71 | 59 | 48–48,7 |
| 2 | 17,5 | 17,5 | 2,0 | 4,0 | 0,50 | 50 | 40–40,4 |
| 3 | 16,0 | 16,0 | 1,5 | 4,0 | 0,38 | 43 | 34,2–34,1 |
| 4 | 16,0 | 16,0 | 2,0 | 4,5 | 0,44 | 47 | 38,2–38,6 |
| 5 | 16,0 | 16,0 | 3,0 | 3,5 | 0,86 | 63 | 52,2–52,5 |
| 6 | 16,0 | 16,0 | 3,5 | 3,5 | 1,00 | 66 | 58,1–58,5 |
| 7 | 16,0 | 16,0 | 4,0 | 3,5 | 1,14 | 69,5 | 59,6–60,5 |

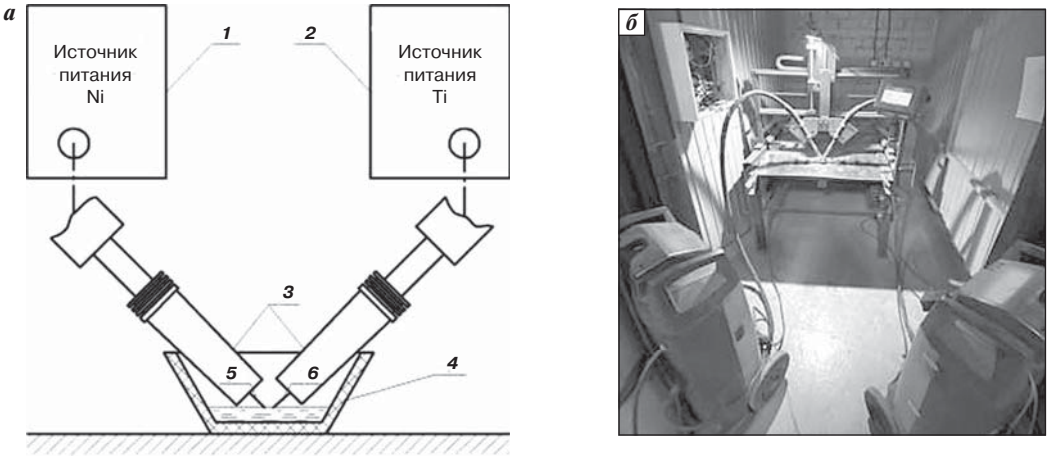



**Рис. 1.** Схема (*а*) и внешний вид (*б*) экспериментальной установки для двухдуговой плавки:
*1*, *2* — источники питания с подающими механизмами Kempact 323R; *3* — сварочные горелки MMT 42C; *4* — графитовый тигель; *5* — никелевая электродная проволока; *6* — титановая электродная проволока

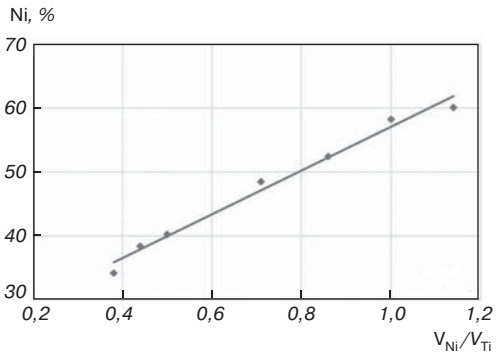



**Рис. 2.** Зависимость среднего содержания никеля в образцах от соотношения скоростей подачи никелевой и титановой проволок

Исследования химического состава и микроструктуры образцов металла были проведены методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на комплексе сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP (Германия) с блоками рентгеновского энергетического спектрометра INCA Energy-300 и рентгеновского волнового спектрометра INCA Wave-500. Исследование химического состава металла шва методом РЭМ осуществляли в отдельных дискретных областях по сечению в продольном и поперечном направлениях. В каждой области определяли массовое содержание элементов.

Волновой и энергетический спектрометры могут работать как раздельно, так и совместно, дополняя друг друга. Идеальным вариантом является совместное использование обоих спектрометров. Программа Energy+ позволяет работать волновому и энергетическому спектрометрам как единой системе, что расширяет возможности каждого спектрометра и увеличивает производительность и точность анализов [15]. Погрешность определения содержания компонентов составляла не более 0,01 %.

Увеличение микроскопа определяется исходя из соотношения линейного размера, полученного оптической системой и фактического изображения объекта.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance Eco с вертикальным θ/θ гониометром. Для образцов сплавов системы Ni – Ti использовали схему съемки по Брэггу–Брентано. Эту съемку осуществляли в излучении медного анода (λ = 1,54060 Å). Напряжение на трубке 40 кВ, ток накала 25 мА, время экспозиции 1 с, шаг сканирования 0,02°. Фокусировку на исследуемом участке и вывод поверхности образца в центр фокусирующей окружности осуществляли с помощью системы лазерного наведения. При съемке в геометрии Брегга – Брентано использовали никелевый $K_\beta$-фильтр. Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160.

Идентификацию фаз осуществляли в программном обеспечении к дифрактометру Diffrac.EVA с использованием лицензионной базы данных Powder Diffraction File-2.

Для полуколичественного рентгеновского анализа сплавов системы Ni – Ti применяли метод корундовых чисел, в котором в качестве внутреннего стандарта сравнения используется синтетический корунд ($\alpha$-$Al_2O_3$). Вычисленные отношения интенсивности пика определяемой фазы I к интенсивности пика стандарта Ic (корундовые числа *k*) приводятся в соответствующих карточках базы данных PDF-2.

Твердость образцов измеряли с помощью стационарного универсального твердомера HBRV-187.5 по шкале HRC в соответствии с ГОСТ 9013–59 [16]. Число твердости образцов определяли как среднеарифметическое значение трех измерений.

### Результаты исследований и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что химический состав образцов был определен режимами плавки, а содержание никеля изменялось в зависимости от соотношения скоростей подачи никелевой и титановой проволоки в пределах 34,1–60,1 % (**рис. 2**). По сечению образцов значительная неравномерность по химическому составу не наблюдалась, разброс содержания никеля составляет 0,1–0,9 % в зависимости от режимов процесса (см. табл. 1).

Содержание никеля в образцах, как показали исследования, значительно ниже расчетного, что связано с более высокими потерями никеля при дуговом плавлении, чем титана. Никель имеет более низкую температуру кипения (2823 °С) по сравнению с титаном (3169 °С) [17], поэтому при дуговом плавлении в период формировании капли на конце плавящегося электрода, когда температура металла сравнима с его температурой кипения [18], никель испаряется интенсивнее, чем титан.

Образцы при скоростях подачи никелевой и титановой проволоки 1,5 и 4,0 м/мин соответственно (соотношение $V_{Ni}/V_{Ti}$ = 0,38) содержали 34,2 % Ni и имели структуру, представленную первичной фазой с содержанием никеля 36,19–36,35 %, и эвтектику Ni порядка 32 % (**рис. 3, табл. 2**). С помощью РФА установили, что фазовый состав в основном представлен двумя фазами $NiTi_2$ и Ti, также в структуре наблюдаются следы фазы NiTi не более 0,7 % (**рис. 4**). Таким образом, исходя из результатов анализа химического и фазового состава и бинарной диаграммы состояния Ti – Ni, структура сплава — первичная фаза $NiTi_2$ и эвтектика $NiTi_2$ + Ti [19].

С увеличением скорости подачи никелевой проволоки до 2 м/мин (при $V_{Ti}$ = 4 м/мин) содержание Ni в образцах возросло до 38,2–38,6 %. Структура сплавов двухфазная: матрица с содержанием 37,07–37,18 и включения с 53,72–53,98 % Ni (**рис. 5**, **табл. 3**). Рентгенофазовый анализ показал наличие фаз $NiTi_2$ (более 95 %) и NiTi (**рис. 6**). Образцы отличались

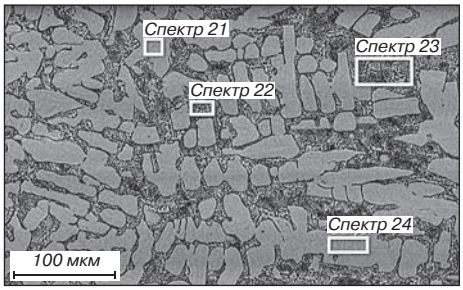
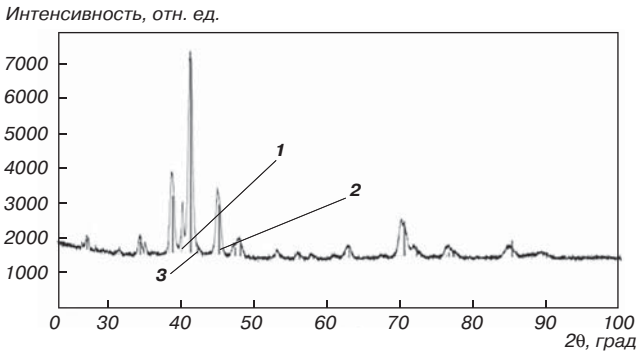



**Рис. 3.** Микроструктура образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 4,0 и 1,5 м/мин

Таблица 2
**Химический состав фаз образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 4,0 и 1,5 м/м**

| Номер спектра | Ti, % | Ni, % | Сумма, % |
|---|---|---|---|
| Спектр 21 | 63,65 | 36,35 | 100 |
| Спектр 22 | 67,81 | 32,19 | 100 |
| Спектр 23 | 68,22 | 31,78 | 100 |
| Спектр 24 | 63,81 | 36,19 | 100 |




| Режим | Фаза | Формула | Объем фазы, % |
|---|---|---|---|
| 1 | Титан | Ti | 50,7 |
| 2 | Никелид титана | NiTi | 48,6 |
| 3 | Никелид титана | NiTi | 0,7 |

**Рис. 4.** Дифрактограмма и результаты фазового анализа образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 4,0 и 1,5 м/мин

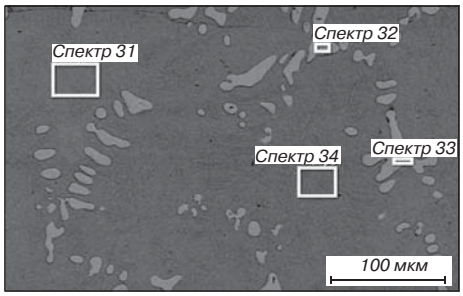
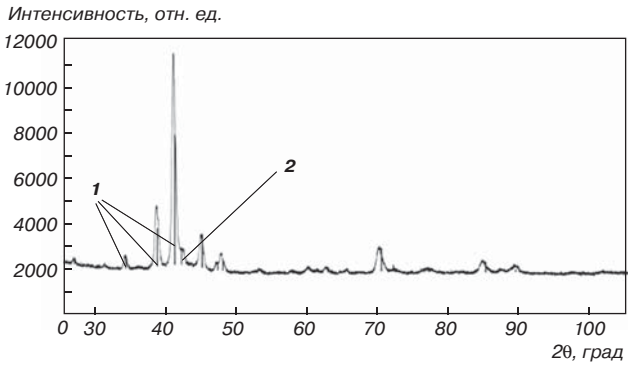



**Рис. 5.** Микроструктура образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 4,0 и 2,0 м/мин

Таблица 3
**Химический состав фаз образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 4,0 и 2 м/мин**

| Номер спектра | Ti, % | Ni, % | Сумма,% |
|---|---|---|---|
| Спектр 31 | 62,82 | 37,18 | 100 |
| Спектр 32 | 46,28 | 53,72 | 100 |
| Спектр 33 | 46,02 | 53,98 | 100 |
| Спектр 34 | 62,93 | 37,07 | 100 |




| Режим | Фаза | Формула | Объем фаз, % |
|---|---|---|---|
| 1 | Никелид титана | $NiTi_2$ | 95,3 |
| 2 | Никелид титана | NiTi | 4,7 |

**Рис. 6.** Дифрактограмма и результаты фазового анализа образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 4,0 и 2,0 м/мин

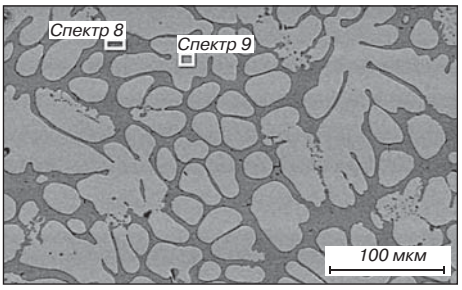
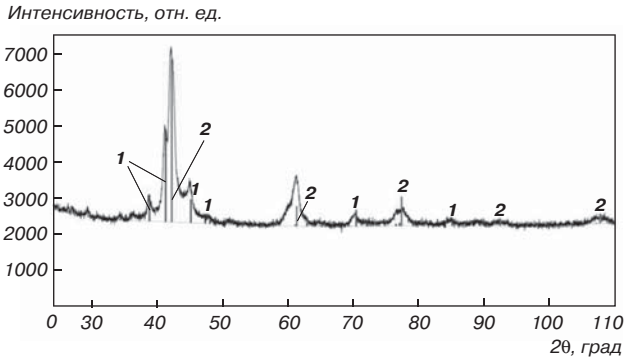



**Рис. 7.** Микроструктура образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 3,5 и 2,5 м/мин




| Режим | Фаза | Формула | Объем фазы, % |
|---|---|---|---|
| 1 | Никелид титана | $NiTi_2$ | 57,2 |
| 2 | Никелид титана | NiTi | 42,8 |

**Рис. 8.** Дифрактограмма и результаты фазового анализа образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 3,5 и 2,5 м/мин

Таблица 4
**Химический состав фаз образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 3,5 и 2,5 м/мин**

| Номер спектра | Ti, % | Ni, % | Сумма,% |
|---|---|---|---|
| Спектр 8 | 60,99 | 39,01 | 100 |
| Спектр 9 | 46,07 | 53,93 | 100 |

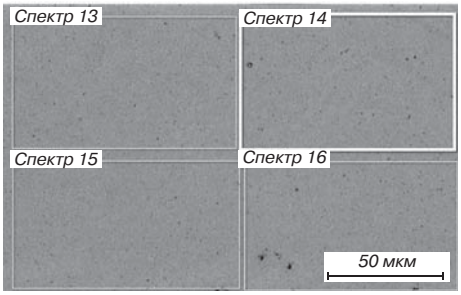



**Рис. 9.** Структура образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 3,5 и 3,5 м/мин

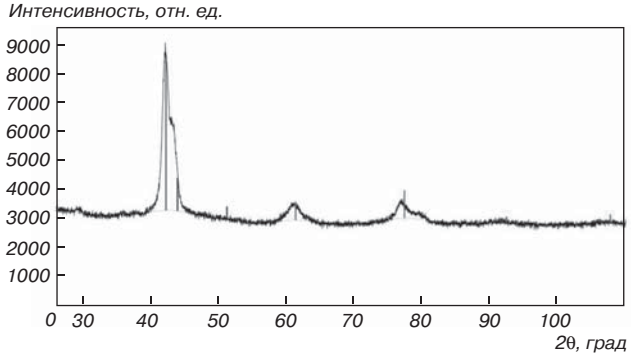



**Рис. 10.** Дифрактограмма образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 3,5 и 3,5 м/мин

Таблица 5
**Химический состав образца, полученного при скоростях подачи титановой и никелевой проволок 3,5 и 3,5 м/мин**

| Номер спектра | Ti, % | Ni, % | Сумма, % |
|---|---|---|---|
| Спектр 13 | 41,51 | 58,49 | 100 |
| Спектр 14 | 41,55 | 58,45 | 100 |
| Спектр 15 | 41,85 | 58,15 | 100 |
| Спектр 16 | 41,66 | 58,34 | 100 |

высокой хрупкостью, что, вероятно, связано с низкой прочностью интерметаллида на основе $NiTi_2$.

Дальнейшее увеличение относительной скорости подачи никелевой проволоки (режимы 1, 2 и 5, см. табл. 1) приводит к повышению содержания фазы NiTi в структуре металла (**рис. 7**, **8**, **табл. 4**).

При скоростях подачи никелевой проволоки 3,5–4 м/мин, а титановой — 3,5 м/мин структура образцов в основном однофазная с содержанием никеля 58,13–60,5 %, что соответствует, исходя из диаграммы состояния системы Ti – Ni, области существования фазы NiTi [19] (**рис. 9**, **10**, **табл. 5**).

Твердость полученных сплавов изменялась от 20 до 52 по Роквеллу (HRC) в зависимости от химического состава, который определялся режимами дугового

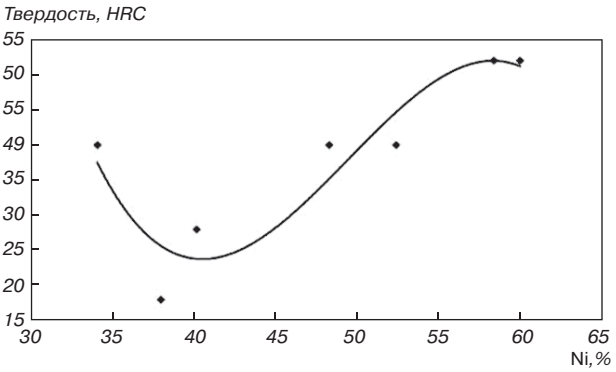



**Рис. 11.** Зависимость твердости наплавленного металла от соотношения скоростей подачи никелевой и титановой проволок

плавления (**рис. 11**). Минимальное значение твердости наблюдается при содержании никеля в области 38–40 %, что, исходя из диаграммы состояния и результатов исследования, соответствует области существования фазы $NiTi_2$. При более высоком содержании никеля в сплавах, полученных двухдуговым плавлением, в их структуре появляется фаза NiTi, что приводит к повышению твердости образцов. В образцах с однофазной структурой на основе интерметаллидной фазы NiTi твердость находится на уровне 52 HRC, что согласуется с литературными данными по твердости этих сплавов [20].

## Выводы

1. Двухдуговая плавка никелевой и титановой электродных проволок в среде аргона позволяет формировать сплавы системы Ti – Ni с высокой химической и фазовой однородностью. Управление режимами процесса, прежде всего скоростью подачи электродных проволок, как показали исследования, позволяет регулировать химический и фазовый состав сплавов Ti – Ni в широких пределах.

2. Проведенные экспериментальные исследования позволили получить сплавы с содержанием никеля от 34,1 до 60,1 %. Фазовый состав полученных сплавов в зависимости от химического состава представлен фазами: $NiTi_2$ + Ti; $NiTi_2$; $NiTi_2$ + NiTi; NiTi. Твердость образцов зависит от их состава и изменяется в пределах 20–52 HRC. Минимальная твердость наблюдается у однофазных сплавов на основе интерметаллида $NiTi_2$, а максимальная — у сплавов на основе фазы NiTi.

3. Однофазная структура на основе никелида титана (NiTi) при двухдуговом плавлении в среде аргона формируется при соотношении скоростей подачи никелевой и титановой проволок одинакового диаметра в пределах 1–1,14.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Хусаинов М. А.** Фазовые переходы в сплавах никелида титана с эффектом памяти формы. Ч. 2. // Вестник Новгородского государственного университета. 2015. Т. 86. № 3. С. 81–84.
2. **Petrini L., Migliavacca F.** Biomedical Applications of Shape Memory Alloys // Journal of Metallurgy. 2011. Vol. 2011. P. 1–15.
3. **Zao Y., Tan K., Zhou Y.** et al. Materials for biological applications // Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 59. P. 193–202.
4. **Tomić S., Rudolf R., Brunčko M., Anžel I., Savić V., Čolić M.** Response of monocyte-derived dendritic cells to rapidly solidified nickel-titanium ribbons with shape memory properties // European Cells and Materials. 2012. Vol. 23. P. 58–81.

5. **Лотков А. И., Хачин В. Н., Гришков В. Н., Мейснер Л. Л., Сивоха В. П.** Сплавы с памятью формы. Т. 2. // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. — Новосибирск : Наука, 1995. С. 202–213.
6. **Otsuka K., Ren X.** Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in materials science. 2005. Vol. 50. No. 5. P. 511–678.
7. **Гудимова Е. Ю.** Структурно-фазовые состояния, формируемые путем импульсного электронно-пучкового легирования танталом поверхностных слоев никелида титана, и физико-механические свойства слоевых композитов (TiNi – Ta)/TiNi : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Томск : ИФПМ СО РАН, 2015. — 225 с.
8. **Шуйцев А. В.** Структура и функциональные свойства интерметаллида TiNi, полученного спеканием гидридно-кальциевых порошков : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2016. — 131 с.
9. **Браун А., Вестбрук Д.** Методы получения интерметаллидов / под ред. И. И. Корнилова : пер. с англ. — М. : Металлургия, 1970. С. 197–232.
10. **Frenzel J.** et. al. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles // Journal Aloys and Compounds. 2004. Vol. 385. P. 214–223.
11. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск : ТГУ, 1989. — 214 с.
12. **Аникеев С. Г.** Структурно-фазовые особенности и свойства пористо-проницаемых сплавов на основе никелида титана, полученных методами высокотемпературного синтеза и спекания : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Томск : Сибирский физико-технический институт, 2016. — 196 с.
13. **Семистенов Д. А., Ковтунов А. И., Плахотный Д. И.** Двухдуговая наплавка железо-алюминиевых сплавов // Инновации технических решений в машиностроении и транспорте : сб. статей II Всероссийской научно-технической конференции для молодых ученых и студентов с международным участием. — Пенза : Пензенская государственная сельскохозяйственная академия, 2016. С. 277–282.
14. **Ковтунов А. И., Плахотный Д. И., Бочкарев А. Г.** Технология наплавки постоянных кокильных покрытий // Литейщик России. 2015. № 4. С. 26–28.
15. **Криштал М. М., Ясников И. С., Полунин В. И.** и др. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. — М. : Техносфера, 2009. — 208 с.
16. **ГОСТ 9013–59.** Металлы. Метод измерения тверддости по Роквеллу. — Введ. 01.01.1969. — М. : Межгосударственный стандарт, 1959.
17. **Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А.** Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. — М. : МИСиС, 2005. — 432 с.
18. **Коновалов А. В., Куркин А. С., Макаров Э. Л., Неровный В. М., Якушин Б. Ф.** Теория сварочных процессов : учебник для вузов / под ред. В. М. Неровного. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. — 752 с.
19. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. : Т. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1996. — 992 с.
20. **Бледнова Ж. М., Степаненко М. А.** Роль сплавов с эффектом памяти формы в современном машиностроении : научно-образовательный курс. — Краснодар: Кубанский государственный технологический университет, 2012. — 69 с. ЦМ


*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 64–70*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.08*

**FORMATION TECHNOLOGY AND STRUCTURE OF TITANIUM NICKELIDE-BASED ALLOYS IN DOUBLE-ARC MELTING**

**Information about authors**
A. I. Kovtunov, Professor of the Chair for Welding, Metal Forming[1], Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,
e-mail: akovtunov@rambler.ru
D. I. Plakhotny, Engineer, Senior Lecturer of the Chair for Welding, Metal Forming[1], e-mail: d01125@mail.ru

[1]Tolyatti State University, Tolyatti, Russia.

**Abstract**
Alloys based on titanium nickelides have high mechanical properties, as well as a set of special properties: shape memory effect, superelasticity, high level of damping and corrosion resistance, biocompatibility.
To obtain titanium nickelides, various technologies are used: smelting in arc and induction vacuum furnaces, electrolysis of molten media, sintering, self-propagating high-temperature synthesis, which are distinguished by high energy consumption of processes and significant cost.
To reduce the cost of obtaining alloys based on titanium nickelide, a technology of double-arc melting in argon using electrode wires made of titanium and nickel was proposed, which makes it possible to obtain not only blanks and parts of the required shape from these alloys, but also deposited layers on the surface of finished products.
The conducted studies of processes of titanium nickelides formation by double-arc melting showed that the chemical composition of samples is determined by modes of electric arc melting of electrode wires and, first of all, by the ratio of the feed rates of nickel and titanium wires. The nickel content in obtained samples varied within 34.1–60.1%.
The structure of the samples was determined by the ratio of feed rates of electrode wires and was represented by phases: α(Ti); $NiTi_2$; NiTi. The structure based on $NiTi_2$ and Ti is formed when the ratio of the nickel wire feed rate to thetitanium wire feed rate is equal to 0.38. With the feed rate ratio in the range of 0.44–0.86, the structure of samples is represented by phases $NiTi_2$ + NiTi. A single-phase structure based on titanium nickelide (NiTi) during double-arc melting in an argon atmosphere is formed at the feed rate ratio of the order of 1–1.14 of nickel and titanium wires with the same diameter.
**Key words:** titanium nickelide, electrode wire, double-arc melting, structure, phase, consumable electrode, nickel, titanium.

**References**
1. Khusainov M. A. Phase transitions in titanium nickelide alloys with shape memory effect. Part 2. *Vestnik Novgorodskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2015. Vol. 86. No. 3. pp. 81–84.
2. Petrini L., Migliavacca F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. *Journal of Metallurgy*. 2011. Vol. 2011. pp. 1–15.
3. Zao Y, Tan K, Zhou Y. et al. Materials for biological applications. *Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 59. pp. 193–202.
4. Tomić S., Rudolf R., Brunčko M., Anžel I., Savić V., Čolić M. Response of monocyte-derived dendritic cells to rapidly solidified nickel-titanium ribbons with shape memory properties. *European cells and materials*. 2012. Vol. 23. pp. 58–81.
5. Lotkov A. I., Khachin V. N., Grishkov V. N., Meysner L. L., Sivokha V. P. Shape memory alloys. Vol. 2. Physical mesomechanics and computer design of materials. Novosibirsk : Nauka, 1995. pp. 202–213.
6. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti – Ni-based shape memory alloys. *Progress in materials science*. 2005. Vol. 50. No. 5. pp. 511–678.
7. Gudimova E. Yu. Structural-phase states formed by pulsed electron-beam doping with tantalum of titanium nickelide surface layers, physical and mechanical properties of (TiNi – Ta)/TiNi layer composites: thesis of inaugaration of Dissertation ... of Candidate Engineering Sciences. Tomsk : IFPM SO RAN, 2015. 225 p.
8. Shuytsev A. V. Structure and functional properties of TiNi intermetallic compound obtained by sintering calcium hydride powders: thesis of inaugaration of Dissertation ... of Candidate Engineering Sciences. Moscow, 2016. 131 p.
9. Braun A, Westbrook J. Methods for producing intermetallics. Edited by I. I. Kornilov. Translated from English. Moscow : Metallurgiya, 1970. pp. 197–232.
10. Frenzel J. et. al. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. *Journal Aloys and Compounds*. 2004. Vol. 385. P. 214–223.
11. Iitn V. I., Nayborodenko Yu. S. High-temperature synthesis of intermetallic compounds. Tomsk : TGU, 1989. 214 p.
12. Anikeev S. G. Structural-phase features and properties of porous-permeable alloys based on titanium nickelide obtained by high-temperature synthesis

and sintering: Dissertation ... of Candidate of Physical and Mathematical Sciences. Tomsk : Sibirian Physical-Technical Institute, 2016. 196 p.
13. Semistenov D. A., Kovtunov A. I., Plakhotny D. I. Double-arc surfacing of iron-aluminum alloys. *Innovations of technical solutions in mechanical engineering and transport: collection of articles. Articles of the II All-Russian Scientific and Technical Conference for Young Scientists and Students with International Participation*. Penza : Penza State Agricultural Academy. 2016. pp. 277–282.
14. Kovtunov A. I., Plakhotny D. I. Bochkarev A. G. Welding technology of permanent chill coatings. *Liteyshchik Rossii*. 2015. No. 4. pp. 26–28.
15. Krishtal M. M., Yasnikov I. S., Polunin V. I. et. al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis in practical examples. Moscow : Tekhnosphera, 2009. 208 p.
16. GOST 9013–59. Metals. Method of measuring Rockwell hardness. Introduced: 01.01.1969. Moscow : Mezhgosudarstvenny standart, 1959.
17. Kolachev B. A., Elagin V. I., Livanov V. A. Metal science and heat treatment of non-ferrous metals and alloys. Moscow : MISIS, 2005. 432 p.
18. Konovalov A. V., Kurkin A. S., Makarov E. L., Nerovny V. M., Yakushin B. F. Theory of welding processes: textbook for universities. Edited by V. M. Nerovny. Moscow: MGTU imeni N. E. Baumana, 2007. 752 p.
19. State diagrams of double metal systems: Handbook: In 3 volumes: vol. 1. Edited by N. P. Lyakishev. Moscow : Mashinostroenie, 1996. 992 p.
20. Blednova Zh. M., Stepanenko M. A. The role of shape memory alloys in modern mechanical engineering: scientific and educational course. Krasnodar : Kuban State Technological University, 2012. 69 p.

*Хроника*

# Карпов Юрий Александрович

14 июля 2021 г. на 85-м году ушел из жизни **Юрий Александрович Карпов** — выдающийся ученый в области аналитической химии редких и благородных металлов, академик РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химического анализа Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, профессор Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»).

В 1959 г. он окончил Московский институт стали и сплавов, затем работал в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, с 1962 по 2016 г. — в институте «Гиредмет», с 2016 г. — в ИОНХ РАН.

Главным направлением научной деятельности Ю. А. Карпова было развитие аналитической химии редких и благородных металлов. Крупным научным достижением Юрия Александровича является создание физико-химических основ и оригинальных методов определения низких содержаний газообразующих примесей в высокочистых веществах. Ю. А. Карповым разработаны метрологические основы диагностики высокочистых веществ. Значительное место в его исследованиях занимает разработка комплекса физических и физико-химических методов аналитического контроля производства редких металлов, создание методов анализа вторичного и техногенного сырья, содержащего благородные металлы. Разработки Ю. А. Карпова нашли широкое применение в многочисленных лабораториях предприятий цветной металлургии. Под его руководством создан комплекс государственных стандартов на методы аналитического контроля, до настоящего времени остающегося основной нормативной базой при контроле качества редких и благородных металлов, полупроводниковых материалов.

В последние годы Юрием Александровичем проведена серия оригинальных исследований по физико-химической идентификации стратегически важных продуктов при их экспорте. Значительное внимание в этот период ученый уделял фундаментальным основам метрологии химического анализа.

Важной частью деятельности Ю. А. Карпова была подготовка квалифицированных кадров в области химического анализа веществ и материалов. В 1982 г. он был избран заведующим кафедрой аналитической химии НИТУ «МИСиС», которую он возглавлял в течение почти трех десятилетий. Под его руководством прошла модернизация кафедры, получившей новое название — «Кафедра сертификации и аналитического контроля», которая стала выпускающей.

Велика роль Ю. А. Карпова в подготовке кадров высшей квалификации. Будучи председателем диссертационного совета Гиредмета по аналитической химии, членом экспертного совета ВАК, в 1980–1990-е гг. он в значительной мере определил состав аналитического сообщества. В этот период большинство действующих докторов наук в области аналитической химии защитились на Совете, руководимом Юрием Александровичем. Особенно важно, что тематика защит относилась к самым современным направлениям химического анализа, многие работы впервые рассматривались как аналитические.

Ю. А. Карпов был президентом Ассоциации аналитических центров России, заместителем председателя Научного совета по аналитической химии РАН, заместителем председателя Научного совета РАН по химии высокочистых веществ, главным редактором журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», членом редколлегии журналов «Аналитика», «Неорганические материалы», членом Международного комитета по единству измерений в аналитической химии (CITAC), членом Международного института благородных металлов (IPMI). Он стоял у истоков Российской системы сертификации веществ и материалов по химическому составу.

Ю. А. Карпов — автор более 500 научных трудов, 40 авторских свидетельств и патентов. Научные заслуги Юрия Александровича отмечены присвоением ему звания «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», присуждением премии Правительства РФ в области науки и техники, награждением орденами Дружбы народов и орденом Почета.

***Светлая память об Юрии Александровиче, крупном ученом и замечательном человеке, останется в сердцах тех, кто его знал, а его книги и научные труды будут учить и вдохновлять поколения многочисленных последователей.***

**Коллеги, друзья и ученики, редколлегия и редакция журнала «Цветные металлы» выражают искренние соболезнования родным и близким Юрия Александровича Карпова.**

# Экспериментальное и теоретическое исследования влияния технологических параметров процесса непрерывной экструзии на формирование свойств прямоугольных медных шин

УДК 621.777

***А. Н. Кошмин***, *аспирант кафедры обработки металлов давлением*[1], *эл. почта: koshmin.an@misis.ru*
***А. В. Зиновьев***, *профессор кафедры обработки металлов давлением*[1], *докт. техн. наук*
***А. Я. Часников***, *консультант генерального директора*[2], *докт. техн. наук*
***Г. Н. Грачев***, *генеральный директор*[2]

[1] *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия.*
[2] *ООО «Свелен», Санкт-Петербург, Россия.*

*Выполнено исследование влияния температурных и скоростных параметров на условия процесса непрерывного прессования прямоугольных шин размером 10×60 мм из меди М1. С использованием программного комплекса конечно-элементного моделирования QFORM-3D получены данные об изменении температуры и напряжений в очаге деформации при разных скоростях прессования. Увеличение скорости прессования с 4 до 6 м/мин приводит к незначительному повышению средней температуры процесса экструзии на 10–20 °С, что, в свою очередь, позволяет значительно снизить уровень сжимающих напряжений в очаге деформации. Максимальные значения напряжений наблюдаются в области контакта металла с упором, где происходит изменение направления его течения. В этой же области зафиксировано выделение наибольшего количества тепла в металле вследствие деформации. Для металлографического исследования на технологическом оборудовании были изготовлены образцы прутковых заготовок, отлитых при скоростях вытягивания 300 и 500 мм/мин, и прямоугольных шин, экструдированных при скоростях подачи заготовки в очаг деформации 4 и 6 м/мин. В результате исследования получены снимки макро- и микроструктуры, свидетельствующие о слабом влиянии скорости литья и прессования на формирование структуры в рассматриваемом диапазоне. Снимки макроструктуры литых прутков свидетельствуют о влиянии скорости литья на формирование и размер структуры материала, однако дальнейшая деформационная обработка приводит к полной перестройке литой структуры. Средний размер зерна в экструдированных образцах составил 15–30 мкм. Результаты измерения твердости и электропроводности также свидетельствуют о низком уровне влияния скорости прессования в рассмотренном диапазоне на формирование указанных характеристик. У всех исследованных образцов шин наблюдается тенденция к росту твердости на краях, что вызвано более интенсивным охлаждением металла в этих зонах на выходе из очага деформации. Среднее значение твердости испытанных образцов шин составило ~66 HV[1].*

***Ключевые слова:*** *непрерывная экструзия, медь, электротехническая шина, температурно-скоростные параметры, метод конечных элементов, КЭ-моделирование, микроструктура, характеристики материала.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.09*

## Введение

Служебные свойства меди, такие как высокая электропроводность, пластичность и обрабатываемость, способствовали тому, что медные сплавы в настоящее время являются наиболее популярным материалом для производства проводников. Исторически сложилось так, что самыми распространенными технологическими методами обработки металлов давлением (ОМД) и, в частности, медных сплавов, являются традиционные способы: горячая и холодная прокатка, прямое и обратное прессование. Однако во второй половине XX в. возникли новые методы ОМД, направленные в основном на интенсивное дробление структуры металла: радиально-сдвиговая прокатка (РСП) [1], равноканальное угловое прессование (РКУП) [2] и непрерывные совмещенные методы, например экстролинг [3]. Несмотря на высокую эффективность приведенных процессов в части формирования мелкозернистой структуры материалов с высокими физическими и механическими свойствами, они существенно уступают традиционным способам и технологиям в производительности, из-за чего пока не получили широкого распространения на производстве.

Среди непрерывных методов производства длинномерных изделий из медных и алюминиевых сплавов особое место занял процесс CONFORM™ («Конформ»), получивший в последнее время большее распространение как основной производственный процесс на многочисленных мини-предприятиях России [4]. Несмотря на активное исследование этого процесса в последние десятилетия [5–7], существует ряд проблем, ограничивающих его использование. Они связаны с износостойкостью рабочего инструмента, отсутствием понимания процессов эволюции структуры

экструдируемого материала и низкой степенью контроля процессов, протекающих в очаге деформации, что не позволяет в достаточной степени влиять на качество прессуемых изделий.

Задачей авторов работы было изучение возможности управления физико-механическими процессами, возникающими при экструзии технически чистой меди. Решение поставленной задачи носит комплексный характер и включает экспериментальное исследование и компьютерное моделирование, направленные на изучение влияния варьирования температурно-скоростных параметров прессования на формирование микроструктуры и свойств медных прямоугольных шин.

## Технология и материалы процесса непрерывной экструзии

Технология непрерывной экструзии, совмещающая принципы прокатки и прессования с содействием сил трения, впервые упоминается в работе [8]. Непрерывная экструзия «Конформ» реализуется за счет проталкивания прутковой заготовки в очаг деформации вращением рабочего колеса установки и содействия активных сил трения, возникающих на его поверхности и поверхности заготовки. В пресс-камере за счет интенсивной сдвиговой деформации достигается температура горячего прессования без предварительного подогрева заготовки. В зависимости от конфигурации установки возможно производство полых и сплошных изделий с площадью поперечного сечения до 3200 мм$^2$ [9].

По технологии непрерывной экструзии «Конформ» в настоящее время на предприятиях в основном обрабатывают легкодеформируемые материалы, такие как медь и алюминий технической чистоты [10]. Также опубликован ряд работ зарубежных авторов, посвященных исследованию особенностей непрерывной экструзии магниевых и хромистых бронз [11, 12]. В работах [13, 14] детально исследована возможность экструдирования сплава латуни Л62 и изучены его свойства после обработки на установке «Конформ». Однако практика непрерывного прессования длинномерных изделий из сплавов, имеющих более высокую температуру плавления, чем у технически чистых алюминия и меди, в настоящее время не распространена. Поэтому в качестве объекта исследования выбрана катодная медь марки М1 (Cu ≥ 99,9 % (мас.)).

## Методика эксперимента

Особенности обработки меди и сплавов на ее основе, а также специфичность процесса «Конформ», заключающаяся в сложности и многообразии физических процессов, протекающих в ходе его реализации, ограничивают возможности влияния на процесс прессования. В работе проведен анализ влияния скорости экструдирования на температурные условия процесса и формирование свойств прямоугольных шин из меди марки М1 размером 10×60 мм. Требования, предъявляемые к данному виду изделий, регламентированы ГОСТ 434–78 [15].

### *Использование метода конечных элементов*

Моделирование процесса «Конформ» выполняли в программном комплексе QFORM-3D. Для моделирования непрерывной экструзии по чертежам установки создали модель инструмента (**рис. 1**), который представляет собой рабочий узел, состоящий из колеса, прижимного ролика, башмачной клети и пресс-камеры с установленной в ней матрицей. КЭ-моделирование проводили для двух скоростей подачи заготовки в очаг деформации (скоростей прессования) — 4 и 6 м/мин.

Материал заготовки (медь М1) выбирали из стандартной библиотеки деформируемых материалов программы [16]. Кривые упрочнения сплава М1, представленные для диапазона температур 20–650 °С и скоростей деформации 1, 10, 50 с$^{-1}$, взяты из справочника [17]. Основные граничные условия модели, а также параметры объектов моделирования приведены в **таблице**. Выбор коэффициента трения для пары заготовка – колесо обусловлен эффектом омеднения поверхности канавки рабочего колеса перед процессом прессования для повышения проталкивающей

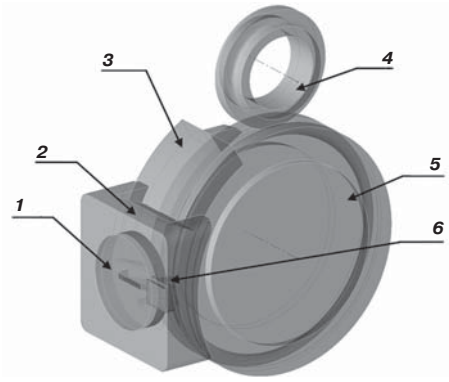



**Рис. 1.** Трехмерная модель рабочего узла установки «Конформ»: *1* — матрица; *2* — пресс-камера; *3* — башмак; *4* — прижимной ролик; *5* — рабочее колесо; *6* — упор

**Основные граничные условия моделирования процесса «Конформ»**

| Параметр | Значение | |
|---|---|---|
| | Заготовка | Инструмент |
| Температура, °С | 150 | 25 |
| Температура окружающей среды, °С | 25 | |
| Материал матрицы | 4Х5МФ1С | |
| Материал остального инструмента | 40Х | |
| Коэффициент трения для пары заготовка – колесо (по Зибелю) | 1 | |
| Коэффициент трения для остальных пар (по Зибелю) | 0,4 | |
| Коэффициент теплопередачи, Вт/(м$^2$·К) | 385 | 36 |
| Величина шага по времени, мс | 0,20–0,35 | |
| Число конечных элементов в сетке, ед. | 400 000 | 100 000 |

силы. Температура заготовки на начальном этапе принята чуть выше комнатной (что соответствует практике) для увеличения пластичности материала и, соответственно, для снижения нагрузки на рабочий инструмент на начальных этапах заполнения пресс-камеры. В качестве заготовки использовали пруток диаметром 20 мм и длиной 1000 мм.

Исходя из поставленной задачи, моделирование проводили с учетом тепловых процессов: было выбрано условие простого теплообмена заготовки с инструментом, что может быть описано уравнением нестационарной теплопроводности с учетом теплообмена с окружающей средой по свободной поверхности:

$$q_n = b\alpha(T_1 - T_2), \quad (1)$$

где $q_n$ — плотность теплового потока через поверхность теплообмена, Вт/м$^2$; $b$ — коэффициент паузы, применяемый при отсутствии плотного контакта между заготовкой и инструментом (без деформации заготовки); $\alpha$ — коэффициент теплопередачи [Вт/(м$^2$·К)], комплексно учитывающий коэффициенты теплоотдачи между заготовкой и инструментом; $T_1$ — температура заготовки, К; $T_2$ — температура инструмента, К.

При такой модели теплообмена температура инструмента постоянна, за исключением небольшого поверхностного слоя малой толщины. Тепловой поток перемещается от заготовки к поверхностному слою инструмента в зависимости от знака разности температур между ними, и в этом слое тепловой поток распространяется строго по нормали к поверхности заготовки.

В процессе моделирования реализовано заполнение материалом пресс-камеры и его истекание через матрицу с получением прямоугольной шины заданных размеров и длиной 100 мм. Время моделирования процесса «Конформ» составило 13,5 и 8,4 с для скоростей прессования 4,5 и 6 м/мин соответственно. По результатам моделирования изучали распределение температуры металла на всех участках очага деформации и анализировали напряжения, возникающие в пресс-камере.

*Проведение эксперимента*

Образцы для исследования изготовлены на технологическом оборудовании предприятия Svelen Ltd. (Санкт-Петербург, Россия). Прутковые заготовки диаметром 20 мм отлиты путем непрерывного вытягивания из расплава вверх по технологии UPCAST® на литейной установке SL10-QL-S-B-8/20 при скоростях вытягивания 300 и 500 мм/мин. Далее литой пруток экструдировали при скоростях 4 и 6 м/мин на установке «Конформ» MFCCE 350 (**рис. 2**). Установка оборудована рабочим колесом диаметром 350 мм, вращающимся от главного двигателя мощностью 160 кВт. Диапазон регулирования окружной скорости рабочего колеса составляет 1–14 об/мин, а температура прессования для меди М1 варьируется в диапазоне от 450 до 500 °С.

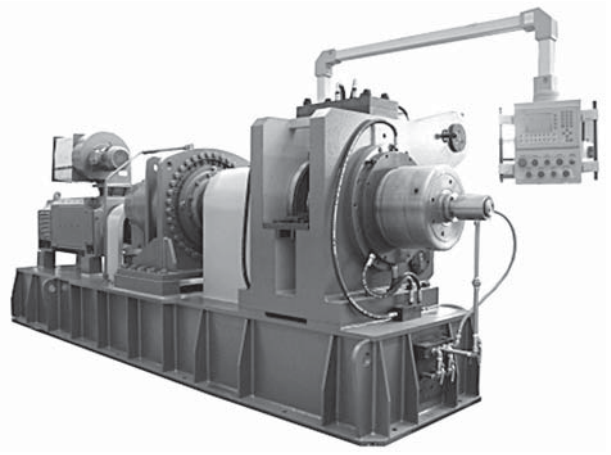


**Рис. 2.** Общий вид установки непрерывного прессования MFCCE 350

От полученных литых прутков и экструдированных шин были отобраны образцы для исследования структуры и физико-механических свойств. На оптическом микроскопе (Axio Scope A1 Carl Zeiss) исследовали микроструктуру образцов. Вдоль поперечного сечения шин измеряли твердость по методу Виккерса при нагрузке 1000 г и удельную электропроводность вихретоковым структуроскопом.

## Обсуждение результатов исследований

*Результаты КЭ-моделирования*

Очаг деформации в процессах ОМД несет определяющую роль в формировании структуры и свойств обрабатываемого материала, так как именно здесь происходит большая часть физических процессов деформационной обработки. Особую важность представляют знания о процессах, развивающихся в очаге деформации при прессовании, что помогает понять саму сущность превращений, происходящих в металле.

В результате моделирования получены картины распределения температуры металла вдоль очага деформации. На **рис. 3**, *а*, *б* показаны поля температурного градиента вдоль вертикального центрального

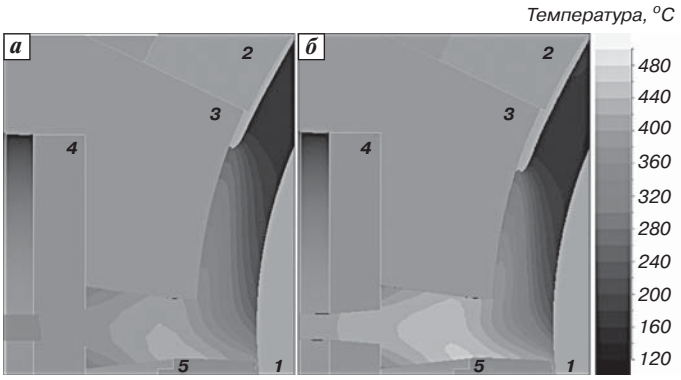



**Рис. 3.** Температурное поле заготовки в центральном вертикальном сечении очага деформации для различных скоростей экструдирования:
*а* — 4 м/мин; *б* — 6 м/мин; *1* — рабочее колесо; *2* — башмак; *3* — пресс-контейнер; *4* — матрица; *5* — упор

сечения. На рисунке видно, что очагом роста температуры является участок контакта металла заготовки с упором (см. рис. 3, область *5*), что объясняется наибольшим объемом сдвиговых деформаций в данной области. Температурный градиент равномерно распределен от точки соприкосновения металла с упором, где температура максимальна в обоих моделях. При экструдировании со скоростью 4 м/мин температурный максимум располагается в пределах 430–450 °С, что соответствует среднему диапазону температур реализации процесса «Конформ» для бескислородной меди М1. С повышением скорости прессования температурный максимум возрастает до 470–490 °С, что не превышает верхний предел диапазона рабочей температуры прессования. В обоих случаях при продвижении металла к матрице (см. рис. 3, область *4*) происходит постепенное снижение его температуры на 20–40 °С.

Полученные картины температурного градиента в очаге деформации также позволяют выделить зоны неравномерного течения металла, располагающиеся на входе в пресс-камеру (см. рис. 3, область *3*). В данных областях очага деформации, характеризуемых авторами монографии [17] как «зоны полного контакта металла по сечению контейнера в результате распрессовки заготовки осаживанием», отмечается замедление течения металла, вызванное его контактом с неподвижными частями пресс-контейнера, что

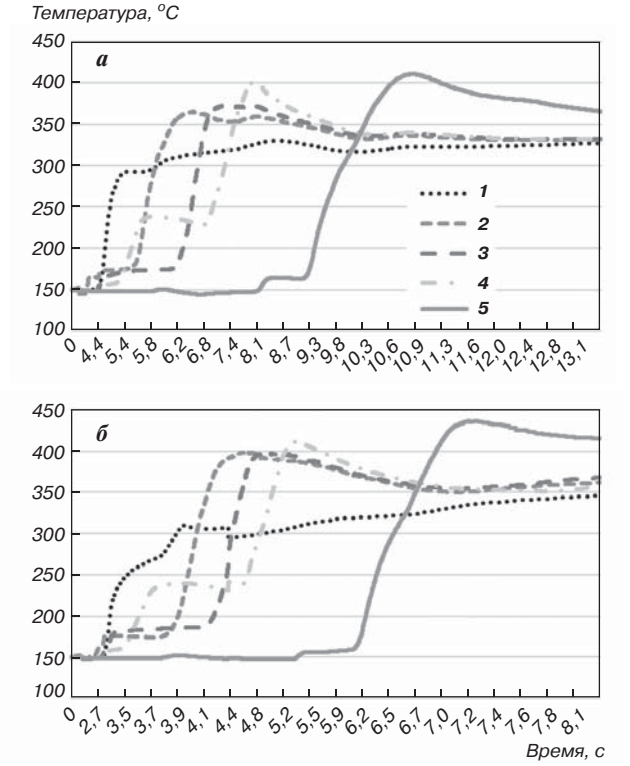



**Рис. 4.** Изменение температуры по длине заготовки в зависимости от скорости экструдирования:
*а* — 4 м/мин; *б* — 6 м/мин; *P*1–*P*5 — температурные кривые, соответствующие точкам измерения:
*1* — *P*1 (25 мм); *2* — *P*2 (100 мм); *3* — *P*3 (150 мм); *4* — *P*4 (250 мм); *5* — *P*5 (400 мм)

приводит к росту температуры в указанных зонах. Однако при дальнейшем продвижении металла к матрице происходит выравнивание температурного градиента по вертикальному сечению очага деформации, что позволяет предположить отсутствие влияния факта неравномерности течения металла на входе в пресс-камеру на формирование неоднородности свойств экструдируемых шин по толщине.

Для более эффективного изучения характера изменения температурного поля металла в очаге деформации с помощью трассируемых точек были построены графики изменения температуры от времени процесса (**рис. 4**). Графики отображают температуру в точках, отдаленных от переднего конца заготовки на разное расстояние. Так, точка *P*1 находится на расстоянии 25 мм от переднего конца заготовки, а точки *P*2–*P*4 на 100, 150 и 250 мм соответственно и характеризуют начальную стадию прессования (заполнения пресс-камеры металлом). Точка *P*5 отдалена от начала заготовки на 400 мм и может быть рассмотрена как характеризующая установившийся процесс непрерывного прессования, поскольку на данном этапе металл заполняет все пустоты пресс-камеры, и происходит только движение металла к месту истечения.

Кривые *P*1 на рис. 4, *а* и *б* идентичны, так как в обоих случаях металл, поступая в пресс-камеру, разогревается до 300 °С, при этом, согласно источнику [18], его сопротивление деформации при скорости деформации 1 $с^{-1}$ снижается с 210 до 130 МПа. Далее, согласно графикам, температура постепенно возрастает в обоих случаях, однако при скорости поступления заготовки в очаг деформации 6 м/мин это происходит более интенсивно, и уже на этапе заполнения пресс-камеры температура металла в этой области составляет 400 °С, что в среднем на 50 °С выше, чем в случае прессования при 4 м/мин. Та же тенденция сохраняется и для стадии установившегося процесса экструдирования: при достижении рассматриваемым участком заготовки (см. рис. 4, *а*, *б*, *P*5) очага деформации происходит резкий рост температуры до рабочих диапазонов 420 и 440 °С для скоростей 4 и 6 м/мин соответственно.

Затем при продвижении металла через матрицу его температура медленно снижается. Стоит отметить, что в линиях «Конформ» после установки непрерывного экструдирования обязательно используют резервуар со спиртовым раствором, который служит для охлаждения изделия и предотвращения окисления его поверхности. Таким образом, за счет резкого охлаждения происходит фиксирование деформированной структуры металла и предотвращается развитие в нем процессов рекристаллизации, что приводит к негативным эффектам, описанным в работе [19].

Дополнительно на полученных моделях было изучено и сопоставлено изменение температуры вдоль центрального горизонтального сечения осесимме-

тричных частей очага деформации (**рис. 5**). На рисунке отчетливо видна идентичность характера формирования и распространения температурного градиента от точки взаимодействия металла с упором с небольшой разницей температур (20–30 °С) при изменении скорости. Примечательно, что температура в мертвых зонах пресс-камеры и в месте отвода облоя, в области контакта заготовки и поверхности канавки рабочего колеса одинакова для двух полученных моделей.

На **рис. 6** приведены графики изменения уровня сжимающих напряжений в последовательно расположенных точках заготовки во время процесса экструдирования. Как известно, уровень сжимающих напряжений (нормализованное среднее нормальное напряжение) является отношением среднего нормального напряжения к интенсивности напряжений (эффективных напряжений):

$$\eta = \sigma_m / \bar{\sigma}, \qquad (2)$$

где $\sigma_m$ — среднее напряжение, рассчитываемое как треть суммы напряжений, расположенных на главной диагонали тензора напряжений, МПа:

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}); \qquad (3)$$

$\bar{\sigma}$ — эффективные напряжения, МПа:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}. \qquad (4)$$

Из рис. 6 видно, что уровень напряжений на начальных этапах экструдирования относительно невысок, и его пики, отчетливо заметные на каждой кривой, отражают соприкосновение металла с упором и изменение направления движения металла к области истечения. Показательными здесь являются кривые, описывающие уровень напряжений в области, отдаленной от начала заготовки на 400 мм (*P*5). Для данного участка в обоих случаях интенсивное снижение (возрастание сжимающих напряжений со знаком «–») начинается при достижении металла зоны входа в пресс-камеру и стремительно растет, вплоть до изменения направления течения отслеживаемой области. При этом уровень сжимающих напряжений при скорости подачи заготовки 4 м/мин (см. рис. 6, *а*, кривая *P*5) на порядок выше, чем у той же области (см. рис. 6, *б*, кривая *P*5), но при скорости 6 м/мин. Для более понятного представления можно привести разность среднего напряжения в рассматриваемых точках (пиках) — она составляет примерно 200 МПа. Данный факт объясняется достижением температурного максимума на этих временны́х участках процесса прессования для рассматриваемых точек (см. рис. 4). Соответственно, при скорости подачи заготовки 6 м/мин уровень возникающих сжимающих напряжений ниже, чем при 4 м/мин, что вызвано более интенсивным разогревом металла в очаге деформации.

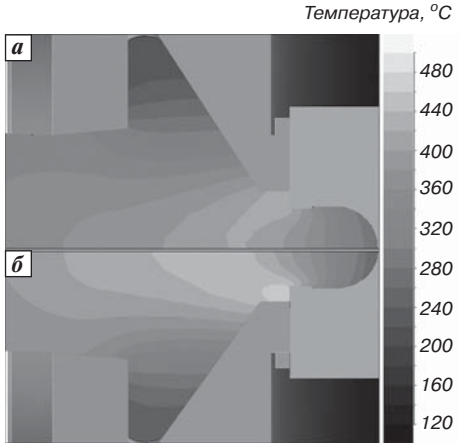



**Рис. 5.** Сопоставление температурных полей заготовки в центральном горизонтальном сечении очага деформации для скоростей экструдирования:
*а* — 4 м/мин; *б* — 6 м/мин

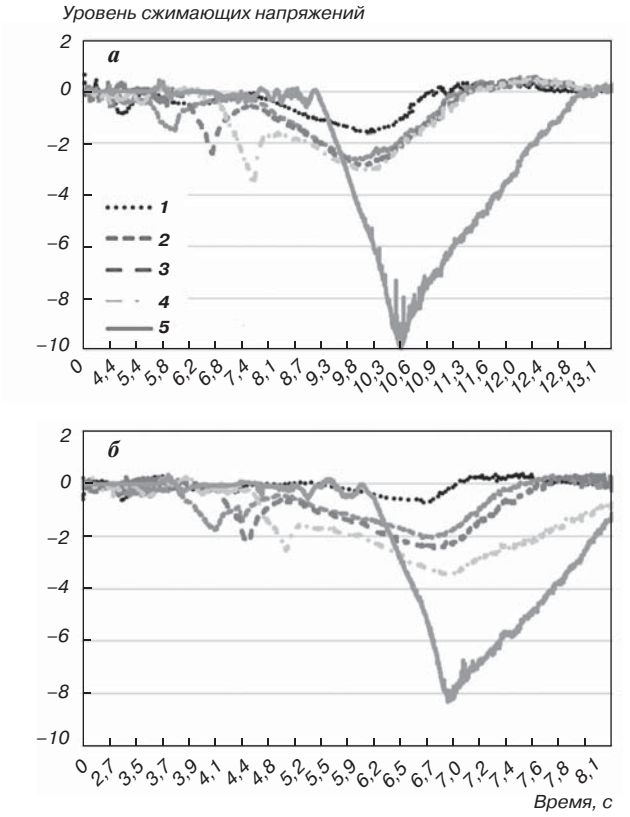



**Рис. 6.** Уровень сжимающих напряжений по длине заготовки в зависимости от скорости экструдирования:
*а* — 4 м/мин; *б* — 6 м/мин; *P*1–*P*5 — кривые, соответствующие точкам измерения напряжений:
*1* — *P*1 (25 мм); *2*— *P*2 (100 мм); *3* — *P*3 (150 мм); *4* — *P*4 (250 мм); *5* — P5 (400 мм)

### *Результаты экспериментального исследования*

На **рис. 7** представлены снимки макроструктуры литых прутков, полученных при разной скорости вытягивания из расплава. Прутки, отлитые при линейной скорости вытягивания 300 мм/мин, в среднем имеют более крупную структуру, чем прутки, отлитые с большей скоростью — 500 мм/мин. Данный факт можно объяснить дискретным характером литья: вытягивание металла из расплава с шагом 4–5 мм; остановка для

формирования фронта кристаллизации; перемещение металла в горячую зону графитового кристаллизатора; передвижение сформировавшегося прутка по холодной части графитовой трубки к выходу из кристаллизатора. Из этого следует, что высокая скорость литья способствует уменьшению времени пребывания материала в горячей зоне, препятствуя росту зерна. Однако стоит отметить, что при меньшей скорости вытягивания формируется более равномерная зеренная структура.

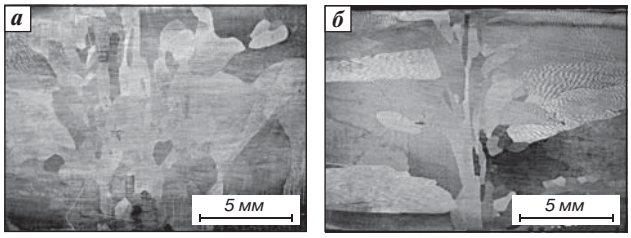



**Рис. 7.** Макроструктура литых прутков из меди М1 полученных при скорости вытягивания:
*а* — 300 мм/мин; *б* — 500 мм/мин

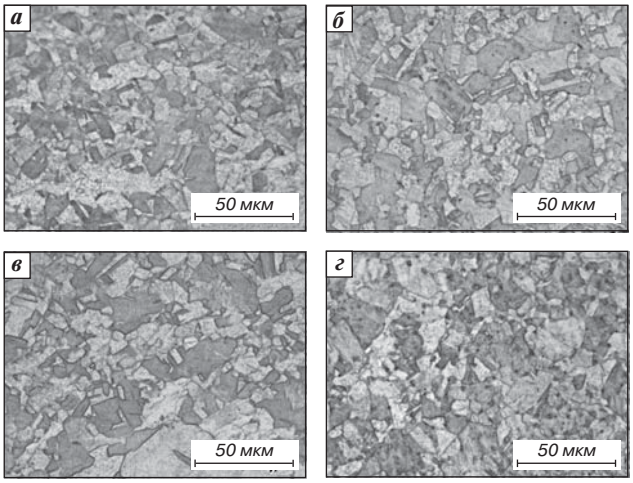



**Рис. 8.** Микроструктура шин в центральном продольном сечении при соответствующих скоростях:
*а* — скорость вытягивания 300 мм/мин, скорость прессования 4 м/мин; *б* — скорость вытягивания 300 мм/мин, скорость прессования 6 м/мин; *в* — скорость вытягивания 500 мм/мин, скорость прессования 4 м/мин; *г* — скорость вытягивания 500 мм/мин, скорость прессования 6 м/мин

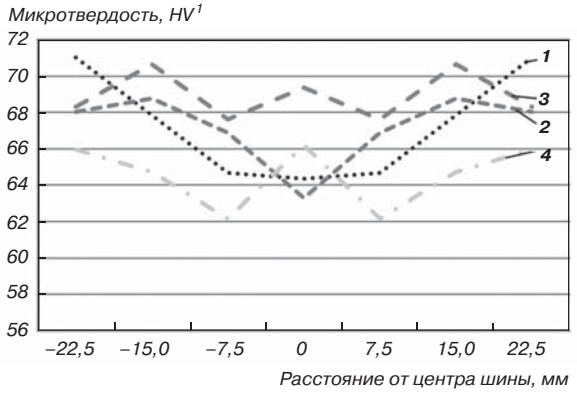



**Рис. 9.** График распределения твердости по ширине медных шин, произведенных со следующими скоростями литья / прессования:
*1* — 300 мм/мин/4,5 м/мин; *2* — 300 мм/мин/6 м/мин; *3* — 500 мм/мин 4,5 м/мин; *4* — 500 мм/мин/6 м/мин

На **рис. 8** приведены снимки микроструктуры экструдированной шины, сделанные в ее центральной части. Существенное влияние скорости прессования на формирование микроструктуры не наблюдается. Размер зерна в образцах в среднем составляет 15–30 мкм. Отсутствие влияния скорости литья и экструдирования можно объяснить глобальной перестройкой (разрушением) литой структуры и динамической рекристаллизацией, развивающейся в очаге деформации под действием высокой температуры. Таким образом, рассмотренные в пределах технологических возможностей оборудования скорости обработки следует считать сопоставимыми в части влияния на формирование структуры материала.

Измерение твердости образцов шин проводили с шагом 7,5 мм вдоль их поперечного сечения. Результаты измерений (**рис. 9**) выявили незначительные тенденции к росту твердости на краях шины для всех рассмотренных случаев, что можно объяснить более интенсивным охлаждением металла при контакте с матрицей, поскольку у края шины площадь контакта с инструментом больше, чем в ее центре. Данные эксперимента подтверждают результаты моделирования.

Средняя твердость шин составила 65–68 $HV^1$, при увеличении скорости экструдирования можно отметить незначительное снижение твердости в среднем на 1–2 ед.

Измерение электропроводности образцов также показало схожие результаты. Так, вне зависимости от скорости литья и прессования электропроводность литых образцов составила 97 % IACS (International Annealed Copper Standard), а образцов, экструдированных на установке «Конформ», — 100 % IACS. Максимальный разброс полученных значений не превышает 1 % IACS, что, вероятно, является погрешностью прибора и не может быть рассмотрено как влияние технологических режимов.

## Заключение

Проведено комплексное исследование влияния температурно-скоростных условий процесса непрерывной экструзии прямоугольных шин из меди М1, включающее теоретические и экспериментальные подходы.

По результатам КЭ-моделирования получено распределение температуры в очаге деформации процесса «Конформ» при реализации различных скоростей прессования. С увеличением скорости подачи заготовки с 4 до 6 м/мин максимальная температура в пресс-камере возрастает на 40 °С. В целом увеличение скорости влечет повышение средней температуры процесса экструзии на 10–20 °С.

Проведен анализ напряжений, действующих в очаге деформации. Показано, что на стадии установившегося

процесса экструдирования металл испытывает максимальные напряжения в зоне его контакта с упором. Величина сжимающих напряжений, возникающих при скорости 6 м/мин, на порядок ниже, чем при скорости 4 м/мин, что, очевидно, вызвано разупрочнением вследствие развития в металле более высокой температуры.

Изучение макро- и микроструктуры полученных образцов показало, что влияние разности скоростей прессования и, соответственно, температуры в данных узких пределах не является решающим фактором формирования структуры изделий. Средний размер зерна во всех исследованных образцах составил 15–30 мкм.

Результаты измерения твердости и электропроводности согласуются с приведенными тезисами и также свидетельствуют о слабом влиянии скорости прессования в рассматриваемом диапазоне на формирование данных характеристик. Минимальные значения твердости, полученные при скорости прессования 6 м/мин (среднее значение — 65 HV), не удовлетворяют требованиям ГОСТа к мягкому состоянию для медных прямоугольных шин, и, соответственно, такая продукция требует дополнительной термообработки.

***Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90104.***

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Gamin Y. V., Romantsev B. A., Pashkov A. N., Patrin P. V., Bystrov I. A.** et al. Obtaining Hollow Semifinished Products Based on Copper Alloys for Electrical Purposes by Means of Screw Rolling // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2020. Vol. 61. P. 162–171.
2. **Valiev R. Z., Langdon T. G.** Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // Progress in Materials Science. 2006. Vol. 51. P. 881–981.
3. **Константинов И. Л., Сидельников С. Б.** Основы технологических процессов обработки металлов давлением : учебник. — Красноярск : СФУ, 2015. — 488 с.
4. **Адно Ю. Л.** Феномен металлургических мини-заводов // Мировая экономика и международные отношения. 2014. № 3. С. 34–45.
5. **Горохов Ю. В., Солопко И. В., Суслов В. П., Крылов М. А.** Особенности пластического течения материала заготовки в деформационной зоне при непрерывном прессовании способом «Конформ» // Цветные металлы. 2010. № 12. С. 69–71.
6. **Мочалин И. В., Горохов Ю. В., Беляев С. В., Губанов И. Ю.** Экструдирование медных шин на установке «Конформ» с форкамерой // Цветные металлы. 2016. № 5. С. 75–78. DOI: 10.17580/tsm.2016.05.12.
7. **Шимов Г. В., Фоминых Р. В., Ефремова А. С., Ковин Д. С.** Исследование траектории течения непрерывнолитой меди при прессовании способом Conform // Цветные металлы. 2018. № 4. С. 79–85. DOI: 10.17580/tsm.2018.04.11.
8. **Green D.** Continuous Extrusion-Forming of Wire Section // Journal of the Institute of Metals. 1972. Vol. 100. P. 295–300.
9. BWE Ltd Brochure. BWE Limited. URL: https://bwe.co.uk/wp-content/uploads/2020/04/BWE-Ltd-Brochure-Website-After-Proof.pdf (дата обращения: 08.06.2021).
10. **Горохов Ю. В., Тимофеев В. Н., Беляев С. В., Авдулов А. А., Усков И. В.** и др. Прессовый узел установки Conform для непрерывного прессования цветных металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 4. С. 69–75.
11. **Song L., Yuan Y., Yin Zh.** Microstructural Evolution in Cu – Mg Alloy Processed by Conform // International Journal of Nonferrous Metallurgy. 2013. Vol. 2. P. 100–105.
12. **Yuan Y., Zhou Li Zh., Xiao Zhu** et al. Microstructure evolution and properties of Cu – Cr alloy during continuous extrusion process // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 703. P. 454–460.
13. **Li B., Li Ch., Yao X., Song B.** Effects of Continuous Extrusion on Microstructure Evolution and Property Characteristics of Brass Alloy // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 189–193. P. 2921–2924.
14. **Li B., Wei Qi, Pei J.-Y., Zhao Y.** Flow characteristics of brass rod during continuous extrusion // Procedia Engineering. 2014. Vol. 81. P. 647–651.
15. **ГОСТ 434–78.** Проволока прямоугольного сечения и шины медные для электротехнических целей. — Введ. 01.01.1979.
16. QForm VX manual. Program for modeling metal forming processes. Version 9.04. 2019.
17. **Полухин П. И., Гун Г. Я., Галкин А. М.** Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов : справочник. — М. : Металлургия, 1983. — 352 с.
18. **Зиновьев А. В., Кошмин А. Н., Часников А. Я.** Исследование формирования микроструктуры сплава М1 в очаге деформации при непрерывном прессовании шин // Цветные металлы. 2018. № 10. С. 55–59. DOI: 10.17580/ tsm.2018.10.10.
19. **Горохов Ю. В., Шеркунов В. Г., Довженко Н. Н.** и др. Основы проектирования процессов непрерывного прессования металлов : монография. — Красноярск : СФУ, 2013. — 224 с.


ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 71–78*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.09*

**EXPERIMENTAL STUDYING AND SIMULATION OF CONTINUOUS EXTRUSION TECHNOLOGICAL MODES INFLUENCE ON THE PROPERTIES FORMATION OF RECTANGULAR COPPER BUSBARS**

**Information about authors**
A. N. Koshmin, Postgraduate Student of the Department of Metal Forming[1], e-mail: koshmin.an@misis.ru
A. V. Zinoviev, Professor of the Department of Metal Forming[1], Doctor of Technical Sciences
A. Y. Chasnikov, Advisor to General Director[2], Doctor of Technical Sciences
G. N. Grachev, General Director[2]
[1] National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia.
[2] "Svelen" Ltd., St. Petersburg, Russia

**Abstract**
The influence of temperature and pressing rate parameters on the continuous extrusion process conditions of rectangular busbars with size 10×60 mm and made of M1 copper are investigated. With using software for finite element modeling (Q-Form) data on changes in temperature and stresses in the deformation zone at different pressing rates were obtained. The increase of pressing rate from 4 to 6 m/min leads to a slight increase in the average temperature of the extrusion process by 10–20 °C, what can significantly reduce the level of stress triaxiality in the deformation zone. The maximum of stress values are observed in the zone of contact between a metal and a abutment, where the direction of its flow changes. In the same zone, the release of more heat in a metal due to deformation was recorded. For metallographic investigation

samples of rods cast at drawing rates of 300 and 500 mm/min and rectangular busbars extruded at workpiece feed rates of 4 and 6 m/min were produced on technological equipment. In result of the study macro- and microstructure images were obtained, indicating a weak effect of casting and pressing rates on the formation of structure in the ranges considered in this work. The macrographs of cast rods indicate an influence of drawing rate on a formation and size of the material structure, however, further deformation processing leads to a complete restructuring of the cast structure. The average grain size of the extruded samples is 15–30 μm. The results of measuring hardness and electrical conductivity also indicate a low effect on influence of the pressing rates in the considered range on the formation of these characteristics. All investigated bus samples show a tendency to increase hardness at edges, which is caused by more intensive cooling of a metal in these zones at an exit from the deformation zone. The average hardness of the tested busbars samples is ~ 66 $HV^1$.
The reported study was funded by RFBR, project number 19-38-90104.
**Key words:** continuous extrusion; copper; electrotechnical busbar; temperature and extrusion rate parameters; FE-modeling; microstructure; material characteristics.

**References**

1. Gamin Y. V., Romantsev B. A., Pashkov A. N., Patrin P. V., Bystrov I. A. et al. Obtaining Hollow Semifinished Products Based on Copper Alloys for Electrical Purposes by Means of Screw Rolling. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. 2020. Vol. 61. pp. 162–171.
2. Valiev R. Z., Langdon T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science*. 2006. Vol. 51. pp. 881–981.
3. Konstantinov I. L., Sidelnikov S. B. Basics of metal forming processes : Textbook. Krasnoyarsk : Siberian Federal University, 2015. 488 p.
4. Adno Y. L. The Phenomenon of Metallurgical Mini-Mills. *World Economy and International Relations*. 2014. No. 3. pp. 34–45.
5. Gorokhov Yu. V., Solopko I. V., Suslov V. P., Krylov M. A. Features of the plastic current of billet material in deformation area at conform continuous extrusion. *Tsvetnye Metally*. 2010. No. 12. pp. 69–71.
6. Mochalin I. V., Gorokhov Yu. V., Belyaev S. V., Gubanov I. Yu. Copper busbars extrusion on "Conform" installation with prechamber. *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 5. pp. 75–78. DOI: 10.17580/tsm.2016.05.12.
7. Shimov G. V., Fominykh R. V., Efremova A. S., Kovin D. S. Study of flow trajectories of continuously cast copper during the Conform pressing. *Tsvetnye Metally*. 2018. No. 4. pp. 79–85. DOI: 10.17580/tsm.2018.04.11.
8. Green D. Continuous Extrusion-Forming of Wire Section. *Journal of the Institute of Metals*. 1972. Vol. 100. pp. 295–300.
9. BWE Ltd Brochure. BWE Limited. URL: https://bwe.co.uk/wp-content/uploads/2020/04/BWE-Ltd-Brochure-Website-After-Proof.pdf (retrieved: 08.06.2021).
10. Gorokhov Yu. V., Timofeev V. N., Belyaev S. V., Avdulov A. A., Uskov I. V. et al. The extrusion assembly of the "Conform" installation for continuous extrusion of non-ferrous metals. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2017. No. 4. pp. 69–75.
11. Song L., Yuan Y., Yin Zh. Microstructural Evolution in Cu – Mg Alloy Processed by Conform. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*. 2013. Vol. 2. pp. 100–105.
12. Yuan Y., Zhou Li Zh., Xiao Zhu et al. Microstructure evolution and properties of Cu – Cr alloy during continuous extrusion process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 703. pp. 454–460.
13. Li B., Li Ch., Yao X., Song B. Effects of Continuous Extrusion on Microstructure Evolution and Property Characteristics of Brass Alloy. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 189–193. pp. 2921–2924.
14. Li B., Wei Qi, Pei J.-Y., Zhao Y. Flow characteristics of brass rod during continuous extrusion. *Procedia Engineering*. 2014. Vol. 81. pp. 647–651.
15. GOST 434–78. Copper rectangular wire and bars for electrical use. Specifications. Introduced: 01.01.1979.
16. QForm VX manual. *Program for modeling metal forming processes*. Version 9.0.4 2019.
17. Polukhin P.I., Gun G.Y., Galkin A.M. Resistance to plastic deformation of metals and alloys. Handbook. Moscow : Metallurgiya, 1983. 352 p.
18. Zinoviev A. V., Koshmin A. N., Chasnikov A. Ya. Understanding how the M1 alloy microstructure is formed in the deformation zone during continuous extrusion of bus bars. *Tsvetnye Metally*. 2018. No. 10. pp. 55–59. DOI: 10.17580/tsm.2018.10.10.
19. Gorokhov Yu. V., Sherkunov V. G., Dovzhenko N. N. et al. Continuous extrusion of metals: Basics of process design. Monograph. Krasnoyarsk : SFU, 2013. 224 p.

**Сварка алюминиевых сплавов**

**Дриц А. М., Овчинников В. В.**

Представлен анализ механических и физико-химических свойств алюминия и его сплавов; описаны особенности свариваемости деформируемых алюминиевых сплавов; приведены современные взгляды на механизмы образования пор, оксидных включений и горячих трещин в сварных соединениях; описаны характеристики свариваемости, механические свойства сварных соединений при статическом и динамическом нагружениях, а также при контакте с агрессивной средой; приведены данные о сварочном оборудовании и критериях его выбора для изготовления конструкций из алюминиевых сплавов.

Книга будет полезна для инженерно-технических и научных работников, магистров и аспирантов, занимающихся вопросами металловедения и сварки алюминиевых сплавов.

Издание 2-е, переработанное и дополненное.

На правах рекламы

По вопросам приобретения книги обращайтесь:
119049, Москва, Ленинский проспект, д.6, стр. 2
(НИТУ МИСиС, "А"-корпус), 6-й этаж, офис 624.
E-mail: books@rudmet.ru
Тел.: (495) 955-01-75

«Руда и Металлы»
Издательский дом

# Изотермическое формообразование корпусных ячеистых панелей при осадке – сварке давлением

УДК 621.98:539.376

**В. Н. Чудин**, *профессор кафедры «Сопротивление материалов и строительная механика»*[1], *докт. техн. наук, эл. почта: vladimir-chudin@yandex.ru*
**В. И. Платонов**, *доцент кафедры «Механика пластического формоизменения»*[2], *канд. техн. наук, эл. почта: mpf-tula@rambler.ru*
**П. В. Романов**, *аспирант*[2]

[1]*Российский университет транспорта (МИИТ) Москва, Россия.*
[2]*Тульский государственный университет» Тула, Россия.*

*Предложены соотношения для расчета технологических режимов изотермической сварки давлением корпусных ячеистых панелей из листовых материалов. Ячеистые панели, изготавливаемые из легких алюминиевых и титановых сплавов, используют в аэрокосмической технике в качестве силовых элементов корпусных конструкций, крыльев, обтекателей и т. д. При использовании таких конструкций в качестве емкостей топливных баков необходимо надежное соединение элементов, обеспечивающее герметичность полостей. По сравнению с традиционными способами сварки элементов из материалов, применяемых в авиакосмической отрасли, сварка давлением позволяет значительно снизить трудоемкость изготовления сложных конструкций и повысить их качество.*
*Сварку давлением входящих в сборку заготовок производят в изотермических условиях, т. е. в твердой фазе. Основные этапы технологического процесса сварки давлением включают в себя: осадку сборки заготовок путем пластического сжатия, выдержку под давлением и релаксацию (остывание). Таким образом, для проектирования и расчета этого процесса необходимо определить максимальное давление при заданной величине осадки, длительность выдержки под давлением и время релаксации напряжений в материале изделия.*
*Определение величины давления осадки производили верхнеграничным методом, используя энергетическое уравнение равновесия при осадке на основе разрывного поля скоростей перемещений и уравнение ползучепластичности при сварке.*
*В зависимости от марки материала и температуры формоизменения получено выражение для оценки повреждаемости материала заготовок по деформационному или энергетическому критериям разрушения.*
*Представлены результаты расчета режимов изотермической сварки давлением корпусной панели из алюминиевого сплава АМг6 при 510 °С и показаны образцы изделий.*

***Ключевые слова:*** *жесткопластичность, ползучепластичность, давление, осадка, деформация, время, повреждаемость материала.*

***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.10*

## Введение

Корпусные панели ряда летательных аппаратов состоят из двух листов с набором поперечных ребер между ними. Панель — высокопрочная ячеистая конструкция, работающая в условиях изгиба и продольного сжатия. Эффективной технологией изготовления таких конструкций является сварка давлением сборки заготовок (листов и ребер) [1–14], которую проводят ниже температуры плавления входящих в сборку материалов, т. е. в твердой фазе путем пластического сжатия сборки и выдержки под давлением. Деформация, давление и время при этом взаимосвязаны и определяют качество изделия [1, 3].

## Методика проведения исследований

Рассмотрим процесс формообразования панели по этапам. На **рис. 1** приведена схема процесса, представлена одна из частей сборки, симметричных относительно оси *x*.

*Осадка заготовок.* На первом этапе процесса проводится кратковременная осадка сборки заготовок. Ход нажимных плит на величину $\Delta_1/2$ при скорости $V_0/2$ соответствует одностороннему ходу $\Delta_1$ при скорости $V_0$. Зона деформаций распространяется на листы и концевые части ребра. Состояние материала в этой зоне является жесткопластическим и выражается уравнением

$$\sigma_e = A\varepsilon_e^m, \quad (1)$$

где $\sigma_e$, $\varepsilon_e$ — эквивалентное напряжение и деформация соответственно; $A$, $m$ — константы упрочнения.

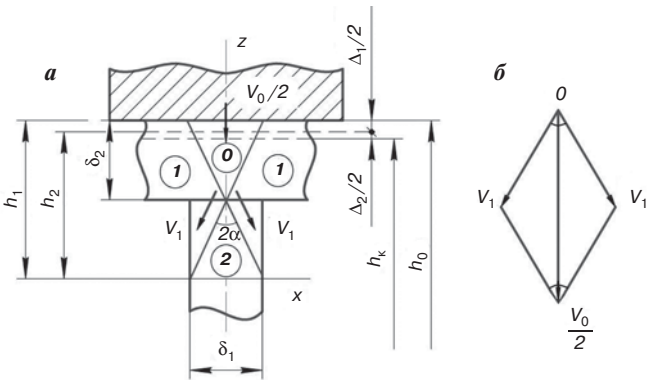



**Рис. 1** Расчетная схема осадки – сварки панели, поле (*а*) и годограф скоростей (*б*):
*0, 1, 2* — жесткие блоки

© Чудин В. Н., Платонов В. И., Романов П. В., 2021

Рассчитаем режим осадки верхнеграничным методом, используя разрывное жесткоблочное поле скоростей перемещений [4]. При плоской деформации справедливо неравенство

$$q \le \frac{2}{\sqrt{3}\delta_1 V_0}\Sigma\sigma_e V_\tau l_р, \qquad (2)$$

где $q$ — давление осадки; $\sigma_e$ — эквивалентное напряжение на линиях разрыва скоростей; $V_0$, $V_\tau$ — двусторонняя скорость перемещения нажимного пуансона и касательная скорость на линиях $l_р$ разрыва скорости соответственно. Поле скоростей изображено на схеме осадки (см. рис. 1, *а*). Оно состоит из жестких блоков 0, 1, 2. Линии разрыва скорости 0–1 и 1–2 разделяют блоки. Деформации возникают только на линиях разрыва скорости. Длины этих линий определяем по формуле

$$l_{0-1} = l_{1-2} = \frac{\delta_1}{2\sin\alpha} = \frac{\delta_2}{\cos\alpha}, \qquad (3)$$

где $\delta_1$, $\delta_2$ — размеры толщин заготовок, входящих в сборку.

Установим кинематику операции, используя годограф скоростей (см. рис. 1, *б*). На линии 0–1 касательная и нормальная скорости выражаются как

$$V_{\tau_{0-1}} = \frac{V_0}{2}(\mathrm{ctg}\alpha - \mathrm{ctg}2\alpha)\sin\alpha; \qquad (4)$$

$$V_{n_{0-1}} = \frac{V_0}{2}\sin\alpha. \qquad (5)$$

Эквивалентные деформацию и напряжение получим, учитывая выражения (4), (5) и уравнение (1)

$$\varepsilon_{e_{0-1}} = \frac{V_{\tau_{0-1}}}{\sqrt{3}V_{n_{0-1}}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathrm{ctg}\alpha - \mathrm{ctg}2\alpha); \qquad (6)$$

$$\sigma_{e_{0-1}} = A\cdot\varepsilon^m_{e_{0-1}}. \qquad (7)$$

На линии 1–2 имеем:

$$V_{\tau_{1-2}} = V_1 = \frac{V_0\sin\alpha}{2\sin2\alpha},\ V_{n0-1} = 0; \qquad (8)$$

$$\varepsilon_{e_{1-2}} = \frac{\Delta_1 V_1}{V_0 l_{1-2}} = \frac{\Delta_1}{\delta_1}\mathrm{tg}\alpha; \qquad (9)$$

$$\sigma_{e_{1-2}} = A\cdot\varepsilon^m_{e_{1-2}}. \qquad (10)$$

Выражения (3)–(10) внесем в неравенство (2). Получим соотношение для расчета максимального давления осадки в виде

$$q \le \frac{A}{(\sqrt{3})^{1+m}}\left[(\mathrm{ctg}\alpha - \mathrm{ctg}2\alpha)^{1+m} + \left(\frac{\Delta_1}{\delta_1}\mathrm{tg}\alpha\right)^m \frac{1}{\sin2\alpha}\right]. \qquad (11)$$

*Соединение (сварка) заготовок.* На втором этапе процесса сборку выдерживают под давлением (11). Происходит ползучесть материала заготовок. На пластические деформации накладываются деформации ползучести при ходе нажимных плит $\Delta_2/2$. Двусторонний ход соответствует одностороннему $\Delta_2$. Состояние материала является ползучепластическим, что выражается уравнением [5]

$$\frac{d\varepsilon_e}{dt} = \xi_e = \xi_{e\,пл} + \xi_{e\,полз}. \qquad (12)$$

Здесь $\varepsilon_e$, $\xi_e$ — суммарные эквивалентные деформация и скорость деформаций (пластические и ползучести) соответственно. Из уравнения (1), эквивалентная скорость пластических деформаций

$$\xi_{e\,пл} = \frac{1}{m}\left(\frac{1}{A}\right)^{\frac{1}{m}}\sigma_e^{\frac{1}{m}-1}\frac{d\sigma_e}{dt}. \qquad (13)$$

Эквивалентная скорость деформаций ползучести (уравнение ползучести)

$$\xi_{e\,полз} = B\sigma_e^n, \qquad (14)$$

где $B$, $n$ — константы ползучести материала.

При заданной эквивалентной деформации осадки

$$\varepsilon_{e\,пл} = \frac{2}{\sqrt{3}}\varepsilon_z = \frac{\Delta_1}{\sqrt{3}h_1}. \qquad (15)$$

Эквивалентное напряжение в соотношениях (13), (14) определяем как

$$\sigma_e = A\left(\frac{\Delta_1}{\sqrt{3}h_1}\right)^m, \qquad (16)$$

где $h_1$ — высота зоны деформаций.

Так как давление постоянно, то

$$\sigma_e = \mathrm{const},\ \frac{d\sigma_e}{dt} = 0.$$

Из уравнения (12) следует, что происходит ползучесть в соответствии с уравнением (14). При заданных величинах осадки и ползучести односторонняя эквивалентная деформация ползучести составит

$$\varepsilon_{e\ полз} = \frac{\Delta_2}{\sqrt{3}h_2} = \frac{\Delta_2}{\sqrt{3}\left(h_1 - \frac{\Delta_1}{2}\right)}, \qquad (17)$$

где $h_2$ — высота зоны деформаций после осадки.

Длительность этапа ползучести находим по уравнению (14) при учете выражения (17), т. е.

$$t_{полз} = \frac{\varepsilon_{e\,полз}}{B\sigma_e^n} = \frac{\Delta_2}{\sqrt{3}Bh_2\sigma_e^n}. \qquad (18)$$

На данном этапе происходят металлографические процессы, связанные с взаимной диффузией атомов соединяемых материалов, образованием общих зерен на контактных поверхностях, что обеспечивает сварку деталей. Высота сборки изменяется до конечной величины $h_к$.

На третьем этапе давление снимают, не раскрывая штампа. Деформации не происходят, следовательно

$$\varepsilon_e = \text{const}, \ \frac{d\varepsilon_e}{dt} = \xi_e = 0$$

и уравнение (12) с учетом выражений (13) и (14) получает вид

$$\frac{1}{m}\left(\frac{1}{A}\right)^{\frac{1}{m}} \sigma_e^{\frac{1}{m}-1} \frac{d\sigma_e}{dt} + B\sigma_e^n = 0.$$

Разделив переменные, получаем выражение

$$-dt = \frac{1}{m}\left(\frac{1}{A}\right)^{\frac{1}{m}} \frac{1}{B} \sigma_e^{\frac{1}{m}-n-1} d\sigma_e. \quad (19)$$

Интегрируя уравнение (19), получаем зависимость времени релаксации напряжений в материале изделия

$$t_{\text{рел}} = \frac{1}{1-mn}\left(\frac{1}{A}\right)^{\frac{1}{m}} \frac{1}{B} \sigma_e^{\frac{1}{m}-n}, \quad (20)$$

где $\sigma_e$ — эквивалентное напряжение (16).

После остывания штамп раскрывают и удаляют изделие.

Рассчитаем повреждаемость материала заготовок при осадке по критерию [6]

$$\omega_{\text{пл}} = \frac{\varepsilon_{e\text{пл}}}{\varepsilon_{e\text{пр}}(\eta)}, \quad (21)$$

где $0 \le \omega \le 1$ — повреждаемость; $\varepsilon_{e\text{пр}}(\eta)$ — предельная эквивалентная деформация как функция жесткости схемы напряжений $\eta$.

Жесткость при данной схеме осадки составляет [7]

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{q}{\sigma_e}.$$

Здесь $q$, $\sigma_e$ определяются выражениями (11) и (16). При известной жесткости по диаграмме пластичности определяем величину $\varepsilon_{e\text{пр}}$ и рассчитываем повреждаемость (21) при эквивалентной деформации (15) осадки.

На этапе ползучести повреждаемость материала в зоне сварки можно рассчитать по деформационному или энергетическому критериям [1, 8], т. е.:

$$\omega_{\text{полз}} = \frac{\varepsilon_{e\text{полз}}}{\varepsilon_{e\text{пр}}}; \quad (22)$$

$$\omega_{\text{полз}} = \frac{1}{A_{\text{пр}}} \int \sigma_e \xi_{e\,\text{полз}} dt = \frac{B}{A_{\text{пр}}} \sigma_e^{1+n} \cdot t_{\text{полз}}. \quad (23)$$

Здесь $\sigma_e$, $t_{\text{полз}}$ определяются соотношениями (16), (18) соответственно, $\varepsilon_{e\text{пр}}$, $A_{\text{пр}}$ — предельные эквивалентная деформация и удельная работа при ползучести данного материала соответственно. Повреждаемость при заданной конечной деформации ползучести для одних материалов не зависит от длительности ползучести, а для других эта зависимость существует.

## Результаты и их обсуждение

Расчеты выполнены применительно к изотермической сварке давлением корпусной панели из алюминиевого сплава АМг6 при 510 °С. Приняты следующие размеры: $\delta_1$ = 3 мм; $\delta_2$ = 3 мм; $\Delta_1$ = 3 мм; $\Delta_2$ = 1 мм. Начальная и конечная высоты сборки составили $h_0$ = = 24 мм; $h_к$ = 20 мм соответственно. Константы уравнений сплава АМг6 при заданной температуре приведены в **таблице** [1, 15, 16].

Режимы процесса составили: $\varepsilon_{e\text{пл}}$ = 0,28; $\varepsilon_{e\text{полз}}$ = = 0,13; $t_{\text{полз}}$ = 10 мин при $q$ = 35 МПа и $t_{\text{полз}}$ = 30 мин при $q$ = 25 МПа. Сплаву при данной температуре соответствует деформационное уравнение повреждаемости, которая составила $\omega_{\text{пл}}$ = 0,4 и $\omega_{\text{полз}}$ = 0,15. Графики давления $q(t)$ приведены на **рис. 2**. Из графиков видно, что уменьшение давления выдержки приводит к увеличению длительности выдержки. Время релаксации при этом снижается.

Механические испытания панелей на продольное и поперечное сжатие, проведенные совместно с НПО «Техномаш», показали увеличение удельной прочности по сравнению с панелями, изготовленными аргонно-дуговой сваркой и пайкой. Металлография, проведенная с применением прибора «Неофот-32», установила образование общих зерен соединяемых материалов в контактной зоне. Герметичность сварных зон проверяли гелиевым течеискателем. Коррозионную стойкость сварки давлением обеспечивали мелкозернистостью структуры швов и отсутствием воздушных пузырей. Результаты исследований приведены в работах [1, 2, 9, 10].

Проведены технологические работы по формообразованию панелей из сплавов алюминия и титана. На **рис. 3** представлен блок оснастки для сварки давлением. Блок с внешними плитами *1*, *2* из стали 35ХГС закрыт теплоизолятором *3*, которым может быть огнеупорная кирпичная смесь или каолиновая вата, и помещен в кожух *4* из листовой стали Ст3. По торцам плит проложен резиновый шланговый уплотнитель *5*, надуваемый водой. Нагреватели *6* установлены в полостях вставок *7*. Стенки плит закрыты от зоны интенсивного

**Константы уравнений сплава АМг6**

| Осадка | | | Ползучесть | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$, МПа | $m$ | $\varepsilon_{e\text{пр}}$ | B, $\frac{\text{с}^{-1}}{\text{МПа}^n}$ | $n$ | $\varepsilon_{e\text{пр}}$ |
| 45 | 0,1 | 0,7 | $0.47 \cdot 10^{-8}$ | 3 | 0,85 |

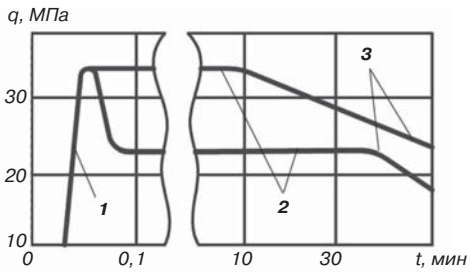



**Рис. 2.** Графики давления при осадке – сварке:
*1* — осадка; *2* — выдержка; *3* — релаксация (остывание)

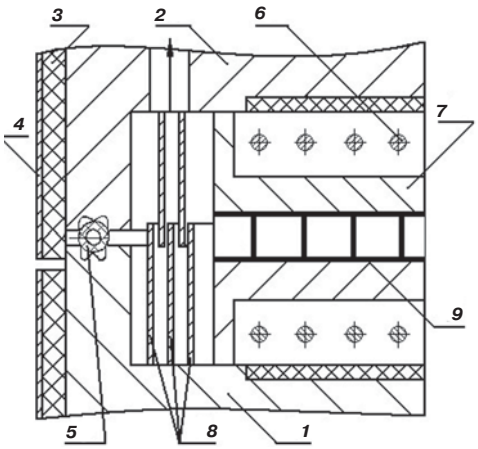



**Рис. 3.** Штамповый блок для сварки панелей давлением

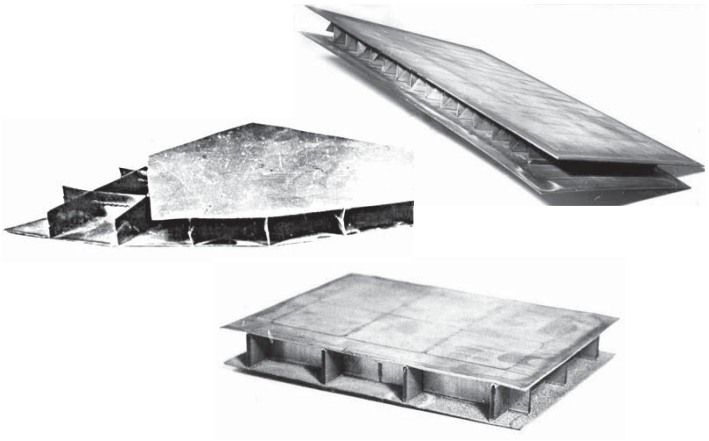


**Рис. 4.** Образцы ячеистых панелей

нагрева набором листовых экранов *8* из стали 12Х18Н10Т. Вставки изготовлены из стали ЭП202. Рабочее пространство блока вакуумируется системой диффузионных насосов. В раскрытом состоянии в штамп устанавливают пакет исходных заготовок *9*, блок закрывают и подают воду в шланговый уплотнитель, обеспечивая герметизацию внутреннего объема. Давлением пресса производят осадку сборки заготовок и выдержку под давлением.

Образцы ячеистых панелей представлены на **рис. 4**.

## Заключение

Способ формообразования давлением корпусных ячеистых панелей альтернативен процессам сварки давлением и пайки. При соблюдении режимов технологии по давлению, деформации и времени процесс обеспечивает более высокое качество изделий по сравнению с традиционными методами производства.

***Работа выполнена в рамках гранта по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2601.2020.8.***

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Яковлев С. П., Чудин В. Н.** и др. Изотермическое деформирование высокопрочных анизотропных материалов. — М. : Машиностроение, 2003. — 427 с.
2. **Чудин В. Н.** Соединение элементов корпусных конструкций давлением // Вестник машиностроения. 2014. № 1. С. 78–80.
3. **Каракозов Э. С.** Сварка металлов давлением. — М. : Машиностроение, 1986. — 280 с.
4. **Голенков В. А., Яковлев С. П.** и др. Теория обработки металлов давлением. — М. : Машиностроение, 2009. — 442 с.
5. **Работнов Ю. Н.** Механика деформируемого твердого тела. — М. : Наука, 1979. — 744 с.
6. **Колмогоров В. Л.** Механика обработки металлов давлением : учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2001. — 836 с.
7. **Платонов В. И., Романов П. В.** Деформационные и силовые режимы осадки при сварке давлением // Технология машиностроения. 2020. № 7. С. 16–21.
8. **Романов К. И.** Механика горячего формоизменения металлов. — М. : Машиностроение, 1993. — 240 с.
9. **Семенов Д. А., Чудин В. Н., Егоров О. В., Соболев Я. А.** и др. Технологические решения и процессы сверхпластичного формообразования и диффузионной сварки. — М. : ЦНТИ «Поиск», 1986. — 65 с.
10. Новые наукоемкие технологии в технике: энциклопедия в 4-х т. Т. 4 / под ред. К. С. Касаева. — М. : Российское космическое агентство, 1994. — 208 с.
11. **Jingquan Zhang, Ting Huang, Sergey Mironov, Qiang Wu, Qingwei Zhang, Jiejie Xu** et al. Microstructure evolution during laser pressure welding of pure aluminum // Materials Letters. 2020. Vol. 260.
12. **Xi Chen, Zhenglong Lei, Yanbin Chen, Yu Han, Sanbao Lin.** Microstructure and tensile properties of Ti/Al dissimilar joint by laser welding-brazing at subatmospheric pressure // Journal of Manufacturing Processes. 2020. Vol. 56. P. 19–27.
13. **Li H., Cao B.** Effects of welding pressure on high-power ultrasonic spot welding of Cu/Al dissimilar metals // Journal of Manufacturing Processes. 2019. Vol. 46. P. 194–203.
14. **Wei Guan, Yifu Shen, Yinfei Yan, Rui Guo, Wei Zhang.** Fabrication of ultra-thin copper foil pressure welding using FSW equipment // Journal of Materials Processing Technology. 2018. Vol. 251. P. 343–349.
15. **Демин В. А., Черняев А. В., Платонов В. И., Коротков В. А.** Методика экспериментального определения механических и пластических свойств материала при растяжении с повышенной температурой // Цветные металлы. 2019. № 5. С. 66–73. DOI: 10.17580/tsm.2019.05.08
16. **Черняев А. В., Усенко Н. А., Коротков В. А., Платонов В. И.** Определение влияния скорости деформации на сопротивление деформированию при статическом растяжении с повышенной температурой // Цветные металлы. 2019. № 5. С. 60–65. DOI: 10.17580/tsm. 2019.05.07.

ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 79–83*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.10*

**ISOTHERMAL FORMING OF BODY CELLULAR PANELS DURING UPSETTING - PRESSURE WELDING**

**Information about authors**
V. N. Chudin, Professor of the Chair for Resistance of Materials and Structural Mechanics[1], Doctor of Technical Sciences,
e-mail: vladimir-chudin@yandex.ru
V. I. Platonov, Associate Professor of the Chair for Mechanics of Plastic Shaping[2], Candidate of Technical Sciences, e-mail: mpf-tula@rambler.ru
P. V. Romanov, Post-Graduate Student[2]

[1] FSBEI HE Russian University of Transport (MIIT), Moscow, Russia.
[2] FSBEI HE Tula State University, Tula, Russia.

**Abstract**
Relationships for calculating the technological modes of isothermal pressure welding of body cellular panels made of sheet materials are proposed. Cellular panels made of light aluminum and titanium alloys are used in aerospace engineering as load-bearing elements of body structures, wings, fairings, etc. When using such structures as fuel tanks, a reliable joining of elements is required to ensure the tightness of cavities. Compared with traditional methods of welding elements made of materials used in the aerospace industry, pressure welding can significantly reduce the complexity of manufacturing complex structures and improve their quality.
Pressure welding of the workpieces included in the assembly is performed under isothermal conditions, i.e., in the solid phase. The main stages of the pressure welding technological process include: upsetting of the workpiece assembly by plastic compression, holding under pressure and relaxation (cooling). Thus, for design and calculation of this process, it is necessary to determine the maximum pressure at a given amount of upsetting, the duration of holding under pressure, and the stress relaxation time in the product material.
The determination of the value of upsetting pressure was carried out by the upper-boundary method, using the energy equation of equilibrium during upsetting on the basis of the breaking field of displacement velocities and the equation of creep-plasticity during welding.
Depending on the grade of the material and the temperature of forming, an expression is obtained to assess the damageability of the material of the workpieces according to the deformation or energy criteria of destruction.
The results of calculating the modes of isothermal pressure welding of a body panel made of aluminum alloy AMg6 at 510 $^{o}$C are presented and samples of products are shown.
The work is conducted within the framework of the graut NSh-2601.2020.8 for state support of the leading RF scientific schools.

**Key words:** hard-plasticity, creep-plasticity, pressure, upsetting, deformation, time, material damage.

**References**
1. Yakovlev S. P., Chudin V. N. et. al. Isothermal deformation of high-strength anisotropic materials. Moscow : Mashinostroenie, 2003. 427 p.
2. Chudin V. N. Joining of body structure elements by pressure. *Vestnik mashinostroeniya*. 2014. No. 1. pp. 78–80.
3. Karakozov E. S. Metal pressure welding. Moscow : Mashinostroenie, 1986. 280 p.
4. Golenkov V. A., Yakovlev S. P. et. al. Theory of metal forming. Moscow: Mashinostroenie, 2009. 442 p.
5. Rabotnov Yu. N. Deformable Solid Mechanics. Moscow : Nauka, 1979. 744 p.
6. Kolmogorov V. L. Mechanics of metal forming: tutorial for universities. 2nd edition, revised and enlarged. Yekaterinburg : UGTU-UPI, 2001. 836 p.
7. Platonov V. I., Romanov P. V. Deformation and force modes of upsetting during pressure welding. *Tekhnologiya mashinostroeniya*. 2020. No. 7. pp. 16–21.
8. Romanov K. I. Mechanics of hot forming of metals. Moscow : Mashinostroenie, 1993. 240 p.
9. Semenov D. A., Chudin V. N., Egorov O. V., Sobolev Ya. A. et. al. Technological solutions and processes of superplastic shaping and diffusion welding. Moscow : TsNTI "Poisk", 1986. 65 p.
10. Novel high-tech technologies in engineering: encyclopedia in 4 volumes. Vol. 4. Edited by K. S. Kasaev. Moscow : Rossiyskoe kosmicheskoe agentstvo, 1994. 208 p.
11. Jingquan Zhang, Ting Huang, Sergey Mironov, Qiang Wu, Qingwei Zhang, Jiejie Xu et al. Microstructure evolution during laser pressure welding of pure aluminum. *Materials Letters*. 2020. Vol. 260.
12. Xi Chen, Zhenglong Lei, Yanbin Chen, Yu Han, Sanbao Lin. Microstructure and tensile properties of Ti/Al dissimilar joint by laser welding-brazing at subatmospheric pressure. *Journal of Manufacturing Processes*. 2020. Vol. 56. pp. 19–27.
13. Li H., Cao B. Effects of welding pressure on high-power ultrasonic spot welding of Cu/Al dissimilar metals. *Journal of Manufacturing Processes*. 2019. Vol. 46. pp. 194–203.
14. Wei Guan, Yifu Shen, Yinfei Yan, Rui Guo, Wei Zhang. Fabrication of ultra-thin copper foil pressure welding using FSW equipment. *Journal of Materials Processing Technology*. 2018. Vol. 251. pp. 343–349.
15. Demin V. A., Chernyaev A. V., Platonov V. I., Korotkov V. A. Experimental technique for determining the mechanical properties of metal under stretching at high temperatured. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 5. pp. 66–73. DOI: 10.17580/tsm.2019.05.08.
16. Chernyaev A. V., Usenko N. A., Korotkov V. A., Platonov V. I. Understanding how deformation rate influences the resistance to deformation under static tension at high temperature. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 5. pp. 60–65. DOI: 10.17580/tsm.2019.05.07.

ORE & METALS WEEKLY
ГОРНОРУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · УГОЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · МЕТАЛЛУРГИЯ
ЕЖЕНЕДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ НОВОСТНОЕ ИЗДАНИЕ
БЕСПЛАТНАЯ ПОДПИСКА:
http://www.rudmet.ru/page/omw
Всем клиентам предлагается оформить бесплатную подписку на продукт Издательского дома «Руда и Металлы» — еженедельное новостное электронное издание "Ore&Metals Weekly", распространяемое бесплатно в виде e-mail-рассылки. Тематика издания: новости компаний горной, угольной промышленности, цветной и черной металлургии, а также проектных организаций и производителей оборудования для горно-металлургической отрасли. В издании анонсируются крупнейшие отраслевые мероприятия.
Реклама

# Изучение особенностей эволюции текстуры и структуры при горячей прокатке в непрерывной группе клетей алюминиевого сплава 6016

УДК 669.01

***Е. В. Арышенский***, *доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения*[1], *канд. техн. наук, эл. почта: ar-evgenii@yandex.ru*
***В. Ю. Арышенский***, *главный прокатчик*[2], *докт. техн. наук*
***Е. С. Каурова***, *аспирант*[1], *эл. почта: echitnaeva72@gmail.com*
***А. В. Трибунский***, *аспирант*[1]

[1] *Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Самара, Россия.*
[2] *АО «Арконик СМЗ», Самара, Россия.*

*Изложены результаты исследования особенностей эволюции текстуры и микроструктуры при горячей прокатке в непрерывной многоклетевой группе алюминиевого сплава 6016 для автомобильной промышленности. Для исследования были использованы методы оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурный анализ. Исследовано влияние прокатки в непрерывной группе на количество и размеры частиц второй фазы.*
*Сплав 6016 имеет особенности формирования структуры и текстуры, которые обусловлены высоким значением энергии дефекта упаковки и малым количеством интерметаллидных частиц второй фазы.*
*Полученные сведения могут быть полезны при совершенствовании процессов термомеханической обработки, создании моделей эволюции кристаллографической текстуры и совершенствовании сплавов 6XXX-группы.*

***Ключевые слова:*** *алюминий, кристаллографическая текстура, интерметаллидные частицы, горячая прокатка, рентгеноструктурный анализ.*
***DOI:*** *10.17580/tsm.2021.07.11*

## Введение

Алюминиевые сплавы широко применяют в современной промышленности [1–5], что обусловлено сочетанием малой плотности и высокой пластичности. Их прочность за счет легирования и применения научно обоснованной термомеханической обработки также может быть значительно увеличена [6, 7]. В настоящее время одним из основных мировых трендов является освоение и выпуск автолиста из алюминиевых сплавов серии 6XXX (Al – Mg – Si) [8, 9]. Использование алюминия значительно снижает вес автомобилей, что приводит к экономии топлива, а следовательно, к снижению вредных выбросов [10].

В ходе термомеханической обработки возникает кристаллографическая текстура [11, 12], которая приводит к анизотропии свойств [13]. Для автолиста анизотропия — нежелательное явление, так как не только снижает его штампуемость, но и уменьшает эксплуатационные характеристики, потому что разрушение будет всегда происходить в направлении минимальной прочности [14]. Следует отметить, что автодетали часто имеют достаточно сложную форму с элементами, требующими глубокой вытяжки, и даже незначительные перепады пластичности могут привести к невозможности их получения с помощью холодной штамповки [15].

Поэтому важным фактором является контроль изменения кристаллографической структуры при термомеханической обработке [11, 12, 16]. Процесс производства алюминиевых листов и лент состоит из ряда операций. На каждом этапе прямо или косвенно можно воздействовать на изменение кристаллографической текстуры [17]. Например, при гомогенизации можно управлять размерами и количеством частиц второй фазы, что, в свою очередь, влияет на протекание рекристаллизации, а следовательно, и на эволюцию кристаллографической текстуры [18, 19]. Однако максимальную возможность для управления изменением текстуры дает прокатка в непрерывной многоклетевой группе [20, 21]. На данном этапе можно управлять температурой прокатки, распределением деформаций и их скоростей по клетям, временем междеформационных пауз, коэффициентом трения и многими другими параметрами [17, 22]. Из-за большого числа факторов, влияющих на эволюцию кристаллографической текстуры в непрерывной группе, и для эффективного управления ее формированием необходимо использовать математические модели. Создание таких моделей требует большого объема информации об особенностях процессов рекристаллизации и формирования текстуры в ходе температурно-деформационного воздействия на металл [17, 23]. При проведении исследований в целях получения такой информации нужно учитывать, что высокие скорости деформации (до 100 $с^{-1}$), а также особенности напряженно-деформированного состояния пока плохо воспроизводимы на современных пластометрах и лабораторных прокатных станах. В то же время оба эти параметра существенно влияют на

эволюцию текстуры и кинетику рекристаллизации [24]. Поэтому особую важность для изучения процессов, проходящих в непрерывных станах, приобретает промышленный эксперимент [21].

Целью данной работы является изучение особенностей процессов формирования текстуры и структуры при производстве алюминиевых листов 6XXX-серии при прокатке в непрерывной многоклетевой группе, включая оценки изменений объемной доли и размеров интерметаллидных частиц.

### Методика проведения исследований

Для исследования был выбран типичный для 6XXX серии сплав 6016 с химическим составом, приведенным в **табл. 1**.

Слитки данного сплава изготовлены АО «Арконик СМЗ». Слитки прокатывали на стане горячей прокатки тандем-2800 с толщины 400 мм до 50 мм. Затем раскаты поступали в непрерывную 5-клетевую группу, где их прокатывали до выходной толщины. Параметры прокатки в непрерывной группе клетей приведены в **табл. 2**. Температура проката после последнего прохода в реверсивной клети и температура рулона были измерены инфракрасным пирометром компании 3T (Израиль), специально настроенным на определение температуры алюминиевых сплавов при горячей прокатке. Значение температур перед деформацией в клетях, указанные в табл. 2, получены расчетом.

Горячекатаный рулон отжигали в садочной печи при температуре 425 $^{o}$C по металлу в течение 5,5 ч.

В конце рулона, до выхода металла из первой клети, стан был остановлен для отбора и подготовки образцов (**рис. 1**). Образцы отбирали от раската перед непрерывной группой до и после выхода из клетей № 2, 3, 4, 5 непрерывной группы, от рулона после остывания и после отжига в печи. Для фиксации структуры участок полосы, остановленный в клетях стана, был охлажден эмульсией. На всех отобранных образцах исследовали микроструктуру и текстуру. На образцах после реверсивной и пятой клетей, а также после остывания рулона было изучено распределение интерметаллидных частиц с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все образцы для исследований отбирали от центральных по высоте сечения слоев полосы.

Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert-40 MAT. Подготовка микрошлифов включала вырезку образцов, механическое шлифование, полирование, а также электрополирование во фтороборном электролите состава: борная кислота — 11 г, фтористо-водородная кислота — 30 мл, вода дистиллированная — 2200 мл. Для каждого образца (в случае прохождения рекристаллизации) методом секущих измеряли средний размер зерна.

Текстура в виде четырех неполных полюсных фигур {111}, {200}, {220} и {311} была исследована методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра «ДРОН-7» в Co$K_{\alpha}$-излучении. Плоскость съемки полюсных фигур была параллельна плоскости прокатки. Диапазон угла наклона $\alpha = 0 \div 70^{o}$ и угла поворота $\beta = 0 \div 360^{o}$ с шагом $5^{o}$. Вследствие эффекта дефокусировки падение интенсивности на периферийной части полюсной фигуры корректировали с помощью поправочных коэффициентов, рассчитанных исходя из условий рентгенографической съемки полюсных фигур.

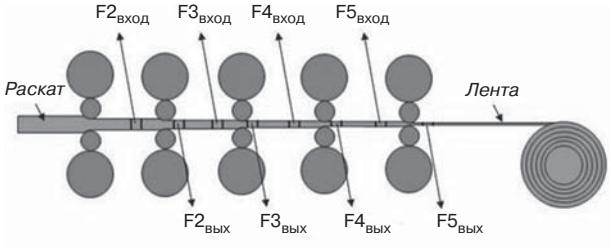



**Рис. 1.** Схема отбора образцов на испытания

Таблица 1
**Химический состав сплава 6016**

| Сплав 6016 | Содержание химических элементов, % | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Zn | Ti | Прочее: каждый/сумма |
| EN 573-3–2013 [25] | Основа | 1,0–1,5 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,25–0,6 | 0,1 | 0,2 | 0,15 | 0,05 / 0,15 |
| Фактические значения | 97,97 | 1,22 | 0,1 | 0,05 | 0,07 | 0,49 | – | 0,03 | 0,05 | 0,01 / 0,02 |

Таблица 2
**Данные о прокатке полосы 3,4×1300 мм сплава 6016 на стане горячей прокатки**

| Параметр | Реверсная клеть | Клеть F1 | Клеть F2 | Клеть F3 | Клеть F4 | Клеть F5 | Рулон |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Температура, $^{o}$C | 456 | 422 | 384 | 358 | 338 | 323 | 315 |
| Толщина проката, мм | 50,0 | 28,2 | 15,8 | 9,2 | 5,5 | 3,4 | 3,4 |
| Время междеформационной паузы, с | 120 | 11,1 | 6,1 | 3,4 | 2,1 | 1,0 | Остывание до 40 $^{o}$C в течение 48 ч |
| Относительная деформация, % | – | 44 | 44 | 42 | 40 | 39 | – |
| Скорость деформации, $с^{-1}$ | – | 2,6 | 6,4 | 15,1 | 31,7 | 69,7 | – |

Функцию распределения ориентировок (ФРО) рассчитывали по измеряемым полюсным фигурам, представляя в виде суперпозиции большого числа (2000) стандартных распределений с одинаковым малым рассеянием.

Для тех же режимов обработки с применением СЭМ JEOL 6390A исследовали размер и распределение дисперсоидов и более крупных интерметаллидных частиц. Методика подготовки образцов состояла в механическом шлифовании, полировании и электрополировании. Электрополирование проводили при температуре 85–110 °С и напряжении 10–30 В в электролите следующего состава: 500 мл $H_3PO_4$; 300 мл $H_2SO_4$; 50 г $CrO_3$; 50 мл $H_2O$.

Изображение с увеличением, достаточным для подсчета доли фаз, было снято с использованием детектора обратноотраженных электронов. Для эффективного подсчета его делали максимально контрастным до появления «шумовых» точек. С помощью программы ImageJ изображения обрабатывали до получения нужного контраста алюминиевой матрицы и вторичных фаз. При такой методике статистику вели по дисперсоидам, выделенным светлым или темным в зависимости от режима контрастирования, так как контраст создавался из темного или светлого фона подложки. Если дисперсоидов, выделенных темным, было менее 0,1 %, то принимали решение не учитывать их в статистических данных. Для каждого случая было осуществлено 10 съемок для набора статистических данных, необходимых для более точного определения размеров и распределения частиц вторичных фаз. Расчет фаз происходил с разным увеличением, что позволило исследовать как крупные интерметаллидные частицы, так и дисперсоиды. С помощью микрорентгеноспектрального анализа проведен химический анализ крупных интерметаллидных частиц.

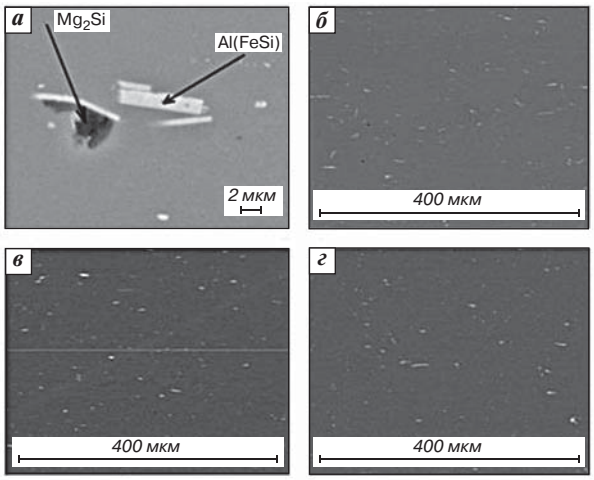



**Рис. 2.** Изображения микроструктуры, полученные методом СЭМ: *а* — крупные интерметаллидные частицы; *б* — частицы до входа в реверсивную клеть; *в* — частицы после выхода из непрерывной группы клетей; *г* — частицы после остывания в рулоне

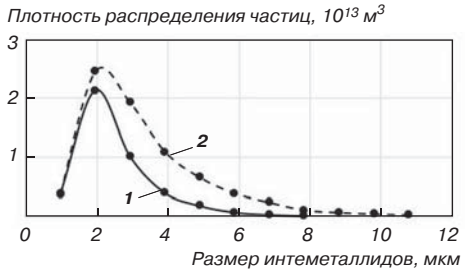



**Рис. 3.** Плотность распределения частиц по размерам в образцах, отобранных перед непрерывной группой клетей: *1* — линия сплавов 6016; *2* — линия сплава АМг2

### Результаты исследований и их обсуждение

Исследования химического состава крупных интерметаллидных частиц второй фазы показывают наличие двух типов частиц: более светлых $Al_5FeSi$ (β) и темных $Mg_2Si$, количество которых минимально (**рис. 2**). Плотность распределения частиц обоих типов показана на **рис. 3**. Средний размер частиц составляет 2,7 мкм перед входом в непрерывную группу клетей и остается неизменным на выходе из нее. Стоит отметить, что в сплаве 3104 при горячей прокатке в непрерывной группе происходит постепенное измельчение интерметаллидных частиц [26]. Это может быть объяснено тем, что частицы $Al_6$(FeMn) могут иметь более низкую твердость, чем $Al_6$(FeSi), а также более подходящую для разрушения морфологию, однако эта гипотеза нуждается в дополнительной экспериментальной проверке. После остывания рулона размер интерметаллидов уменьшается до 2,3 мкм, что может быть объяснено их частичным растворением, особенно термически менее стабильных частиц $Mg_2Si$.

Как известно, при деформации крупные частицы становятся концентраторами напряжений, и на них формируются зоны с повышенной долей дефектов кристаллической решетки. В дальнейшем в таких зонах с повышенной накопленной энергией могут формироваться зародыши рекристаллизации. В зарубежной литературе данное явление именуется PSN-механизмом (от англ. Particle Stimulated Nucleation) [24], и эта аббревиатура используется в дальнейшем в данной статье.

В образцах после реверсивной и пятой клети крупные частицы занимают около 1 % общего объема, а после самоотжига этот показатель сокращается до 0,5 %. Данные интерметаллиды имеют малый, по сравнению с другими алюминиевыми сплавами, размер [27, 28], что проиллюстрировано на рис. 3, где представлено сравнение плотности распределения частиц по размерам сплавов 6016 и АМг2, объемная доля интерметаллидов в сплаве 6016 тоже невелика. Основываясь на этом, можно предположить, что роль частиц в зарождении новых зерен при рекристаллизации будет незначительной. На **рис. 4** представлены результаты исследования мелкодисперстных частиц второй фазы.

Как видно из рис. 4, объем, занимаемый мелкодисперсными интерметаллидными частицами, незначителен и в среднем составляет 0,2 %. При этом для значительного подавления процессов рекристаллизации в разных алюминиевых сплавах требуется, чтобы доля мелкодисперсных частиц второй фазы составляла около 0,8–1 % [18, 19]. Из этого следует, что в нашем случае мелкодисперсные частицы не будут оказывать на кинетику рекристаллизации существенного влияния.

На **рис. 5** представлены изменения микроструктуры в ходе прокатки в непрерывной группе клетей. При изучении процессов рекристаллизации при горячей прокатке в непрерывном многоклетевом стане нужно учитывать, что на ее протекание влияют такие факторы, как продолжительность междеформационных пауз, скорость деформации и температура. От первой клети к последней растет скорость прокатки, и в большинстве реально используемых режимов прокатки снижается температура металла. В результате, с одной стороны, повышается значение параметра Зенера – Холомона при деформации [29], что способствует протеканию процесса рекристаллизации во время паузы между последовательными актами деформации [30], с другой стороны, время этой паузы сокращается, а за счет снижения температуры удлиняется инкубационный период и уменьшается скорость рекристаллизации. Условия горячей прокатки алюминиевых сплавов в непрерывных станах таковы, что преобладают факторы, препятствующие протеканию рекристаллизации при переходе от первой клети к последней. Поэтому значительная доля объема металла может рекристаллизоваться только в первых промежутках. Даже если рекристаллизация начнется в последних межклетевых промежутках (за счет большой накопленной энергии при высоком значении параметра Зеннера – Холомона), она не получит заметного развития из-за малой длительности паузы [21, 23]. Характер изменения микроструктуры исследованных полос сплава 6016 соответствует изложенным принципам, при этом склонность к рекристаллизации во время междеформацинной паузы не высока.

При входе в непрерывную группу клетей в сплаве 6016 наблюдается рекристаллизованная структура с крупными зернами размерами около 200 мкм. Такие крупные зерна на данной стадии производства листа характерны для малолегированных сплавов, например 8011 [21]. По мере повышения содержания легирующих элементов размер зерна перед реверсивной клетью уменьшается, например в сплаве 3104 он составляет 100–150 мкм [21], а в сплаве 5182 — 50–100 мкм [31]. Это объясняется тем, что в более легированных алюминиевых сплавах имеется достаточно большая доля крупных интерметаллидных частиц второй фазы, которые служат дополнительными зародышами новых зерен, способствуя измельчению структуры [24]. В последующих проходах наблюдается постепенное формирование вытянутой деформированной структуры, в ходе этого процесса толщина зерен уменьшается, а длина увеличивается. Рекристаллизация в междеформационных паузах не происходит, характер изменения микроструктуры близок к наблюдаемому при прокатке алюминия технической чистоты [21]. Ожидаемый по опыту прокатки сплавов серий 5ХХХ и 3ХХХ самоотжиг в рулоне на сплаве 6016 не произошел. Очевидно, что температуры 315 °С не достаточно для прохождения рекристаллизации, рекристаллизованая структура получена только в результате отжига. Подавление процессов рекристаллизации возможно по двум причинам. Во-первых, ее могут подавлять мелкодисперсные частицы второй фазы, однако, как показано на рис. 3, количество последних в 6016 незначительно и не может оказывать существенного влияния на движение границ зерен. Вторым фактором, сильно влияющим на процесс рекристаллизации в алюминиевых сплавах, является энергия дефекта упаковки, которая высока в чистом алюминии и малолегированных сплавах [24]. Высокая энергия дефекта упаковки увеличивает подвижность

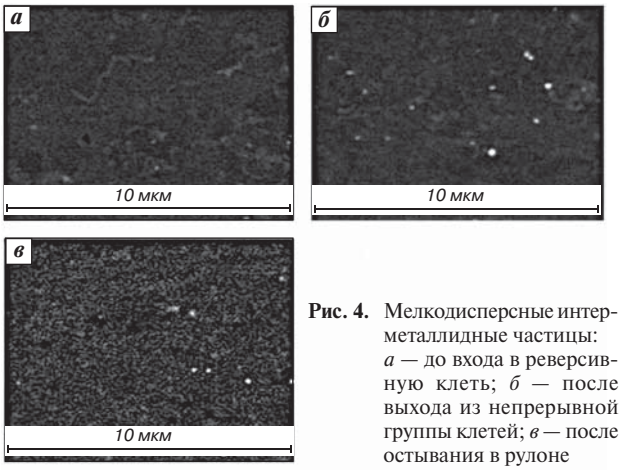



**Рис. 4.** Мелкодисперсные интерметаллидные частицы: *а* — до входа в реверсивную клеть; *б* — после выхода из непрерывной группы клетей; *в* — после остывания в рулоне

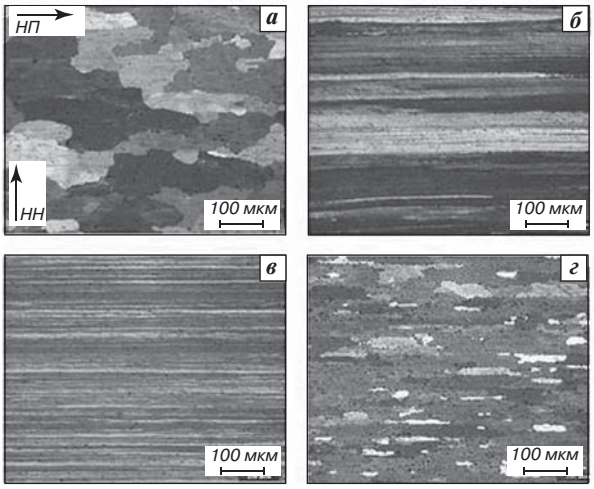



**Рис. 5.** Эволюция микроструктуры при горячей прокатке в непрерывной группе, направление прокатки (НП), нормаль к плоскости (НН) прокатки отмечены стрелкой: *а* — раскат толщиной 50 мм (исходная рекристаллизованная структура); *б* — $F2_{вход}$ (логарифмическая деформация 0,57); *в* — $F5_{выход}$ (логарифмическая деформация 2,69); *г* — рекристаллизация после самоотжига

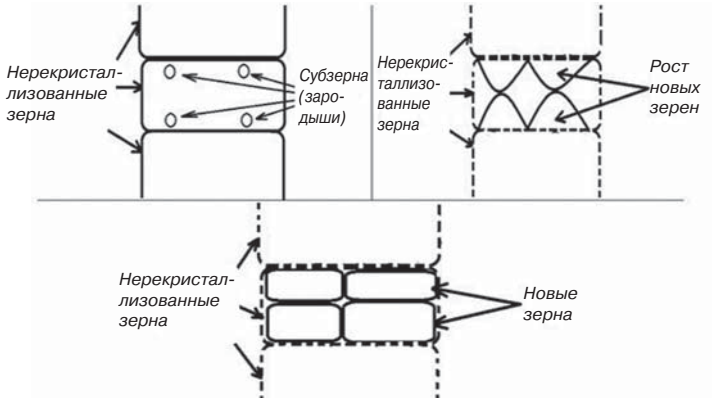



**Рис. 6.** Схема рекристаллизации при самоотжиге в рулоне сплава 6016

дислокаций, значительно ускоряя процесс возврата, который активно конкурирует с рекристаллизацией и может вести к ее полному прекращению. Именно этим фактором можно объяснить отсутствие рекристаллизации как в данном сплаве, так и в чистом алюминии.

Структура после отжига в рулоне, представленная на рис. 5, *г*, является рекристаллизованной, так как зерна после отжига изменили свои форму и размеры, но они не приобрели равноосную форму и остались вытянутыми. Это объясняется тем, что из-за малого количества частиц второй фазы главную роль в зарождении новых зерен играют крупные субзерна на границах исходных деформированных зерен и в полосах, сохранивших кубическую ориентацию. Не все деформированные зерна будут способны к росту и формированию зародыша рекристаллизации. Вновь образовавшиеся зерна будут разделены некоторым количеством вытянутых зерен, не способных к формированию зародышей рекристаллизации. Материал этих зерен будет использован при росте новых зерен (**рис. 6**). Границы новых растущих зерен «сталкиваются», и в дальнейшем их рост происходит в направлении, параллельном исходным границам деформированных зерен. Этим объясняется наблюдаемая вытянутая форма рекристаллизованных зерен.

Данные рентгеноструктурного анализа текстуры представлены в виде сечений в пространстве углов Эйлера (через 5° по углу $\varphi_2$) с указанными на них значениями интенсивности функций распределения ориентаций (ФРО). После прокатки в реверсивной клети (**рис. 7**, *а*) наиболее интенсивная кубическая текстура характерна для рекристаллизованного состояния [31], имеется заметная интенсивность в области текстуры Госса ({110} < 001 >). С невысокой интенсивностью наблюдается сумма компонентов текстуры, именуемая β-трубкой текстур деформации [32, 33] (в пространстве углов Эйлера трубка, проходящая через текстуры латуни {110}< 112 >, S {123}< 634 >, меди {112}< 111 >) (см. рис. 7, *а*). В образце, отобранном после реверсивной клети, максимум на β-трубке соответствует ориентации латуни. Наличие текстуры куба на данном этапе говорит о том, что PSN-механизм рекристаллизации в данном сплаве задействуется незначительно. В противном случае это привело бы к образованию большого количества бестекстурной составляющей, как, например, в сплавах серии 5XXX [23, 31].

Представляет интерес сравнить текстурные компоненты, обнаруженные в раскате после реверсивной клети в настоящем исследовании, с результатами, полученными ранее другими исследователями [32]. В работе [32] представлены исследования прокатки плит размером 23,5×1340 мм из сплава 6061. Плиты прокатаны по двум режимам: интенсивному и с пониженной скоростью, температура окончания прокатки 423 и 376 °С соответственно. Текстурные составляющие в раскате, исследованном в настоящей работе, и в плитах, исследованных в работе [32], совпадают, но максимум интенсивности в настоящей работе приходится на текстуру

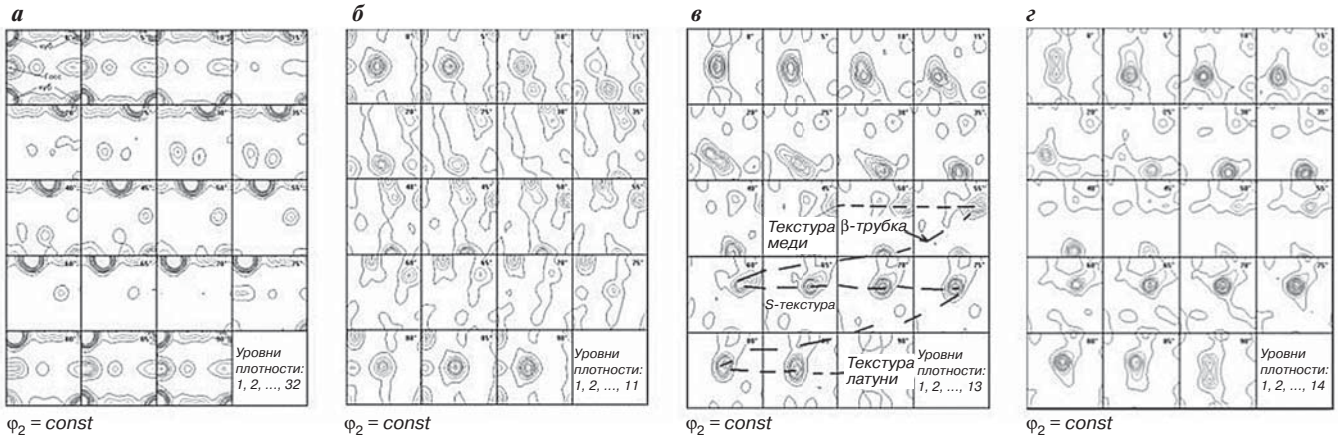



**Рис. 7.** Функции распределения ориентаций:
*а* — после горячей прокатки в реверсивной клети: $F_{min}$ = 0,10; $F_{max}$ = 32,41; *б* — после прокатки в четвертой клети: $F_{min}$ = 0,08; $F_{max}$ = 11,37; *в* — после прокатки в пятой клети: $F_{min}$ = 0,01; $F_{max}$ = 14,00; *г* — после самоотжига в рулоне: $F_{min}$ = 0,05; $F_{max}$ = 14,79

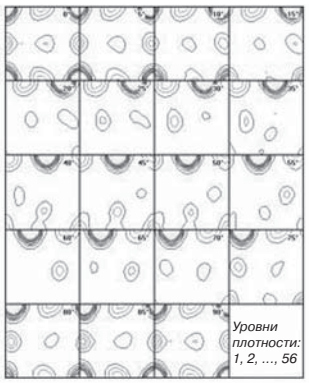
куба, а в работе [32] на текстуру латуни. Отметим, что в представленной работе максимальная интенсивность на β-трубке тоже приходится на текстуру латуни. Такая разница в распределении интенсивностей текстур объясняется более полным протеканием рекристаллизации в раскате сплава 6016. Причина заключается в том, что температура раската 456 °С существенно выше, чем максимальная температура плит (423 °С), и скорость остывания у плит толщиной 23,5 мм выше, чем у раската толщиной 50 мм. На то, что в плитах начался процесс рекристаллизации, указывает заметная доля суммы текстур куба, повернутого вокруг НН ({001}<010>), и текстура Госса. Рекристаллизация в плитах неполная, на что указывают данные механических испытаний (минимум прочностных свойств под углом 45° к направлению прокатки). Таким образом, результаты работ с близкими по химическому составу сплавам вполне согласовываются, что подтверждает их достоверность. Интересно отметить, что для определения кристаллографических ориентировок в рассматриваемых работах применены различные методы. В работе [32] это EBSD, а в настоящей работе — рентгеноструктурный анализ.

После выхода из четвертой клети интенсивность текстур, находящихся на β-трубке, значительно повышается, максимум интенсивности приходится на текстуры латуни (см. рис. 7, *б*). Имеется выраженная текстура куба, которая очень устойчива в процессе деформации [34].

На следующем шаге деформации, после клети 5 (см. рис. 7, *в*), текстура куба не обнаруживается, а интенсивность текстур β-трубки усиливается, отмечается рост текстур, близких к S, несмотря на то, что максимум по-прежнему соответствует текстуре латуни, он менее выражен. В целом закономерности развития текстуры в данном сплаве при прокатке в непрерывной группе достаточно близки к тому, что наблюдается на сплавах 8011 и 3104 [17, 21]. За исключением того, что кубические текстуры в нем не обнаруживаются после прокатки в пятой клети. Это можно объяснить тем, что в сплаве 6016 не происходит рекристаллизация в междеформационных паузах.

Последующая выдержка при повышенной температуре при остывании рулона (см. рис. 7, *г*) несколько ослабляет интенсивность текстурных компонент β-трубки, особенно текстуры латуни. Максимум смещается в сторону S-компонента текстуры. Этот факт, а также появление небольшой интенсивности текстуры куба, свидетельствует о начале рекристаллизации.

После отжига можно наблюдать острую текстуру куба (**рис. 8**). Источниками такой текстуры служат кубические полосы, упомянутые при описании возможного механизма формирования вытянутых рекристаллизованных зерен (см. рис. 6). Как известно, некоторый объем материала с текстурой куба сохраняется при значительных деформациях в виде кубических полос




$\varphi_2 = const$

**Рис. 8.** Функция распределения ориентаций горячекатаного образца после отжига при 425 °С в течение 5,5 ч: $F_{min} = 0,15$; $F_{max} = 56,05$

[24, 35], которые невозможно обнаружить методами рентгеноструктурного анализа. Рост текстуры куба объясняется механизмами ориентированного зарождения (кубические субзерна имеют больший размер) и роста (большая подвижность границы между материалом, имеющим кубическую ориентацию и ориентацию, близкую S-текстуре) [24, 36].

## Выводы

При горячей прокатке сплава 6016 формируется микроструктура и текстурная композиция, типичная для малолегированных сплавов и алюминия технической чистоты. При прокатке в непрерывной группе клетей уровня температуры смотки в рулон 315 °С при величине логарифмической деформации 2,7 и скорости деформации в последнем проходе 70 $с^{-1}$ недостаточно для полной рекристаллизации при самоотжиге. Отжиг горячекатаного рулона при температуре 425 °С приводит к острой кубической текстуре. Наиболее вероятный механизм получения такой текстуры — рост новых зерен из вытянутых в направлении прокатки кубически ориентированных полос, который происходит за счет вытянутых деформированных зерен, чем объясняется вытянутая форма рекристаллизованных зерен.

Анализ количества и распределения крупных интерметаллидных частиц показал, что они имеют сравнительно небольшие размеры и занимают от 1 до 0,5 % от общего объема. Такого количества и размера частиц недостаточно для активизации PSN-механизма образования зародыша. Число мелкодисперстных частиц в сплаве 6016 очень мало, поэтому основным механизмом подавления рекристаллизации является интенсивный процесс возврата, вызванный высокой энергией дефекта упаковки.

***Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 21-19-00548, https://rscf.ru/project/21-19-00548.***

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Davydov V. G.** et al. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // Metal Science and Heat Treatment. 1996. Vol. 38, No. 8. C. 347–352.
2. **Zakharov V. V.** About alloying of aluminum alloys with transition metals // Metal Science and Heat Treatment. 2017. Vol. 59, No. 8. C. 67–71.
3. **Каблов Е. Н., Антипов В. В., Клочкова Ю. Ю.** Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмостеклопластики на их основе // Цветные металлы. 2016. № 8. С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
4. **Antipov V. V., Kolobnev N. I., Khokhlatova L. B.** Advancement of Al – Li alloys and of multistage modes of their heat treatment // Metal Science and Heat Treatment. 2014. Vol. 55, No. 9-10. C. 459– 465.
5. **Hirsch J.** Aluminium in innovative light-weight car design // Materials Transactions. 2011. Vol. 52, No. 5. P. 818–824.
6. **Belov N. A.** et al. Effect of intermediate annealing on the resistivity and strength of wire from low-alloy aluminum alloys of the Al – Zr – Fe – Si system // Metal Science and Heat Treatment. 2012. Vol. 54, No. 3-4. C. 165–170.
7. **Davydov V. G., Rostova T. D., Zakharov V. V., Filatov Y. A., Yelagin V. I.** Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys // Materials Science and Engineering: A. 2000. Vol. 280. P. 30–36.
8. **Hirsch J.** Recent development in aluminium for automotive applications // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. Vol. 24, No. 7. P. 1995–2002.
9. **Hirsch J.** Automotive trends in aluminium-the European perspective // Materials Forum. 2004. Vol. 28, No. 1. P. 15–23.
10. **Lutsey N. P.** Review of technical literature and trends related to automobile mass-reduction technology: Report / Institute of Transportation Studies University of California, Davis. 2010. — 43 p.
11. **Hirsch J.** Textures in industrial processes and products // Materials Science Forum. 2011. Vol. 702. P. 18–25.
12. **Арышенский Е. В., Беглов Э. Д., Арышенский В. Ю., Латушкин И. А.** Основы технологии прокатки алюминиевых сплавов с заданной кристаллографией структуры // Производство проката. 2017. № 6. С. 3–10.
13. **Арышенский Ю. В., Гречнико Ф. В.** Теория и расчеты пластического формоизменения анизотропных материалов. — М. : Металлургия, 1990. — 303 с.
14. **Колобов В. Г., Арышенский Е. В., Яшин В. В., Латушкин И. А.** Разработка методики определения требований к прочностным характеристикам алюминиевых листов и лент с учетом анизотропии механических свойств на примере ленты из сплава 5182 // Производство проката. 2017. № 1. С. 9–12.
15. **Арышенский Е. В., Гук С. В., Галиев Э. Э., Дриц А. М., Кавалла Р.** Оценка возможности применения сплава 1565ч в автомобильной промышленности // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 9. С. 40-46.
16. **Engler O.** On the Impact of Thermo-Mechanical Processing on Texture and the Resultant Anisotropy of Aluminium Shee // Materials Science Forum. 2011. Vol. 702. P. 427–434.
17. **Engler O., Löchte L., Hirsch J.** Through-process simulation of texture and properties during the thermomechanical processing of aluminium sheets // Acta Materialia. 2007. Vol. 55, No. 16. P. 5449– 5463.
18. **Engler O., Miller-Jupp S.** Control of second-phase particles in the Al-Mg-Mn alloy AA 5083 // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 689. P. 998–1010.
19. **Engler O., Liu Z., Kuhnke K.** Impact of homogenization on particles in the Al – Mg – Mn alloy AA 5454–Experiment and simulation // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 560. P. 111–122.
20. **Арышенский В. Ю.** Разработка механизма формирования заданной анизотропии свойств в процессе прокатки алюминиевых лент для глубокой вытяжки с утонением : автореф. ... докт. техн. наук. — Самара : Самарский аэрокосмический университет им. академика С. П. Королева, 2002. — 31 с.
21. **Aryshnskii E., Kawalla, R., Christian, S., Aryshenskii V**. Investigation of texture and structure evolution during hot rolling of 1070, 3104 and 8011 aluminum alloys in continuous mill // Metallurgia Italiana. 2017. Vol. 109, No. 3. P. 11–21.
22. **Арышенский Е. В., Беглов Э. Д., Арышенский В. Ю., Панкратов М. А.** Исследование влияния внешнего трения при горячей прокатке на текстуру ленты из алюминиевого сплава 3104 // Производство проката 2017. № 7. С. 14–17.
23. **Wells M. A.** et al. Modeling the microstructural changes during hot tandem rolling of AA5XXX aluminum alloys: Part III. Overall model development and validation // Metallurgical and Materials Transactions: B. 1998. Vol. 29, No. 3. P. 709–719.
24. **Humphreys F. J., Hatherly M.** Recrystallization and related annealing phenomena // Elsevier. 2004. — 658 p.
25. **EN 573-3-2013.** Алюминий и алюминиевые сплавы. Химический состав и форма деформированных изделий. Часть 3. Химический состав и форма изделий. — Введ. 01.12.2013. — М. : Стандартинформ, 2013.
26. **Nam A., Yashin V., Aryshenskii E., Zinoviev A. V., Kawalla R.** Modelling of cooling and recrystallization kinetics during self-annealing of aluminium coils // Materials Science Forum. 2018. Vol. 918. P. 110–116.
27. **Aryshenskii E., Kawalla R., Hirsch J.** Development of new fast algorithms for calculation of texture evolution during hot continuous rolling of Al–Fe alloys //Steel Research International. 2017. Vol. 88, No. 10. P. 1700053.
28. **Andrianov A. V.** et al. Influence of 3104 alloy microstructure on sheet performance in ironing aluminum beverage cans // Key Engineering Materials. 2016. — 684 p.
29. **Zener C., Hollomon J. H.** Effect of strain rate upon plastic flow of steel // Journal of Applied Physics. 1944. Vol. 15, No. 1. P. 22–32.
30. **Wells M. A.** et al. Modelling the microstructural changes during hot tandem rolling of AA5XXX aluminum alloys. Microstructural evolution. Part I // Metallurgical and Materials Transactions: B. 1998. Vol. 29, No. 3. P. 611–620.
31. **Aryshenskii E. V., Aryshenskii V. Y., Grechnikova A. F., Beglov E. D.** Evolution of texture and microstructure in the production of sheets and ribbons from aluminum alloy 5182 in modern rolling facilities // Metal Science and Heat Treatment. 2014. Vol. 56, No. 7-8. P. 347–352.
32. **Данилов С. В., Резник П. Л., Лобанов М. Л., Головин М. А., Логинов Ю. Н.** Влияние горячей прокатки на анизотропию механических свойств алюминиевого сплава 6061 // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. 2017. Т. 17. №. 1. С. 73–80.
33. **Enger O., Randle V.** Introduction to texture analysis // CRC Press. 2010. — 456 p.
34. **Mao W.** Formation of recrystallization cube texture in high purity face-centered cubic metal sheets // Journal of Materials Engineering and Performance. 1999. Vol. 8, No. 5. P. 556–560.
35. **Dillamore I. L., Katoh H.** The mechanisms of recrystallization in cubic metals with particular reference to their orientation-dependence // Metal Science. 1974. Vol. 8, No. 1. P. 73–83.
36. **Nes E., Vatne H. E.** The 40°<111> orientation relationship in recrystallisation // Zeitschrift für Metallkunde. 1996. Vol. 87. P. 448– 453.


ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2021. No. 7. pp. 84–91*
*DOI: 10.17580/tsm.2021.07.11*

**STUDY OF FEATURES OF TEXTURE AND STRUCTURE EVOLUTION DURING HOT ROLLING IN A CONTINUOUS GROUP OF STANDS OF ALUMINUM ALLOY 6016**

**Information about authors**
E. V. Aryshensky, Associate Professor, Chair for Metals Technology and Aviation Materials Science[1], Candidate of Technical Sciences, e-mail: ar-evgenii@yandex.ru
V. Yu. Aryshensky, Chief Distributor[2], Doctor of Technical Sciences
E. S. Kaurova, Postgraduate Student[1], e-mail: echitnaeva72@gmail.com
A. V. Tribunsky, Postgraduate Student[1]

[1] Samara University, Samara, Russia.
[2] JSC Arkonik SMZ, Samara, Russia

**Abstract**
The article presents the study results of texture and microstructure evolution during automotive 6016 aluminum alloy hot rolling in the multi-stand continuous hot rolling mill. Optical microscopy, scanning electron microscopy, *X*-ray structure analysis were applied for examinations.
6016 alloy is noted for specific features of structure and texture formation. The peculiarities are due to the high value of the stacking fault energy and a small amount of intermetallic particles of the second phase. The texture in the form of four incomplete pole figures {111}, {200}, {220} and {311} was investigated by the "reflection" method using a DRON-7 *X*-ray diffractometer in Co$K_\alpha$ radiation. When rolling in a continuous group of stands, the coiling temperature level into a coil is 315 °C at a logarithmic deformation of 2.7 and a deformation rate in the last pass of 70 s-1 is insufficient for complete recrystallization during self-annealing. Annealing the hot rolled coil at 425 °C results in a sharp cubic texture.
The amount of fine particles in alloy 6016 is very small; therefore, the main mechanism for suppressing recrystallization is an intense recovery process caused by a high stacking fault energy. The specific features are driven by high stacking fault value and low amount of the second phase intermetallic particles. The obtained data could be useful for thermomechanical treatment processes improvement, crystalline texture evolution modelling and 6XXX group alloys improvement.
The research was conducted on the expences of the Russian Scientific Fund's grant, the project № 21-19-00548, https://rscf.ru/project/21-19-00548/.
**Key words:** aluminum, crystalline texture, intermetallic particles, hot rolling, *X*-ray texture analysis.

**References**
1. Davydov V. G. et al. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives. *Metal Science and Heat Treatment*. 1996. Vol. 38, No. 8. pp. 347–352.
2. Zakharov V. V. About alloying of aluminum alloys with transition metals. *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. Vol. 59, No. 8. pp. 67–71.
3. Kablov E. N., Antipov V. V., Klochkova Yu. Yu. Aluminium-lithium alloys of new generation and aluminium fiberglass laminates on their basis. *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 8. pp. 86–91.
4. Antipov V. V., Kolobnev N. I., Khokhlatova L. B. Advancement of Al – Li alloys and of multistage modes of their heat treatment. *Metal Science and Heat Treatment*. 2014. Vol. 55, No. 9-10. pp. 459–465.
5. Hirsch J. Aluminium in innovative light-weight car design. *Materials Transactions*. 2011. Vol. 52, No. 5. pp. 818–824.
6. Belov N. A. et al. Effect of intermediate annealing on the resistivity and strength of wire from low-alloy aluminum alloys of the Al – Zr – Fe – Si system. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012. Vol. 54, No. 3-4. pp. 165–170.
7. Davydov V. G., Rostova T. D., Zakharov V. V., Filatov Y. A., Yelagin V. I. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 280. pp. 30–36.
8. Hirsch J. Recent development in aluminium for automotive applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014. Vol. 24, No. 7. pp. 1995– 2002.
9. Hirsch J. Automotive trends in aluminium-the European perspective. *Materials Forum*. 2004. Vol. 28, No. 1. pp. 15–23.
10. Lutsey N. P. Review of technical literature and trends related to automobile mass-reduction technology: Report. Institute of Transportation Studies University of California, Davis 2010. 43 p.
11. Hirsch J. Textures in industrial processes and products. *Materials Science Forum*. 2011. Vol. 702. pp. 18–25.
12. Aryshenskiy E. V., Beglov E. D., Aryshenskiy V. Yu., Latushkin I. A. Rolling technology foundations of aluminum alloys with defined structure crystallography. *Proizvodstvo Prokata*. 2017. No. 6. pp. 3–10.
13. Aryshenskiy V. Y., Grechnikov F. V. Theory and calculations of plastic forming of anisotropic materials. Moscow : Metallurgiya, 1990.
14. Kolobov V. G., Aryshenskiy E. V., Yashin V. V., Latushkin I. A. Determination procedure development of strength characteristic requirements for aluminum sheets and bands, taking into account anisotropy of mechanical properties with example of 5182 alloy band. *Proizvodstvo Prokata*. 2017. No. 1. pp. 9–12.
15. Aryshenskiy Ye. V., Guk S. V., Galiyev E. E., Drits A. M., Kawalla R. Evaluation of applicability of new aluminum alloy 1565ch in automotive industry. *Deformatsiya i Razrushenie materialov*. 2018. No. 9. pp. 40–46.
16. Engler O. On the Impact of Thermo-Mechanical Processing on Texture and the Resultant Anisotropy of Aluminium Sheet. *Materials Science Forum*. 2011. Vol. 702. pp. 427–434.
17. Engler O., Löchte L., Hirsch J. Through-process simulation of texture and properties during the thermomechanical processing of aluminium sheets. *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55, No. 16. pp. 5449–5463.
18. Engler O., Miller-Jupp S. Control of second-phase particles in the Al – Mg – Mn alloy AA 5083. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 689. pp. 998–1010.
19. Engler O., Liu Z., Kuhnke K. Impact of homogenization on particles in the Al – Mg – Mn alloy AA 5454–Experiment and simulation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 560. pp. 111–122.
20. Aryshenskiy V. Y. Development of a mechanism for forming a given anisotropy of properties in the process of rolling aluminum belts for deep drawing with thinning : thesis of inauguration of Dissertation ... of Candidate of Technical Sciences. Samara : Samarskij ajerokosmicheskij universitet, 2002. 31 p.
21. Aryshnskii E., Kawalla, R., Christian, S., Aryshenskii V. Investigation of texture and structure evolution during hot rolling of 1070, 3104 and 8011 aluminum alloys in continuous mill. *Metallurgia Italiana*. 2017. Vol. 109, No. 3. pp. 11–21.
22. Aryshenskiy E. V., Beglov E. D., Aryshenskiy V. Yu., Pankratov M. A. Investigation of the effect of external friction during hot rolling on the texture of a 3104-aluminum alloy tape. *Proizvodstvo prokata*. 2017. Vol. 7. P. 14–17.
23. Wells M. A. et al. Modeling the microstructural changes during hot tandem rolling of AA5XXX aluminum alloys: Part III. Overall model development and validation. *Metallurgical and Materials Transactions: B*. 1998. Vol. 29, No. 3. pp. 709–719.
24. Humphreys F. J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. Elsevier. 2004. 658 p.
25. EN 573-3-2013. Aluminium and aluminium alloys. Chemical composition and form of wrought products. Part 3. Chemical composition and form of products. Introduced: 01.12.2013. Moscow : Standartinform, 2013.
26. Nam A., Yashin V., Aryshenskii E., Zinoviev A. V., Kawalla R. Modelling of cooling and recrystallization kinetics during self-annealing of aluminium coils. *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 918. pp. 110–116.
27. Aryshenskii E., Kawalla R., Hirsch J. Development of new fast algorithms for calculation of texture evolution during hot continuous rolling of Al – Fe alloys. *Steel Research International*. 2017. Vol. 88, No. 10. p. 1700053.
28. Andrianov A. V. et al. Influence of 3104 alloy microstructure on sheet performance in ironing aluminum beverage cans. *Key Engineering Materials*. 2016. 684 p.
29. Zener C., Hollomon J. H. Effect of strain rate upon plastic flow of steel. *Journal of Applied Physics*. 1944. Vol. 15, No. 1. pp. 22–32.
30. Wells M. A. et al. Modelling the microstructural changes during hot tandem rolling of AA5XXX aluminum alloys. Microstructural evolution. Part I. *Metallurgical and Materials Transactions: B*. 1998. Vol. 29, No. 3. pp. 611–620.
31. Aryshenskii E. V., Aryshenskii V. Y., Grechnikova A. F., Beglov E. D. Evolution of texture and microstructure in the production of sheets and ribbons from aluminum alloy 5182 in modern rolling facilities. *Metal Science and Heat Treatment*. 2014. Vol. 56, No. 7-8. pp. 347–352.
32. Danilov S. V., Reznik P. L., Lobanov M. L., Golovin M. A., Loginov Yu. N. Influence of hot rolling on anisotropy of mechanical properties of aluminum alloy 6061. *Vestnik Juzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Metallurgija*. 2017. Vol. 17, No. 1. P. 73–80 .
33. Enger O., Randle V. Introduction to texture analysis. CRC Press. 2010. 456 p.
34. Mao W. Formation of recrystallization cube texture in high purity face-centered cubic metal sheets. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 1999. Vol. 8, No. 5. pp. 556–560.
35. Dillamore I. L., Katoh H. The mechanisms of recrystallization in cubic metals with particular reference to their orientation-dependence. *Metal Science*. 1974. Vol. 8, No. 1. pp. 73–83.
36. Nes E., Vatne H. E. The 40°<111> orientation relationship in recrystallisation. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1996. Vol. 87. P. 448–453.

# ТАРАСОВУ Андрею Владимировичу — 80 лет

6 июля 2021 г. исполнилось 80 лет **Андрею Владимировичу Тарасову** — советнику генерального директора по науке АО «Гипроцветмет».

За годы работы Андрей Владимирович стал крупным, широко известным в России, СНГ и странах дальнего зарубежья ученым в области металлургии тяжелых цветных металлов и сопутствующих элементов, опытным исследователем, умелым руководителем, широко и комплексно охватывающим различные аспекты деятельности предприятия.

Основное направление его научной деятельности — разработка теоретических основ, технологий и аппаратуры энергоресурсосберегающих, экологически безопасных процессов переработки медного, никелевого и полиметаллического рудного и техногенного сырья. Андрей Владимирович является руководителем научной школы по разработке энергоресурсосберегающих малоотходных технологий для производства тяжелых цветных металлов.

Благодаря многолетнему и добросовестному труду, преданности любимому делу и профессионализму разработанные под руководством и при непосредственном участии А. В. Тарасова безотходные технологии разных видов автогенной плавки полиметаллического сульфидного сырья внедрены на крупнейших заводах России, Казахстана, Узбекистана — Норильском, Балхашском и Алмалыкском горно-металлургических комбинатах, на предприятиях Урала и Сибири.

Андрея Владимировича знают как многосторонне развитого человека, в нем успешно воплощен талант ученого, педагога и руководителя. Он является заслуженным деятелем науки России, дважды лауреатом премии Правительства России, профессором, доктором технических наук, автором 600 научных работ, 150 свидетельств и патентов, автором 16 книг. Под его руководством защищены 8 докторских и 15 кандидатских диссертаций.

За период трудовой деятельности в АО «Гипроцветмет» Андрей Владимирович зарекомендовал себя специалистом высочайшего уровня, инициативным руководителем с выдающимися организаторскими способностями.

***От лица АО «Гипроцветмет» искренне благодарим А. В. Тарасова за вклад в отрасль, за бесценный труд и от чистого сердца поздравляем с 80-летием! Желаем крепкого здоровья, счастья и долгих лет жизни, новых побед и достижений. Пусть юбилей придаст сил, а дух крепнет с каждым годом! С днем рождения!***

***Редколлегия и редакция журнала «Цветные металлы» присоединяются к поздравлениям.***

# Подписка-2021

Ежемесячный научно-технический
и производственный журнал ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Входит в международные базы данных
Scopus и Chemical Abstracts Service

Включен ВАК в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук»

ПОДПИСКУ МОЖНО ОФОРМИТЬ:

- ЧЕРЕЗ АГЕНТСТВА:

  «Пресса России» —
  подписной индекс 83869

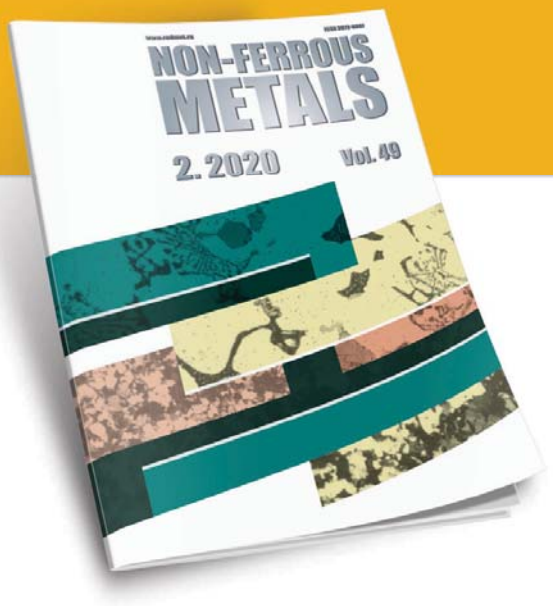
- В РЕДАКЦИИ*:

  Адрес: 119049, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 6, стр. 2, оф. 624
  Тел.: +7 (495) 955-01-75, +7 (926) 504-89-75
  Эл. почта: tsvetmet@rudmet.ru

www.rudmet.ru

* В редакции можно оформить подписку с любого номера и на любой период, а также приобрести любой номер, вышедший ранее.

Реклама




# Подписка-2021

Англоязычный научно-технический
и производственный журнал Non-ferrous Metals

Выходит два раза в год

Включен в Международные базы данных
Scopus и Web of Science (ESCI)

Включен ВАК в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук»

СВЯЗАТЬСЯ С НАМИ МОЖНО
по электронной почте:
tsvetmet@rudmet.ru
по телефонам:
+7 (495) 955-01-75
+7 (926) 504-89-75
+7 (495) 955-01-75 (факс)
www.rudmet.ru

В редакции можно оформить подписку с любого номера и на любой период, а также приобрести любой номер, вышедший ранее.

Реклама

# ORE & METALS WEEKLY

ГОРНОРУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · УГОЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · МЕТАЛЛУРГИЯ

ЕЖЕНЕДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ НОВОСТНОЕ ИЗДАНИЕ

Всем клиентам предлагаем оформить бесплатную подписку на продукт Издательского дома «Руда и Металлы» — еженедельное новостное электронное издание Ore & Metals Weekly, распространяемое бесплатно в виде рассылки по электронной почте.

Тематика издания: новости компаний горнорудной и угольной промышленности, цветной и черной металлургии, а также проектных организаций и производителей оборудования для горно-металлургической отрасли. В издании анонсируются крупнейшие отраслевые мероприятия.

Для авторизированных подписчиков, полностью заполнивших форму подписки, в новостной рассылке будут доступны дополнительные разделы:

— новые предложения проекта «Снабжение добывающих и металлургических предприятий»;

— информация о новых вакансиях и резюме (на основе данных интернет-сервиса Издательского дома «Работа в горной промышленности и металлургии».

БЕСПЛАТНАЯ ПОДПИСКА:
http://www.rudmet.ru/page/omw

«Руда и Металлы»
Издательский дом

Россия, 119049, Москва,
Ленинский просп., 6, оф. 622
Эл. почта: office@rudmet.ru
Тел.: +7(495) 638-45-18
www.rudmet.ru

Реклама