

**Подписные индексы:**

**70382** — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать"

**38610** — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

**ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ**  
**ЦВЕТНАЯ**  
**МЕТАЛЛУРГИЯ** **5**  
**2019**  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. № 5

ISSN 0021-3438



97 700 21 3430 04

**Universities' Proceedings**  
**Non-Ferrous Metallurgy**

Scientific and Technical Journal

No. 5. 2019

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

5 • 2019

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

Избранные статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

#### Редакция журнала

**Фактический адрес:** 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

**Почтовый адрес:** 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

**Тел./факс:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

**Интернет:** <http://cvmet.misis.ru>

**Ведущий редактор** Соснина О.В.

**Дизайн и верстка** Легкая Е.А.

#### Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» — индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 38610

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,75

Подписано в печать 15.10.2019 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 10.06.2016 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2019 г.

#### Учредители

**ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»**

**Адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

**ООО «Калвис» (издатель)**

**Фактический адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

**Почтовый адрес:** 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

#### Главный редактор

**Левашов Е.А.** — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

#### Заместитель главного редактора

**Игнаткина В.А.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

#### Редакционная коллегия

**Алкацев М.И.** — докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Ильин А.А.** — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАИ (НИУ), Москва

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

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

**Медведев А.С.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

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

**Немчинова Н.В.** — докт. техн. наук, проф., ИРНТИ, Иркутск

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

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

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

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

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

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

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

**Чекмарев А.М.** — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ, Москва

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

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

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

**McCloskey J.W.** — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral

and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

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

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

Freiberg, Germany

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

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

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

**Xanthopoulou G.** — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos»,

Agia Paraskevi, Attica, Greece

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

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

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

Izvestiya vuzov

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

# TSVETNAYA METALLURGIYA

5 • 2019

Scientific and Technical Journal  
Founded in 1958  
6 numbers per year

## Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The selected articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

### Editorial Staff

**Editorial office address:** off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

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

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

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

**Staff editor** Sosnina O.V.

**Layout designer** Legkaya E.A.

### Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog  
(subscription index 38610)

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 9,75  
Signed print 15.10.2019

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)  
Re-registration PI No. FS77-22637 (10.06.2016)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», MISIS, LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2019

### Founders

**National University of Science and Technology «MISIS»**

**Address:** MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

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

### LLC «Kalvis» (Publisher)

**Actual address:** off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

**Internet address:** <http://www.kalvis.ru>

### Editor-in-Chief

**Levashov E.A.** — Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

### Deputy Editor

**Ignatkina V.A.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

### Editorial Board

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

**Alkatsev M.I.** — Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

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

**Belov N.A.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Chekmarev A.M.** — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

**Deev V.B.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Denisov V.M.** — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**Drobot D.V.** — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITH), Moscow, Russia

**Grechnikov F.V.** — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

**Gunderov D.V.** — Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

**Ilyin A.A.** — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Russia

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

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

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

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

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

**Medvedev A.S.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

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

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

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

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

**Richkov V.N.** — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

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

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

**Shtansky D.V.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Sizyakov V.M.** — Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

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

**Straumal B.B.** — Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

**Tkacheva O.Yu.** — Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

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

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

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

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

**Zaikov Yu.P.** — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Zalavutdinov R.Kh.** — Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

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

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

## СОДЕРЖАНИЕ

### Обогащение руд цветных металлов

- 4 Игнаткина В.А., Шепета Е.Д., Саматова Л.А., Бочаров В.А.**  
Повышение технологических показателей флотации бедных тонковкрапленных шеелитовых руд

### Металлургия цветных металлов

- 14 Немчинова Н.В., Яковлева А.А.**  
Кинетическая оценка возможности восстановления алюминия и магния из водных растворов их солей как альтернатива электролизу расплавов
- 23 Иванова А.М., Архипов П.А., Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П.**  
Формирование гарнисажа и настыли в алюминиевом электролизере
- 32 Рудой В.М., Останин Н.И., Останина Т.Н., Даринцева А.Б., Никитин В.С., Черепанова А.И.**  
Использование поляризационных измерений для расчета выхода по току

### Металлургия редких и благородных металлов

- 40 Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Требухов С.А., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М.**  
Получение двойных сплавов ниобия с легкоплавкими металлами осаждением наночастиц
- 49 Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д.**  
Сорбция скандия активированными углями из серноокисло-хлоридных растворов

### Литейное производство

- 56 Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Титов А.Ю., Рижский А.А., Белов В.Д.**  
Исследование состава плен, образующихся на поверхности магниевого сплава МЛ19 при плавке в защитных газовых атмосферах

### Металловедение и термическая обработка

- 67 Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов Е.А.**  
Сравнительное исследование электроискровых покрытий, полученных с использованием электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## CONTENTS

### Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Ignatkina V.A., Shepeta E.D., Samatova L.A., Bocharov V.A.**  
Improvement of the technological effects of flotation of lean fine disseminated scheelite ores

### Metallurgy of Nonferrous Metals

- 14 Nemchinova N.V., Yakovleva A.A.**  
Kinetic evaluation of the possibility of aluminum and magnesium recovery from aqueous solutions of their salts as an alternative to electrolysis of melts
- 23 Ivanova A.M., Arkhipov P.A., Rudenko A.V., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P.**  
Formation of ledge in aluminum electrolyzer
- 32 Rudoy V.M., Ostanin N.I., Ostanina T.N., Darintseva A.B., Nikitin V.S., Cherepanova A.I.**  
Application of polarization measurements for current efficiency calculation

### Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 40 Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M.**  
Binary niobium alloying with low-melting metals by precipitation of nanoparticles
- 49 Wai Moe Aung, Marchenko M.V., Troshkina I.D.**  
Scandium adsorption from sulfuric-chloride solutions with activated carbons

### Foundry

- 56 Bazhenov V.E., Kolygin A.V., Titov A.Yu., Rizhskiy A.A., Belov V.D.**  
Examination of the surface layer composition formed on ML19 magnesium alloy during melting at protective gas atmospheres

### Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 67 Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A.**  
Comparative study of coatings obtained by ESD method using TiC–NiCr and TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes

## ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИИ БЕДНЫХ ТОНКОВКРАПЛЕННЫХ ШЕЕЛИТОВЫХ РУД

© 2019 г. В.А. Игнаткина, Е.Д. Шепета, Л.А. Саматова, В.А. Бочаров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Институт горного дела (ИГД) ДВО РАН, г. Хабаровск

*Статья поступила в редакцию 26.06.19 г., подписана в печать 01.08.19 г.*

Изложены результаты исследований повышения контрастности технологических свойств кальцита и шеелита за счет совместного применения жидкого стекла с солями сульфатов алюминия, цинка, железа, магния, смеси жидкого стекла и хлористого кальция, карбоксиметилцеллюлозы натрия (КМЦ), сочетаний олеата натрия с малополярными соединениями (неонол, жирные изоспирты), а также данные по ультразвуковой обработке жидкой фазы и олеата. При флотации мономинеральной фракции кальцита в механической флотомашине наименьшее извлечение кальцита достигается при совместном использовании соли железа (II) и жидкого стекла (3(4) : 1). При флотации бедной шеелитовой руды с высоким карбонатным модулем на водопроводной воде совместное применение жидкого стекла и CaCl<sub>2</sub> снижает флотоактивность кальцита. На оборотной воде добавка хлористого кальция к жидкому стеклу приводит к некоторому росту выхода черного концентрата (с 13,8 до 14,1 %) при значительном снижении извлечения WO<sub>3</sub> в готовый концентрат селекции (с 72,7 до 53,3 %) и ухудшении качества концентрата. Замена жидкого стекла на КМЦ не показало удовлетворительных результатов. УЗ-обработка пульпы, жидкой фазы, собирателя обуславливает некоторое повышение флотоактивности кальцита – возможно, за счет роста температуры жидкой фазы, увеличения доли ионной формы олеата. Использование неонолов в реагентном режиме флотации шеелитсодержащей руды с высоким карбонатным модулем не подтвердило снижения флотоактивности кальцита, полученного при исследовании мономинеральных фракций кальцита, в отличие от жирных изоспиртов, которые позволили получить более качественные концентраты в цикле селекции в сравнении с одним олеатом.

**Ключевые слова:** флотация, кальцит, изоспирт, неонол, модифицирование, жидкое стекло, карбоксиметилцеллюлоза натрия (КМЦ), ультразвук.

**Игнаткина В.А.** – докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.

**Шепета Е.Д.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории проблем переработки минерального сырья (ПМС) Института горного дела (ИГД) ДВО РАН (680000, г. Хабаровск, ул. Тургенева, 51). E-mail: elenashepeta56@mail.ru.

**Саматова Л.А.** – канд. техн. наук, доцент, зав. лабораторией ПМС, ИГД ДВО РАН. E-mail: samatova\_luiza@mail.ru.

**Бочаров В.А.** – докт. техн. наук, профессор.

**Для цитирования:** Игнаткина В.А., Шепета Е.Д., Саматова Л.А., Бочаров В.А. Повышение технологических показателей флотации бедных тонковкрапленных шеелитовых руд. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-5-4-13.

*Ignatkina V.A., Shepeta E.D., Samatova L.A., Bocharov V.A.*

### **Improvement of the technological effects of flotation of lean fine disseminated scheelite ores**

The paper describes the results of studying ways to improve the contrast of calcite and scheelite technological properties using water glass combined with aluminum, zinc, iron, magnesium sulphate salts, a mixture of water glass and calcium chloride, sodium carboxymethyl cellulose (CMC), combinations of sodium oleate with low-polar compounds (neonol, fatty isalcohols), liquid phase and oleate ultrasound treatment. The monomineralic fraction of calcite floated by mechanical cell demonstrated that the minimum recovery of calcite is achieved by combining the Fe(II) salt and water glass (3(4) : 1). When floating lean scheelite ore with a high carbonate modulus on domestic water, the combined use of water glass and CaCl<sub>2</sub> reduces the floatability of calcium. Calcium chloride added to water glass on recycling water leads to a certain increase in the rough concentrate yield (13.8 to 14.1 %) with a significant decrease of WO<sub>3</sub> recovery to the finished selection concentrate (72.7 to 53.3 %) and a deterioration in the concentrate quality. Replacement of water glass with CMC did not show satisfactory results. Ultrasonic treatment of pulp, liquid phase, collector leads to a certain increase in the calcite floatability, possibly due to the higher liquid phase temperature and increased proportion of the oleate ionic form. The use of neonols in the reagent scheme of flotation of scheelite-containing ore with a high carbonate modulus found no evidence of a

decrease in the flotability of calcite obtained when studying monomineralic calcite fractions unlike fatty isoalcohols that provided better concentrates in the selection cycle in comparison with a single oleate.

**Keywords:** flotation, calcite, isoalcohol, neonol, modification, water glass, sodium carboxymethyl cellulose (CMC), ultrasound.

**Ignatkina V.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

E-mail: woda@mail.ru.

**Shepeta E.D.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher, Laboratory of mineral processing related problems, Institute of Mining Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (FEB RAS) (680000, Russia, Khabarovsk, Turgeneva str., 51).

E-mail: elenashepeta56@mail.ru.

**Samatova L.A.** – Cand. Sci. (Tech.), head of Laboratory of mineral processing related problems, Institute of Mining of FEB RAS. E-mail: samatova\_luiza@mail.ru.

**Bocharov V.A.** – Dr. Sci. (Tech.), professor.

**Citation:** Ignatkina V.A., Shepeta E.D., Samatova L.A., Bocharov V.A. Improvement of the technological effects of flotation of lean fine disseminated scheelite ores. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 4–13 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-5-4-13.

Флотация остается единственным производительным процессом обогащения тонковкрапленных руд. Флотация из бедных руд, содержащих близкие по технологическим свойствам минералы, является весьма трудной задачей. К подобному типу труднообогатимых руд относятся скарновые шеелитсодержащие руды. В СССР была освоена технология переработки бедных молибденошеелитовых руд Тырны-Аузского месторождения, которая включала коллективную сульфидную флотацию с последующей селекцией медно-молибденового концентрата с получением медно-висмутового и молибденового концентратов; из хвостов сульфидной флотации извлекали в пенный продукт черновой шеелитовый концентрат, который направлялся на селекцию по методу Петрова. Цикл селекции включал две пропарки и гравитацию хвостов селекции для улавливания зерен шеелита. Снижение содержания апатита в готовом шеелитовом концентрате достигалось выщелачиванием в соляной кислоте. Схема рудоподготовки включала самоизмельчение и тяжелосреднюю сепарацию для отдельных сортов руды [1–3].

В последнее время бедные шеелитовые руды с высоким карбонатным модулем (соотношение содержания кальция и шеелита) в большей степени вовлекаются в переработку на обогатительной фабрике Приморского ГОКа. Исследования применения радиометрической предконцентрации показали положительные результаты повышения исходного содержания триоксида вольфрама ( $\alpha_{\text{WO}_3}$ ), но наблюдается тенденция сохранения высокого карбонатного модуля вследствие воз-

вращения в питание несортируемого класса руды –10+0 мм [4].

Для улучшения технологических показателей переработки могут быть использованы как новые реагентные режимы, так и энергетические воздействия [5–28].

В статье приведены результаты исследований применения ряда модификаторов, сочетания оксигидрильного ионогенного собирателя и оксигидрильного малополярного собирателя, ультразвуковой обработки с целью увеличения технологических показателей флотации бедных шеелитсодержащих руд с повышенным содержанием кальцита.

## Методы и материалы исследований

Исследования выполнены на мономинеральной фракции монофазного кальцита крупностью –71+0 мкм, а также на пробах бедной шеелитсодержащей руды.

Были использованы следующие реагенты: жидкое стекло (активность 35 %); сульфаты железа (II), алюминия, магния, цинка (марки солей – ЧДА); хлорид кальция (марка ЧДА, в технологической лаборатории – ХЧ); олеат натрия (ХЧ) (в технологической лаборатории – омыленная олеиновая кислота Б-115) и карбоксиметилцеллюлоза натрия (КМЦ) марки 55 С; малополярные соединения – жирные изоспирты (эксол-Б), неонол АФ-6. Готовили 0,1 %-ные растворы исходя из 100 %-ной активности реагента. Для корректировки pH в исследованиях с мономинеральной фракцией кальцита применяли NaOH, на руде –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Рабочие растворы жидкого стекла концентрацией 150 мг/л

были приготовлены на дистиллированной воде с  $pH_{исх} = 9 \div 9,5$ ; растворы жидкого стекла с сульфатом металла предварительно готовились в мерной колбе на 100 мл, аликвота жидкого стекла оставалась постоянной, аликвота раствора солей добавлялась для создания соотношения концентраций жидкого стекла и соли от 0,3 до 6; раствор доводился до метки в мерной колбе подготовленной водой с вышеуказанным pH.

Флотацию кальцита проводили в лабораторной механической флотационной машине с камерой 75 мл; масса навески минерала составляла 5 г. Минерал помещался в камеру флотомашин, заливался раствором модификаторов и перемешивался в течение 5 мин; затем подавалась аликвота олеата натрия из расчета создания концентрации в камере 50 мг/л, длительность кондиционирования — 5 мин. Продолжительность флотации составляла 5 мин. После флотации пенный и камерный продукты высушивались и взвешивались; рассчитывался баланс минерала в опыте.

Ультразвуковая обработка скарновой шеелитосульфидной руды выполнена на аппарате УЗДН-2Т, который комплектуется двумя типами излучателей. Рабочая частота — 22 кГц. Среднее значение поглощенной акустической мощности для излучателя —  $P_{ак} = 46$  Вт. Паспортные ориентировочные данные интенсивности прибора —  $I_{уз} = 2 \div 3$  Вт/см<sup>2</sup>. По экспериментальным данным лаборатории обогащения полезных ископаемых ИГД ДВО РАН (г. Хабаровск), среднее значение интенсивности звука составляет  $I_{уз} = 1$  Вт/см<sup>2</sup>.

Результаты, полученные на чистых минералах, апробированы на скарновой шеелитосульфидной руде месторождения Восток-2. Тестирование проведено на навесках руды массой 1 кг; в зависимости от задач в опытах использована водопроводная вода ( $pH = 6,5 \div 7,0$ ) или техническая ( $pH = 8,0 \div 8,5$ , взвеси — 7,5 г/л, жесткость — 6 мг-экв/л). Измельчение проведено в лабораторной шаровой мельнице, объем камер флотомашин: 3,0—1,0(0,5)—0,25(0,1) л. Применен прием фракцио-

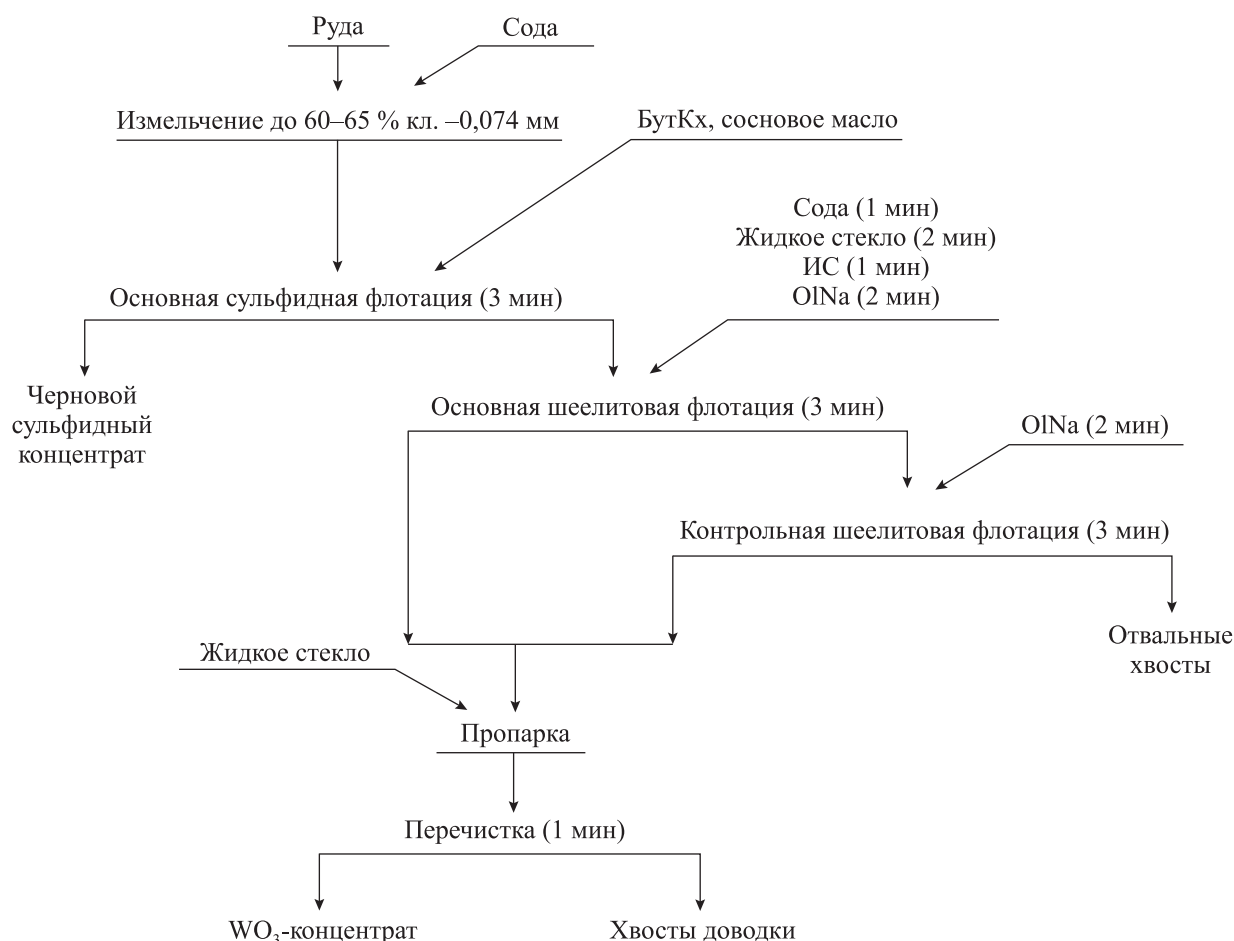


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторных опытов на руде при сочетании олеата и жирных изоспиртов

нирования пенного продукта для сопоставления кинетики флотации с ранее полученными результатами [9].

Пропарка выполнена при Т : Ж = 1 : 1, содержание твердого в питании пропарки составляло 40–270 г, расход (*q*) жидкого стекла ( $C_{исх} = 27,5\%$ ) изменялся от 1 до 20 кг/т, температура — 75–90 °С, продолжительность пропарки пульпы в среде жидкого стекла на водяной бане — 1 ч.

На рис. 1 приведена схема флотационных опытов сочетания олеата и жирных изоспиртов с указанием времени кондиционирования и флотации.

## Результаты и их обсуждение

### Модификаторы

Для повышения депрессирующего действия жидкого стекла исследованы соли поливалентных металлов и хлорид кальция. На мономинеральной фракции кальцита изучены сульфаты алюминия, магния, железа (II) и цинка. На рис. 2 показано изменение флотоактивности кальцита при совместном использовании жидкого стекла и сульфатов металлов.

Извлечение кальцита олеатом натрия (50 мг/л) составляет 99 %, предварительное кондиционирование с жидким стеклом (150 мг/л, что соответствует расходу 3 кг/т) снижает извлечение кальцита до 55–58 %. Как видно из рис. 2, наименьшее извлечение кальцита достигается при совместном использовании соли железа (II) и жидкого стекла (3(4) : 1). С ростом концентрации сульфатных солей металлов в смеси с жидким стеклом фло-

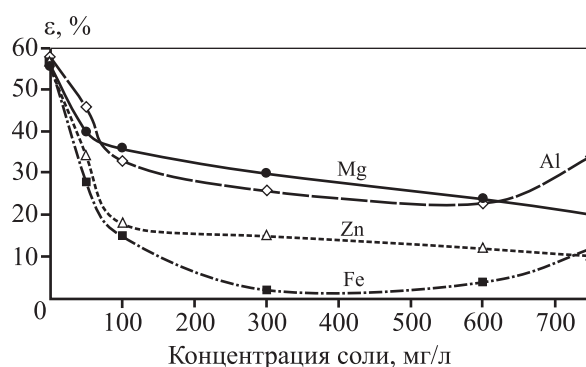


Рис. 2. Влияние вида композиции жидкого стекла с солями поливалентных металлов на флотоактивность кальцита при постоянной концентрации олеата натрия (50 мг/л)

тоактивность кальцита снижается, что, вероятно, связано в большей степени с непродуктивным расходом олеата за счет образования объемных соединений олеата металла.

В табл. 1 приведены данные о влиянии на показатели обогащения шеелитового концентрата дополнительной подачи к жидкому стеклу модификатора  $CaCl_2$  при использовании водопроводной (ВВ) и оборотной (ОВ) воды (содержание в руде  $WO_3$  — 0,67 %,  $CaCO_3$  — 18 %, карбонатный модуль — 21).

Отсутствие жидкого стекла в коллективном цикле флотации не позволяет выделить качественный концентрат (опыт 1, табл. 1). С повышением расхода олеата (250 + 50 г/т) в отсутствие жидкого стекла отмечен еще больший рост выхода чернового коллективного концентрата до 31,5 % с увеличением извлечения в него  $WO_3$  до 88,8 % и кальцита

Таблица 1

**Влияние жидкого стекла и смеси жидкого стекла с  $CaCl_2$  на показатели обогащения шеелитового концентрата на водопроводной (ВВ) и оборотной (ОВ) воде ( $Na_2CO_3$  — 2 кг/т, стандартный расход жидкого стекла — 0,35 кг/т,  $OINa$  — 100 + 50 г/т)**

Расход $Na_2SiO_3$ + $CaCl_2$ , кг/т	Тип воды	Черновой коллективный концентрат				Шеелитовый концентрат		Пропарка в среде $Na_2SiO_3$		
		$\gamma$ , %	$\beta$ , %		$\epsilon$ , %		$\beta$ , %	$\epsilon$ , %	$C_{ост}$ , %	Расход ( <i>q</i> ), кг/т
			$WO_3$	$CaCO_3$	$WO_3$	$CaCO_3$				
0	ВВ	24,21	2,40	25,88	86,25	42,10	31,37	75,88	3,91	13,0
0,35	ВВ	25,98	2,77	24,50	87,57	42,78	54,23	80,27	4,0	15,1
2	ВВ	19,63	2,92	24,60	85,25	32,33	59,00	75,64	4,7	12,7
2 + 2	ВВ	7,16	7,83	20,73	83,29	9,91	64,84	74,51	4,7	4,8
2	ОВ	13,81	3,53	20,70	73,58	21,46	63,24	72,65	4,8	7,6
2 + 2	ОВ	14,14	2,38	25,42	57,43	24,50	30,04	53,31	2,88	2,0

Примечание.  $\gamma$  — выход продукта;  $\beta$  — содержание компонента;  $\epsilon$  — извлечение компонента.



до 51,98 %; кондиционный шеелитовый концентрат не получен ( $\beta_{\text{WO}_3} = 29,67 \%$  при  $\epsilon_{\text{WO}_3} = 74,18 \%$ ) при более жестких условиях пропарки ( $C_{\text{ост}} = 4,5 \%$ ).

Эффект совместного применения жидкого стекла и хлорида кальция зависит от состава жидкой фазы. На водопроводной воде увеличение расхода жидкого стекла в основном цикле приводит к снижению выхода черного концентрата в 1,3 раза при падении извлечения шеелита в черновой концентрат на 2,3 % и в концентрат селекции на 4,6 %, но при устойчивом сохранении кондиционного качества концентрата. Совместное использование жидкого стекла и  $\text{CaCl}_2$  для повышения депрессирующего действия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  уменьшает выход черного концентрата в 3,6 раза при увеличении извлечения в отвальные хвосты  $\text{WO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  соответственно на 4,3 и 5,8 %. На оборотной воде добавка хлористого кальция к жидкому стеклу влечет некоторый рост выхода черного концентрата (с 13,8 до 14,1 %) при значительном снижении извлечения шеелита в концентрат селекции (с 72,7 до 53,3 %) и ухудшении качества концентрата.

В табл. 2 представлены результаты серии опытов на пробе бедной шеелитовой руды по влиянию подачи КМЦ в основную коллективную флотацию, в перечистку черного концентрата, а также в пропарку на показатели флотации основного шеелитового цикла и цикла селекции.

При высоком карбонатном модуле (232) пробы шеелитовой руды стандартный реагентный режим с жидким стеклом, реагентный режим с заменой жидкого стекла на КМЦ в основном цикле флотации сопровождаются ростом выхода черного концентрата при снижении его каче-

ства. Дополнительная подача КМЦ в пропарку не позволяет получить кондиционные концентраты в цикле селекции.

### Ультразвуковая обработка

Применение ультразвука при флотации окисленных минералов предполагает получение положительного эффекта за счет диспергирования шламистых частиц, повышения дисперсности мыл жирных кислот, кавитационного эффекта. В табл. 3 показаны результаты флотации с ультразвуковой обработкой (УЗО) жидкой фазы; показатели обогащения приведены от питания основной шеелитовой флотации (содержание  $\text{WO}_3$  — 0,78 %,  $\text{CaCO}_3$  — 8,8 %, продолжительность обработки — 5 мин).

Ультразвуковая обработка воды, используемой в процессе, привела к некоторой интенсификации флотоактивности кальцита — извлечение кальцита в питание пропарки для водопроводной воды возросло с 71,4 до 80,3 % (прирост 8,9 %), а для оборотной — с 69,4 до 71,3 % (прирост 1,9 %).

Флотационное поведение шеелита в этих условиях нестабильно. На водопроводной воде падение извлечения в питание пропарки произошло за счет снижения эффективности перечисточной операции. На «озвученной» оборотной воде прирост извлечения в питание пропарки составил 5,5 %, из них 45 % обусловлены сокращением распределения шеелита в отвальные хвосты основного цикла, а 55 % связаны с повышением эффективности флотации в перечистке. Конечные показатели обогащения на оборотной воде после УЗО соответствуют показателям стандартного опыта на водопро-

Таблица 2

#### Влияние КМЦ на показатели обогащения

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — до pH = 10,0÷10,5,  $\text{OINa} = 100 + 20$  г/т;  $\alpha_{\text{WO}_3} = 0,104 \%$ ;  $\alpha_{\text{CaCO}_3} = 30,0 \%$ )

Расход в основной флотации и в перечистке, г/т	Черновой коллективный концентрат				Шеелитовый концентрат		Пропарка		
	$\gamma, \%$	$\beta, \%$		$\epsilon, \%$		$\beta, \%$	$\epsilon, \%$	$C_{\text{ост}}^{\text{Na}_2\text{SiO}_3}, \%$	Расход КМЦ, г/т
		$\text{WO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{CaCO}_3$				
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 150 + 150	17,8	0,42	86,4	67,3	52,4	18,25	57,0	3	0
КМЦ 5 + 0	32,7	0,232	91,2	75,9	99,4	0,335	63,8	3	10
КМЦ 10 + 2	25,5	0,387	97,3	94,9	82,7	17,69	68,0	3	5
КМЦ 20 + 5	19,2	0,335	86,0	61,8	56,7	11,12	76,4	3	10

Таблица 3

## Показатели обогащения шеелита и кальцита из руды после ультразвуковой обработки

Продукт озвучивания	Шеелитовый концентрат основного цикла			Питание пропарки			Отвальные хвосты	
	$\gamma$ , %	$WO_3$		$\gamma$ , %	$WO_3/CaCO_3$		$WO_3$	
		$\beta$ , %	$\epsilon$ , %		$\beta$ , %	$\epsilon$ , %	$\beta$ , %	$\epsilon$ , %
Без УЗО								
ВВ	19,59	3,78	94,85	17,95	$\frac{4,05}{35,0}$	$\frac{93,17}{71,4}$	0,05	5,15
ОВ	27,61	2,62	92,70	16,03	$\frac{4,35}{38,1}$	$\frac{87,88}{69,4}$	0,08	7,30
УЗО								
ВВ	21,85	3,30	95,01	19,90	$\frac{3,63}{35,5}$	$\frac{92,61}{80,3}$	0,05	5,00
ОВ	22,35	3,28	95,16	15,45	$\frac{4,65}{40,6}$	$\frac{93,37}{71,3}$	0,048	4,84
Пульпа флотации (ВВ)	20,23	3,65	95,86	10,70	$\frac{5,32}{46,6}$	$\frac{73,85}{56,7}$	0,04	4,14
Олеат натрия (ВВ)	18,57	3,93	94,70	10,45	$\frac{5,85}{51,1}$	$\frac{79,58}{60,7}$	0,05	5,30

Таблица 4

## Результаты влияния УЗО на показатели пропарки

Наименование продуктов	Стандартный опыт			УЗО питания пропарки		
	$\gamma$ , %	$\beta_{WO_3}$ , %	$\epsilon_{WO_3}$ , %	$\gamma$ , %	$\beta_{WO_3}$ , %	$\epsilon_{WO_3}$ , %
Шеелитовый концентрат	0,67	54,70	50,99	$\frac{0,63}{0,65^*}$	$\frac{55,82}{54,7^*}$	$\frac{49,07}{49,37^*}$
Промпродукт	2,33	9,16	29,53	1,93	11,02	29,56
Хвосты доводки	36,95	0,21	10,59	31,51	0,28	12,24
Слив	2,79	0,65	2,51	2,95	0,62	2,53
Итого питание цикла селекции	<b>42,75</b>	<b>1,58</b>	<b>93,62</b>	<b>37,03</b>	<b>1,82</b>	<b>93,41</b>
Отвальные хвосты	51,48	0,058	4,14	56,00	0,055	4,27
Сульфидный концентрат	5,78	0,28	2,24	6,97	0,240	2,32
Руда	<b>100</b>	<b>0,722</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>0,721</b>	<b>100</b>
Условия пропарки: $C_{ост} = 4,1\%$ , $q_{Na_2SiO_3} = 28$ кг/т			Условия УЗО: $\tau = 5$ мин, $V = 100$ мл, $t = 48,8$ °С, $C_{ост} = 4,5\%$ , $q_{Na_2SiO_3} = 24$ кг/т			

\* Расчетные данные для качества стандартного опыта.

водной воде, — ультразвуковая обработка позволила исключить негативное влияние состава обогатительной воды.

Обработка олеата натрия и пульпы флотации основного цикла на водопроводной воде перед подачей реагентов если и обеспечила некоторый

прирост извлечения  $WO_3$  в концентрат основного цикла, то в перераспределении шеелит в существенной степени перераспределился в промпродукт. При этом степень концентрации в питании селекции возросла: по кальциту — с 4,0 до 5,8, по шеелиту — с 5,2 до 7,5.

Таблица 5  
**Влияние продолжительности УЗО  
 на температуру воды**

Время УЗО, мин	Температура, °С		
	V = 250 мл		V = 100 мл
	Водопроводная вода	Оборотная вода	Оборотная вода
0	22,0	20,1	20,1
2	26,4	23,3	32,3
4	33,0	23,6	44,2
6	38,1	26,2	47,2
10	44,8	33,5	68,6
15	56,7	52,2	75,5

УЗО в цикле селекции чернового концентрата активизировала флотируемость кальцита, возросли потери шеелита с хвостами селекции. В табл. 4 приведены результаты УЗО питания пропарки перед подачей жидкого стекла.

При сопоставимом качестве концентрата снижение извлечения шеелита в конечный концентрат на обработанном ультразвуком питании селекции составляет 1,6 %.

Акустические колебания приводят к разогреву раствора проб, поэтому было исследовано влияние продолжительности УЗ-обработки водопроводной и оборотной воды (табл. 5).

Температура и pH раствора при УЗО зависят от состава воды, продолжительности обработки и объема воды. Повышение температуры обуславливает рост кинетики химических реакций, протекающих как в жидкой фазе, так и на поверхности минералов, доля ионной формы олеата увеличивается, что и приводит к интенсификации флотации кальцита, для извлечения которого определяющей является концентрация ионной формы [1, 9, 11].

### Сочетание олеата и малополярных соединений

**Олеат и неонол АФ-6.** Тестовые исследования на карбонатно-шеелитовой руде (содержание  $WO_3$  — 0,55 %,  $CaCO_3$  — 20,5 %, карбонатный модуль — 30) по изучению влияния на качество концентрата комбинации олеата натрия и малополярного соединения неанола выполнены в широком диапазоне суммарного расхода собирателей (110—500 г/т) при разных соотношениях собирателей в комбинации и разных способах подачи реагентов в пульпу.

Точка подачи неанола в гетерогенную систему пульпы повлияла на скорость флотации кальцита. Первоочередная подача неанола при кондиционировании с реагентом 2 мин привела к росту удельной скорости флотации кальцита в черновой шеелитовой концентрат с  $0,013 \text{ мин}^{-1}$  (индивидуально олеат) до  $0,037 \text{ мин}^{-1}$ ; при совместной подаче олеата и неанола удельная скорость флотации кальцита составила  $0,016 \text{ мин}^{-1}$ . На смеси олеата и неанола более высокое качество конечного концентрата получено при жестких условиях пропарки: расход жидкого стекла в пропарку — 19,1 кг/т, его остаточная концентрация —  $5 \div 6 \%$ ,  $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60 \text{ мин}$ . При первоочередной подаче неанола (суммарный расход собирателей — 320 г/т, доля неанола — 28 %) получено качество концентрата 31,9 %, извлечение 83,5 %, индивидуально на олеате натрия (280 г/т) эти показатели составили соответственно 51,4 и 85,6 %, при снижении расхода олеата в комбинации на 70 г/т содержание  $WO_3$  в конечном концентрате было 48,5 % при извлечении 81,8 %.

При высоких остаточных концентрациях жидкого стекла в пропарке может наблюдаться обильное пенообразование в перемешивающих аппаратах селекции (пена объемная, устойчивая, с крупными мыльными пузырями), вследствие чего даже в жестких условиях пропарки качество концентрата снижается за счет активизации выноса тонкого кальцита. На смеси олеата и неанола изучено влияние снижения температуры пропарки (до  $75\text{--}77 \text{ }^\circ\text{C}$ ), уменьшения расхода жидкого стекла (до  $5\text{--}8 \text{ кг/т}$ ) и его остаточной концентрации (до  $2,8\text{--}4,0 \%$ ) на качество концентрата и потери шеелита. В этих условиях при расходе собирателя олеата натрия 250 г/т получены качество шеелитового концентрата селекции 38 % и извлечение 84,4 %, а на смеси олеата и неанола при соотношении 1 : 1 — соответственно 36,7 и 76,2 %; таким образом, при более мягких условиях процесса пропарки потери шеелита возросли, кондиционные шеелитовые концентраты не получены как с одним олеатом, так и при совместном использовании олеата и неанола. Кондиционные концентраты выделены при увеличении расхода жидкого стекла в основную флотацию до 1500 г/т, но извлечение шеелита составило 78—70 %.

**Олеат и жирные изоспирты.** Возможность повышения показателей флотации бедной шеелитовой руды с высоким карбонатным модулем, равным 97, получена при использовании сочетания олеата

Таблица 6

**Влияние жирных изоспиртов (ИС) на показатели обогащения**  
( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – до pH = 10,0–10,5;  $\text{OINa}$  – 100 + 20 г/т;  $\alpha_{\text{WO}_3}$  = 0,12 %,  $\alpha_{\text{CaCO}_3}$  = 14,50 %)

Расход в основной флотации, г/т		Черновой коллективный концентрат				Шеелитовый концентрат			Пропарка $\text{Na}_2\text{SiO}_3$		τ, мин	
		γ, %	β, %		ε, %		γ, %	β, %	ε, %	$C_{\text{ост}}$ , %		t, °C
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	ИС		$\text{WO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{CaCO}_3$					$\text{WO}_3$	
400	0	15,05	0,65	56,3	81,0	58,4	1,66	26,56	67,8	3,5	87–89	60
300	50	19,32	0,57	50,8	91,8	67,9	1,51	27,6	73,3	3,0	73–75	30
200	50	22,31	0,5	47,6	93,0	73,7	0,81	42,85	69,8	2,5	73–75	30
100	50	24,4	0,46	46,2	93,5	78,0	1,34	29,69	86,45	3,0	73–75	30

и жирных изоспиртов (табл. 6). Наилучшее соотношение между олеатом и изоспиртом 2 : 1 (мас.) установлено ранее [19]. Опыты выполнены в открытом цикле на водопроводной воде (см. рис. 1).

Как видно из табл. 6, добавка изоспиртов в основную флотацию повышает извлечение кальциевых минералов при снижении содержаний кальцита (в 1,2 раза) и шеелита (в 1,4 раза). Качество шеелитового концентрата в цикле доводки зависит от концентрации жидкого стекла и температуры пропарки. Более качественные концентраты получены при мягких условиях пропарки (более низкая температура и меньшая продолжительность). Жирные изоспирты (товарной марки «Эксол-Б») были внедрены на Тырнаузской обогатительной фабрике для переработки бедных шеелитовых руд, характерной особенностью вещественного состава которых является высокий карбонатный модуль, что позволило повысить технологические показатели шеелитового цикла [19].

Ранее нашими исследованиями были установлены различия в механизме действия жирных изоспиртов и неолола с поверхностью кальцита [9, 10], что обеспечивает эффективность действия жирных изоспиртов по сравнению с оксиэтилированными фенолсодержащими соединениями.

## Выводы

1. Повышение показателей флотации бедных тонковкрапленных шеелитовых руд с высоким карбонатным модулем за счет совершенствования реагентного режима остается наиболее перспективным направлением.

2. Ультразвуковая обработка разных продуктов флотации приводит к снижению извлечения три-

оксида вольфрама в готовый концентрат при некоторой активизации флотации кальцита.

3. Увеличение расхода жидкого стекла в основном цикле до 1,2–2,0 кг/т позволяет выделить кондиционный концентрат из руд с высоким карбонатным модулем с повышением дополнительных потерь шеелита с отвальными хвостами. Добавка хлористого кальция к жидкому стеклу в условиях водооборота приводит к 20 %-ному падению извлечения шеелита при отсутствии кондиционного концентрата.

4. Применение жирных изоспиртов в комбинации с олеатом обеспечивает получение концентратов с более высоким качеством в мягких условиях пропарки.

*Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00241.*

*Авторы выражают благодарность коллективу исследовательской лаборатории обогатительной фабрики Приморского ГОКа (пос. Восток, Приморский кр.) за содействие при выполнении технологических исследований.*

## Литература/References

1. Барский Л.А., Кононов О.В., Ратмирова Л.И. Селективная флотация кальцийсодержащих минералов. М.: Недра, 1979.  
*Barsky L.A., Kononov O.V., Ratmirova L.I. Selective flotation of calcium-bearing minerals. Moscow: Nedra, 1979 (In Russ.).*
2. Полькин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных металлов. М.: Недра, 1983.  
*Polkin S.I., Adamov E.V. Mineral processing of non-ferrous metals. Moscow: Nedra, 1983 (In Russ.).*
3. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогаще-

- ния полезных ископаемых. Т. 1. М.: Руда и металлы, 2007.
- Bocharov V.A., Ignatkina V.A. Mineral processing technology. Vol. 1. Moscow: Ruda i metally, 2007 (In Russ.).
4. Шепета Е.Д., Саматова Л.А., Воронова О.В. Перспективные направления развития технологий обогащения вольфрамсодержащих руд и техногенных образований. *Горн. журн.* 2018. No. 10. С. 67—71. Shepeta E.D., Samatova L.A., Voronova O.V. Prospective trends in the development of mineral processing technologies for tungsten-containing ores and technogenic formations. *Gornyi zhurnal.* 2018. No. 10. P. 67—71 (In Russ.).
  5. Bo F., Xianping L., Jingjing W., Pengcheng W. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 80. P. 45—49.
  6. Shi Q., Feng Q., Zhang G., Deng H. A novel method to improve depressants actions on calcite flotation. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 55. P. 186—189.
  7. Kupka N., Rudolph M. Froth flotation of scheelite. A review. *Int. J. Mining Sci. Technol.* 2018. Vol. 28. Iss. 3. P. 373—384. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.12.001>.
  8. Рязанцева М.В., Бунин И.Ж., Копорулина Е.В. Использование импульсных энергетических воздействий для модифицирования структурно-функционального состояния поверхности и технологических свойств кальцийсодержащих минералов. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых.* 2016. No. 6. С. 134—141. Ryzantseva M.V., Bunin I.Zh., Koporulina E.V. Impulse energy inputs to modify subsurface structure and functions and process properties of calcium-bearing minerals. *J. Miner. Sci.* 2016. Vol. 52. No. 6. P. 1168—1175. <https://doi.org/10.1134/S106273911606170X>.
  9. Игнаткина В.А., Усиченко С.Д., Милович Ф.О. Влияние неионогенных оксигидрильных соединений и их смесей с олеатом на флотоактивности кальцита. *Горн. инф.-анал. бюл.* 2018. No. 5. С. 169—179. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-10-0-169-179. Ignatkina V.A., Usichenko S.D., Milovich F.O. Effect of nonionic oxyhydril compounds and their mixtures with oleate on flotation activity of calcite. *Mining Inform. Anal. Bull.* 2018. Vol. 5. P. 169—179. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-10-0-169-179 (In Russ.).
  10. Шепета Е.Д., Игнаткина В.А., Саматова Л.А. Повышение контрастности свойств кальцийсодержащих минералов при флотации шеелит-карбонатных руд. *Обогащение руд.* 2017. No. 3. С. 41—49. DOI: 10.17580/or.2017.03.07. Shepeta E.D., Ignatkina V.A., Samatova L.A. Calcium minerals properties contrast increase in scheelite-carbonate ores flotation. *Obogashchenie rud.* 2017. No. 3. P. 41—49. DOI: 10.17580/or.2017.03.07 (In Russ.).
  11. Liu Ch., Feng Q., Zhang G., Chen W., Chen Y. Effect of depressants in the selective flotation of scheelite and calcite using oxidized paraffin soap as collector. *Int. J. Miner. Process.* 2016. Vol. 157. P. 210—215.
  12. Mohamed A.M. Abdall, Huiqing Peng, Hussein A. Younus, Di Wu, Leena Abusin, Hui Shao. Effect of synthesized mustard soap on the scheelite surface during flotation. *Colloids Surf. A.* 2018. Vol. 548. P. 108—116. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.055>.
  13. Ignatkina V.A., Shepeta E.D., Samatova L.A., Milovich F.O. Flotation of a sheelite-carbonate ore with wide range of carbonate module. In: *Proc. 29th Intern. Mineral Processing Congress IMPC 2018* (Moscow, 17—21 Sept. 2018). Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2019. P. 1014—1025.
  14. Foucaud Y., Filippova I.V., Filippov L.O. Investigation of the depressants involved in the selective flotation of scheelite from apatite, fluorite, and calcium silicates: Focus on the sodium silicate/sodium carbonate system. *Powder Technol.* 2019. Vol. 352. P. 501—512. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.04.071.
  15. Deng L., Zhao G., Zhong H., Wang S., Liu G. Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 33. P. 131—141. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.09.027.
  16. Gao Z., Bai D., Sun W., Cao X., Hu Y. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 72. P. 23—26. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.12.025.
  17. Filippov L.O., Filippova I.V., Lafhaj Z., Fornasiero D. The role of a fatty alcohol in improving calcium minerals flotation with oleate. *Colloids Surf. A.* 2019. Vol. 560. P. 410—417. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.022.
  18. Hanumantha Rao K., Forssberg K.S.E. Mixed collector systems in flotation. *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. Iss. 1—4. P. 67—79.
  19. Filippov L.O., Shokhin V.N., Yenbaeva L.I., Ignatkina V.A. Improvement of engineering data for flotation of scheelite using combination of sodium oleate and Exol-B. *Tsvetnye Metall.* 1993. No. 1. P. 60—64.
  20. Gao Y., Gao Z., Sun W., Yin Z., Wang J., Hu Y. Adsorption of a novel reagent scheme on scheelite and calcite causing an effective flotation separation. *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 512. P. 39—46. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.10.045.
  21. Filippov L.O., Foucaud Y., Filippova I.V., Badawi M. New reagent formulations for selective flotation of scheelite from a skarn ore with complex calcium minerals gangue.

- Miner. Eng.* 2018. Vol. 123. P. 85–94. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.05.001.
22. *Atademir M.R., Kitchener J.A., Shergold H.L.* The surface chemistry and flotation of scheelite. II. Flotation «collectors». *Int. J. Miner. Process.* 1981. Vol. 8. Iss. 1. P. 9–16. DOI: 10.1016/0301-7516(81)90003-X.
  23. *Chun B.J., Lee S.G., Choi J.I., Jang S.S.* Adsorption of carboxylate on calcium carbonate (1014) surface: Molecular simulation approach. *Colloids Surf. A.* 2015. Vol. 474. P. 9–17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.03.003.
  24. *Cooper T.G., De Leeuw N.H.* A computer modeling study of the competitive adsorption of water and organic surfactants at surfaces of the mineral scheelite. *Langmuir.* 2004. Vol. 20. Iss. 10. P. 3984–3994. DOI: 10.1021/la049796w.
  25. *Deng L., Zhao G., Zhong H., Wang S., Liu G.* Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 33. P. 131–141. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.09.027.
  26. *Gao Z.-Y., Sun W., Hu Y.-H., Liu X.-W.* Surface energies and appearances of commonly exposed surfaces of scheelite crystal. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China (Engl. Ed.).* 2013. Vol. 23. Iss. 7. P. 2147–2152. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62710-7.
  27. *Gao Z., Sun W., Hu Y.* New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 79. No. 4664. P. 54–61. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.05.011.
  28. *Marinakis K.I., Kelsall G.H.* The surface chemical properties of scheelite (CaWO<sub>4</sub>). II. Collector adsorption and recovery of fine scheelite particles at the iso-octane/water interface. *Colloids Surf.* 1987. Vol. 26. P. 243–255. DOI: 10.1016/0166-6622(87)80119-1.

## КИНЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ЭЛЕКТРОЛИЗУ РАСПЛАВОВ

© 2019 г. Н.В. Немчинова, А.А. Яковлева

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)

Статья поступила в редакцию 20.04.19 г., доработана 28.05.19 г., подписана в печать 30.05.19 г.

В металлургии цветных металлов особое место занимают электролитические производства, относящиеся к наиболее энергоемким и экологически небезопасным технологиям. Так, например, получение алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов сопровождается выбросами в атмосферу фтор-, серосодержащих веществ и углеводородов, производство магния – хлора и хлорорганических соединений. К настоящему времени актуальными следует считать любые предложения в области производства таких металлов, как алюминий и магний, направленные на улучшение экологической ситуации вблизи расположения металлургических предприятий. Несмотря на то, что совершенствование существующих технологий получения алюминия и магния имеет благоприятные тенденции развития и реальные возможности внедрения на действующих предприятиях, возникают идеи и предложения по созданию новых технологий на основе научных достижений в области электролитического производства легких металлов. В качестве объектов исследования применяли магний и алюминий. Рассмотрено взаимодействие металлов с водными растворами их солей – хлоридами и сульфатами  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ . Показано, что такие взаимодействия всегда протекают в диффузионной области, что открывает возможности использования различных конструктивных решений при выборе аппаратного оформления процесса. На основе экспериментальных данных найдены порядок реакции по растворителю, константы скорости и энергии активации. Полученные результаты доказывают предпочтительность применения хлоридных сред, обеспечивающих протекание процесса на основе базовых электродных реакций и исключающих возникновение побочных взаимодействий. Показано, что хлоридные растворы могут служить рабочими электролитами и быть носителями ионов восстанавливаемого металла. При этом насыщение электролита является гарантией невозможности обратимого процесса – вторичного растворения металла, что приводит к снижению основных показателей процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов.

**Ключевые слова:** электролиз, водные электролиты, жидкометаллический катод, алюминий, магний, растворение, химическая кинетика, константа скорости реакции, энергия активации.

**Немчинова Н.В.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

**Яковлева А.А.** – докт. техн. наук, профессор кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной ИРНИТУ. E-mail: ayakovistu@mail.ru.

**Для цитирования:** Немчинова Н.В., Яковлева А.А. Кинетическая оценка возможности восстановления алюминия и магния из водных растворов их солей как альтернатива электролизу расплавов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 14–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-14-22.

*Nemchinova N.V., Yakovleva A.A.*

### **Kinetic evaluation of the possibility of aluminum and magnesium recovery from aqueous solutions of their salts as an alternative to electrolysis of melts**

In the non-ferrous metal industry a unique position is given to electrolytic production as being one of the most energy-consuming and environmentally dangerous technologies. Thus, for example, obtaining aluminum by cryolite-alumina melt electrolysis is accompanied by the atmospheric emissions of fluorine-, sulphur-containing substances and hydrocarbons, and magnesium production – by the emission of chlorine and organochlorine compounds. By present time those suggestions in terms of aluminum and magnesium production are considered relevant that are aimed at improving the environmental situation in the vicinity of metallurgical plants. Despite the fact that existing aluminum and magnesium production technologies are under favorable conditions for development and can be really adopted at existing plants, there are ideas and suggestions appearing to create new technologies based on scientific advances in electrolytic light metal production. The authors used magnesium and aluminum as research objects. They considered interaction between metals and aqueous solutions of their salts –  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$  chlorides and sulfates. It is shown that such interactions always take place in a diffuse area that provide for using various design solutions when selecting the process

instrumentation. Experimental data were used to determine the reaction order with respect to the solvent, speed and activation energy constants. The results prove the assumption that it is preferable to use chloride media facilitating the process course based on primary electrode reactions and excluding any auxiliary interactions. It is demonstrated that chloride solutions can serve as operating electrolytes and can carry the recovered metal ions. At the same time electrolytic saturation guarantees the impossibility of a reversible process – secondary metal melt which leads to reducing the main indicators of cryolite-alumina melt electrolysis.

**Keywords:** electrolysis, aqueous electrolytes, liquid metal cathode, aluminum, magnesium, dissolution, chemical kinetics, reaction rate constant, activation energy.

**Nemchinova N.V.** – Dr. Sc. (Tech.), prof., head of the Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (IrNRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

**Yakovleva A.A.** – Dr. Sc. (Tech.), prof., Department of chemistry and food technology n.a. prof. V.V. Tuturina, IrNRTU. E-mail: ayakovistu@mail.ru.

**Citation:** *Nemchinova N.V., Yakovleva A.A.* Kinetic evaluation of the possibility of aluminum and magnesium recovery from aqueous solutions of their salts as an alternative to electrolysis of melts. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 14–22 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-14-22.

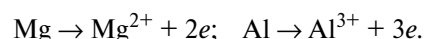
## Введение

Российская промышленность занимает лидирующие позиции в мире по производству цветных металлов [1]. Объединенная компания РУСАЛ, являясь крупнейшим производителем первичного алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов, и ученые различных научно-образовательных организаций проводят исследования по совершенствованию технологических процессов, повышению эффективности [2–4] и улучшению экологических показателей производства [5–9]. Получение магния также осуществляется электролитическим способом — электролизом хлормagneзиевых расплавов [10], крупнейшие российские предприятия расположены в Пермском крае.

Однако данные электролитические производства относятся к наиболее энергоемким и, в то же время, экологически проблемным технологиям. Так, получение алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов сопровождается выбросами в атмосферу фтор-, серосодержащих веществ и углеводородов [11–13], производство магния — хлора и хлорорганических соединений [14, 15]. Поэтому к настоящему времени предложения, направленные на улучшение экологической ситуации в области производства таких легких металлов, как алюминий и магний, следует считать актуальными. При этом повышение эффективности процесса и современные условия его осуществления оказываются напрямую связанными.

Судя по равновесным диаграммам Пурбэ, алюминий и магний могут существовать в достаточно широких диапазонах значений pH и электродных потенциалов [16]. Однако реализовать эти условия практически невозможно в связи с тем, что восста-

новление водорода приводит к изменению состава электролита и сдвигу реакций в область растворения:



Осуществление обратимых реакций связано с преодолением термодинамического запрета их протекания. Термодинамически невозможная реакция будет осуществляться за счет выбора особых физико-химических условий и аппаратурного оформления технологического режима таким образом, что процесс становится устойчивым, доступным и контролируемым [17]. Общеизвестный пример такого подхода — электролитическое разложение хлористого натрия в водных средах [18]. Невозможное в водных средах в стандартных условиях восстановление натрия является основой многотоннажных производств за счет подбора кинетических условий и режимов проведения процесса.

Возможности повышения эффективности и экологической чистоты при получении цветных металлов, на наш взгляд, могут быть связаны с кардинальными предложениями и обновлениями самой идеологии процессов восстановления металлов. Применение процесса электролиза водных сред, невозможное еще несколько десятилетий назад, становится реальным за счет мембранного разделения электродного пространства и устранения взаимодействия продуктов благодаря использованию в качестве электродов материалов, обеспечивающих протекание процесса разряда без химической активационной поляризации, за счет гидродинамической организации реакцион-



ных потоков [19]. Успехи в области материаловедения и нанотехнологий обусловлены разработкой и созданием материалов, пригодных для использования в качестве полупроницаемых мембран [20] при электролизе в водных средах, что делает обнадуживающими предложения, казавшиеся ранее нереальными для осуществления.

Восстановление алюминия или магния на проточном жидкометаллическом катоде, например, галлиевом, оказывается вполне реализуемым процессом [21]. Несмотря на отсутствие рудной базы, галлий в настоящее время относят к «технологичным» металлам, важным для активно развивающихся наукоемких отраслей промышленности во всем мире [22], а наличие металла в различных видах природного и техногенного сырья определяет выбор технологии его извлечения [23].

Цель данной работы — обобщение результатов кинетических исследований взаимодействия алюминия и магния с водными растворами электролитов, определение макрокинетических параметров процесса и обоснование выбора электролита для восстановления металлов на жидкометаллическом катоде (на основе кинетического анализа).

## Методика исследований

Обычно для изучения кинетики растворения твердых тел применяют методы, предполагающие различное сочетание взаимодействия среды и образца: при подвижном или неподвижном образце среда может быть подвижной или неподвижной. Кинетические исследования взаимодействия металлов с водными растворами электролитов целесообразно проводить в условиях, аналогичных тем, которые будут созданы в производственных аппаратах. Эти процессы надо изучать с использованием твердой фазы в таком физическом и энергетическом состояниях, в которых это технологически и экономически целесообразно для производства, поэтому нами выбран прием, когда и исследуемая среда, и образец подвижны.

В качестве объектов исследования применяли следующие металлы:

- магний в виде порошка марки МПФ-3;
- алюминий в виде корольков и гранул марки ЧДА или кусочков катанки марки А7Е (с содержанием алюминия 99,7 %).

Растворителями служили водные растворы серной ( $H_2SO_4$ ) и соляной (HCl) кислот и их солей:  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ .

При приготовлении растворов использовали стандарт-титры и препараты солей квалификации ЧДА. Кристаллогидраты предварительно подвергали сушке до воздушно-сухого состояния и хранили в эксикаторе. Для подавления гидролиза растворы солей готовили на основе растворов кислот. Рассмотрены диапазоны концентраций солевых систем вплоть до насыщенных растворов, которые длительное время выдерживали над солевым осадком при температуре опыта. Такая концентрация интересна с методической точки зрения, так как в насыщенных растворах устанавливается динамическое равновесие между металлической и ионной формами металла, не искажающее картину окислительно-восстановительного взаимодействия. Экспериментально было показано, что в растворах небольших концентраций растворение металлов идет активно, а в близких к насыщенным — снижается.

Количественная характеристика растворения металлов определена по относительному изменению массы образца:

$$\alpha = (m_0 - m)/m_0, \quad (1)$$

где  $m_0$  — начальная масса;  $m$  — масса после опыта.

Кроме того, растворение магния дополнительно контролировали титрованием растворов по методу комплексонометрии [24].

Сухой, предварительно взвешенный образец металла помещали в стаканчик (объемом 100 мл) с исследуемым раствором и устанавливали его на магнитную мешалку. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными. По окончании экспериментов образец вынимали из раствора, ополаскивали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. Для всех серий исследований проводили параллельные опыты, используя методы статистической обработки результатов и редактор «Microsoft Excel» [25]. Воспроизводимость опытов была достаточно высокой, поэтому для набора данных, необходимых для статистической обработки, вели наблюдение за растворением небольшого количества образцов (10–12 шт.). При температурах выше комнатной стаканчики с растворами помещали в водяную баню с внешним контуром нагрева от термостата УТУ-4. В наших экспериментах рассмотрен диапазон температур от  $288 \pm 2$  до  $359 \pm 2$  К.

На основе экспериментальных данных определялись параметры процесса: порядок реакции по растворителю ( $n$ ), константы скорости ( $k$ ) и энер-

гии активации ( $E$ ). Данные по содержанию Mg в растворе использовали для получения сведений о позициях традиционных представлений о кинетике взаимодействия [17].

С учетом характера поверхностного взаимодействия для скорости реакции использовали уравнение

$$W = d\alpha/d\tau = kf(\alpha), \quad (2)$$

где  $\alpha$  — степень растворения металла;  $\tau$  — продолжительность;  $k$  — константа скорости.

Параметр  $f(\alpha)$  зависит от механизма химической реакции и таких процессов, как растворение; в общем случае его можно представить как  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ . Тогда кинетическое уравнение принимает вид

$$d\alpha/d\tau = k(1 - \alpha)^n. \quad (3)$$

В уравнении (3) на основании уравнения Аррениуса константа скорости процесса зависит от температуры согласно уравнению  $k = k_0 \exp[E/(RT)]$ .

С учетом температурной зависимости кинетическое уравнение имеет итоговый вид

$$d\alpha/d\tau = k_0 \exp[E/(RT)] \cdot (1 - \alpha)^n. \quad (4)$$

Для определения  $E$  могут быть использованы разные методы; нами были проведены серии экспериментов с повышением температуры на 10 °C, 20 °C и т.д.

В последнем соотношении требуется подбор значений  $n$ , для обработки данных проведенных экспериментов использовали  $n = 0 \div 3$  с шагом 0,5. В случае правильного значения  $n$  построение в координатах « $\ln B/(1 - \alpha)^n = f(1/T)$ » должно укладываться на прямую, тангенс угла наклона которой пропорционален энергии активации  $E$ .

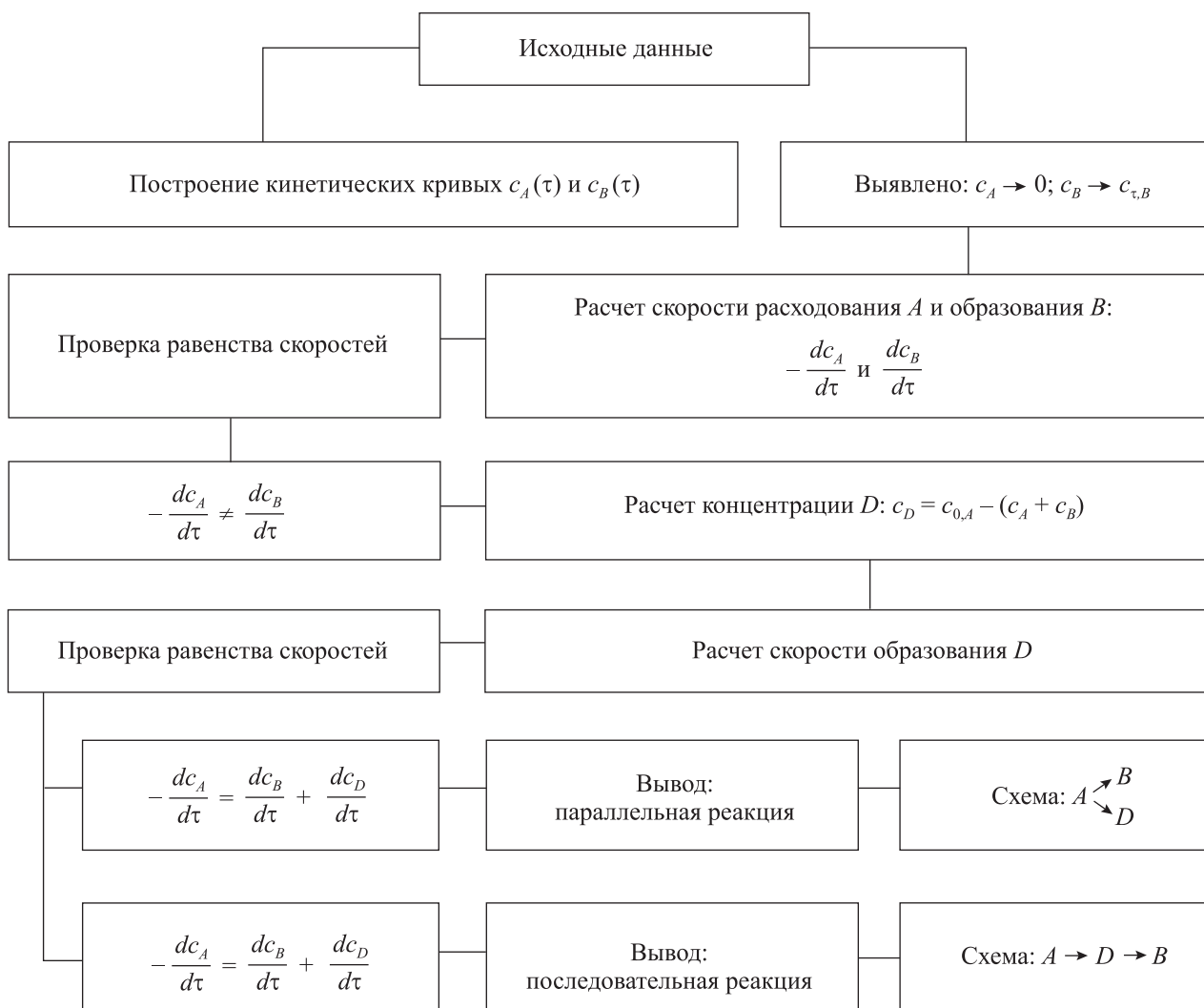


Рис. 1. Фрагмент блок-схемы для кинетических исследований взаимодействия металла с растворами

Коэффициент  $B$  представляет элементы преобразования при логарифмировании дифференциальной формы кинетического уравнения, не влияющие на определение  $E$ .

Для всех рассмотренных случаев наиболее удачной оказывается аппроксимация зависимости, если показатель  $n$  равен единице. Стандартное отклонение при определении  $E$  составило  $\pm 1,1$  кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют о том, что во всех рассмотренных случаях речь идет о процессах, контролируемых диффузией. При известной сложности механизма гетерогенной реакции для скорости можно использовать кинетическое уравнение первого порядка:

$$W = \beta c_0 \text{ или } W = \beta(c_n - c_0), \quad (5)$$

где  $c_n$  — насыщенная концентрация раствора (поверхностная концентрация);  $c_0$  — концентрация в объеме раствора;  $\beta$  — коэффициент массообмена (связанный с коэффициентом диффузии  $D$  и толщиной пограничного слоя  $\delta$  соотношением  $\beta = D/\delta$ ). Однако неопределенность толщины пограничного слоя  $\delta$  вызывает необходимость постановки эксперимента более сложного уровня. Поэтому почти единственным путем выбора кинетического уравнения является специальный анализ модели, заложенной в это кинетическое уравнение, и выяснение ее применимости к изучаемым реакциям.

Использование универсальной блок-схемы [26] упрощает анализ кинетических исследований и позволяет последовательно по цепочке определить, что взаимодействия металлов с растворами относятся к типу необратимых последовательных реакций. Проводимый анализ при этом основан на рассмотрении концентраций участников реакции и скоростей взаимодействия, не постоянных во времени (см. рис. 1).

С позиций классической кинетики при этом предполагается появление как минимум одного промежуточного продукта. Очевидно, что речь идет все о том же пограничном слое, толщина  $\delta$  которого и является неопределенной. Универсальность блок-схемы оказывается подтвержденной, а для дальнейшего анализа интересным будет уравнение Коттреля [27, 28]:

$$W = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\tau}} c_0, \quad (6)$$

которое дает линейную зависимость в координатах « $W-\tau^{-1/2}$ ».

Для определения скорости необходимо также рассчитать значение  $D$  по формуле:

$$D = \frac{RT}{6\pi r \mu N_A}, \quad (7)$$

где  $r$  — размер ионов магния и алюминия [29];  $\mu$  — динамическая вязкость.

## Результаты и их обсуждение

Данные комплексонометрического титрования оказываются удобными для традиционного кинетического анализа с построением семейств кривых [30]. Обобщенные результаты показывают, что растворы кислот способствуют активному растворению магния из металлической фазы. На рис. 2 это подтверждают зависимости 1 и 3 (при достоверности линейной аппроксимации  $R^2 \rightarrow 1$ ). Активнее процесс происходит в хлорсодержащем растворителе (как кислот, так и солевом).

Следует обратить внимание на тот факт, что в солевых растворителях с повышением их концентрации растворение металла стабилизируется и в итоге оказывается достаточно небольшим (см. рис. 2).

На рис. 3 приведены данные по скоростям растворения алюминия и магния, рассчитанные на единицу поверхности по уравнению Коттреля, в различных растворителях.

Очевидно, что промежуточными продуктами (или смесью продуктов) оказываются окисленные формы металла, которые слоями располагаются на его поверхности. Учесть толщину этого слоя  $\delta$  в условиях эксперимента не представляется возможным, однако расчет коэффициентов Пиллин-

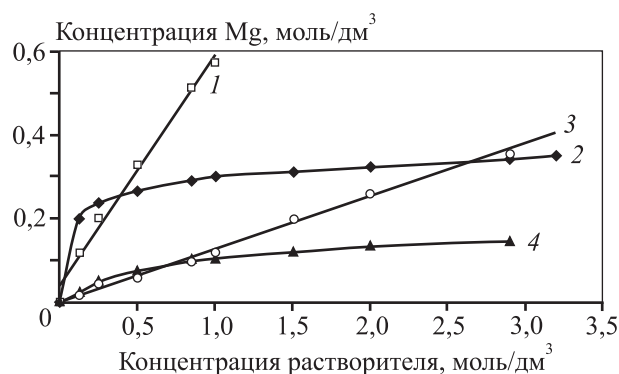


Рис. 2. Содержание магния в растворах HCl (1), MgCl<sub>2</sub> (2), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3), MgSO<sub>4</sub> (4) при продолжительности эксперимента 1 ч

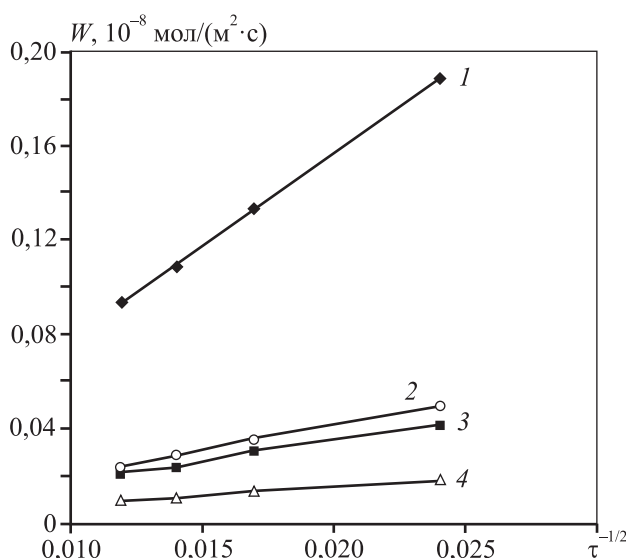


Рис. 3. Потери металла с единицы поверхности в системах Mg–MgCl<sub>2</sub> (1), Al–AlCl<sub>3</sub> (2), Mg–MgSO<sub>4</sub> (3), Al–Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (4)

га–Бедвордса показывает, например, что поверхностная пленка магния имеет рыхлую структуру, не затрудняющую доставку растворителя в зону реакции.

Процесс растворения металла имеет сложный многостадийный характер, потому что его поверхность покрыта оксидной пленкой, предохраняющей от дальнейшего окисления и коррозии. Фазовый и химический состав таких пассивирующих пленок неоднороден и включает различные продукты окисления металла. В настоящее время строение оксидных пленок на многих металлах остается, к сожалению, не до конца решенной металлографической задачей. Например, в обычных условиях на поверхности алюминия образуется двухслойная пленка [31], причем на поверхности металла располагается смесь трех- и одноводного оксида (байерита и бемита) с близкими по строению кристаллическими решетками. Промежуточный слой толщиной 10–12 нм, непосредственно примыкающий к металлу, в основном содержит аморфный гидратированный оксид Al(OH)<sub>3</sub>. В целом общая толщина слоя зависит от характера среды, длительности выдержки и других факторов. Растворение металлов в водных растворах, очевидно, определяется соотношением энергетических затрат двух процессов — разрушения кристаллической решетки металла и перехода ионов в раствор с одновременной сольватацией ионов молекулами растворителя. Диффузия через оксидно-

#### Энергия активации (кДж/моль) при растворении алюминия и магния в серно- и солянокислых растворах

Растворитель	Алюминий	Магний
Серная кислота	16,92	9,32
Сульфат металла	15,98	7,26
Соляная кислота	16,22	9,61
Хлорид металла	23,98	11,23

гидроксидный слой накладывает отпечаток на процесс растворения.

В таблице представлены экспериментально определенные величины энергий активации растворения в одномолярных растворах.

Кажущиеся (или экспериментально определенные) величины энергий активации близки и находятся в диапазоне от 5 до 25 кДж/моль, подтверждая, что коэффициенты массообмена при растворении невелики, и процесс протекает в диффузионной области.

При изучении закономерностей растворения установлено, что в любых средах процесс активен на начальном участке (в области малых концентраций) с последующей стабилизацией при насыщении растворителя.

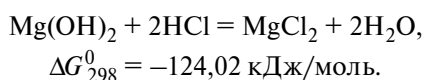
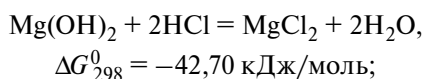
Решение кинетических задач находится в тесной связи с вопросами о качественном и количественном составе электролита, используемого для электролитического восстановления.

В существующих гидрометаллургических схемах рабочими средами часто оказываются хлориды и сульфаты металлов из-за их хорошей растворимости в воде [17, 32].

С технологической точки зрения использование хорошо растворимых солей алюминия и магния при их восстановлении из водных растворов оказывается обнадеживающим фактом для ведения процесса в условиях проточного жидкометаллического электрода. Получение таких растворов возможно на предшествующих стадиях выщелачивания металлов из обогащенных руд с помощью кислот. Очевидно, что при этом соляная кислота оказывается в предпочтительном положении, поскольку обеспечивает однозначность электродных реакций (при отсутствии примесей в электролите) и не способствует протеканию побочных реакций в кислородсодержащей среде.

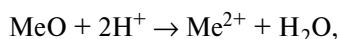
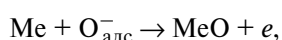
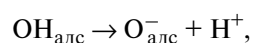
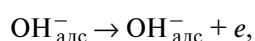
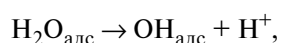
Исходя из положений равновесной термодинамики, взаимодействия магния и его оксида с во-

дой, имея отрицательные значения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ), приводят к образованию труднорастворимого гидроксида (произведение растворимости  $Mg(OH)_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$ ), который взаимодействует с кислотами:



В суммарном механизме процессов растворения металлов большое значение имеет адсорбция на поверхности. Различная энергия разных кристаллографических граней поверхности металлов способствует ее самопроизвольному протеканию. Наиболее важна при этом адсорбция кислорода, который, адсорбируясь на неровностях поверхности, стабилизирует и пассивирует ее. Неровности поверхности, по сути, связаны с природой металла, его физическими и химическими свойствами.

Кинетический анализ предполагает образование поверхностного активированного комплекса, находящегося вне равновесного положения иона в металлической решетке, по цепи следующих реакций:



где  $Me$  — поверхностный атом решетки металла (в данном случае двухатомного) [33].

Из литературных данных известна роль ионов-окислителей, которые участвуют в катодном процессе, идущем на поверхности металла совместно с анодным. Катодный процесс с электрохимической точки зрения вызывает смещение стандартного потенциала металла в положительную сторону. Представленные выше реакции про-

текают со связыванием ионов гидроксила в молекулу воды прочнее, чем в гидроксиде магния, что приводит к растворению металла в целом. К сожалению, число публикаций по проблемам специфических свойств ионов-окислителей и их участия в процессе ионизации металлов невелико.

Применение хлорсодержащих электролитов может быть обосновано еще и тем аргументом, что в промышленности хлоридные технологии использовались или используются, а это значит, что внедрение новых идей и схем будет опираться на накопленный теоретический и практический опыт применения таких сред [34].

## Заключение

Несмотря на то, что развитие и совершенствование существующих технологий получения алюминия и магния имеют благоприятные тенденции, возникают идеи, решения и попытки создания технологий на основе новейших научных достижений. Использование жидкометаллического катода позволяет вести электролиз из водных сред, что на порядки сокращает материальные расходы и делает более доступным решение экологических проблем металлургических производств. Однако внедрение новых предложений зачастую связано с неизвестными до настоящего времени вопросами, в частности с природой взаимодействия металлов с водными растворами.

В работе рассмотрено взаимодействие алюминия и магния с водными растворами их солей — хлоридами и сульфатами. Показано, что такие взаимодействия всегда протекают в диффузионной области, и это открывает возможности использования различных конструктивных решений в аппаратурном оформлении металлургического процесса.

Приведены аргументированные доказательства предпочтительности хлоридных сред, обеспечивающих определенность базовых электродных реакций и исключающих протекание побочных взаимодействий. Показано, что хлоридные растворы могут служить рабочими электролитами и быть носителями ионов восстанавливаемого металла. При этом насыщение электролита является гарантией невозможности обратимого процесса — вторичного растворения металла.

*Исследования выполнялись по НИР № 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.*

## Литература/References

1. Сизяков В.М., Власов А.А., Бажин В.Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России. *Цвет. металлы*. 2016. No. 1. С. 32—37.  
*Sizyakov V.M., Vlasov A.A., Bazhin V.Yu.* Strategy tasks of the Russian metallurgical complex. *Tsvetnye metally*. 2016. No. 1. P. 32—37 (In Russ.).
2. Mann V., Buzunov V., Pitertsev N., Chesnyak V., Polyakov P. Reduction in power consumption at UC RUSAL's Smelters 2012—2014. *Light Metals*. 2015. P. 757—762.
3. Arkhipov G.V., Pingin V.V., Shaydulin E.R., Mukhametchin R.Kh., Zaykov Yu.P., Tolmacheva O.Yu. Improving energy efficiency of RUSAL's cells. In: *Non-ferrous metals and minerals-2018: Book of papers of the X Intern. Congr.* (Krasnoyarsk, 10—14 Sept. 2018). Krasnoyarsk, 2018. P. 363—364.
4. Радионов Е.Ю., Третьяков Я.А., Немчинова Н.В. Влияние положения анодной рамы на магнетогидродинамические параметры электролизера С-8БМЭ. *Технология металлов*. 2018. No. 4. С. 31—39.  
*Radionov E.Yu., Tretyakov Ya.A., Nemchinova N.V.* Influence of the position of the anode frame on the magnetohydrodynamic parameters of the electrolyzer S-8BME. *Tekhnologiya metallov*. 2018. No. 4. P. 31—39 (In Russ.).
5. Buzunov V., Mann V., Chichuk E., Frizorger V., Pinaev A., Nikitin E. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk Aluminium Smelter. *Light Metals*. 2013. P. 573—576.
6. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. Recycling process technology for spent pot lining generated by aluminium cells. *Light Metals*. 2017. P. 571—578.
7. Vysotsky D.V., Shemet A.D., Grigoriev V.G., Tepikin S.V., Ignatev A.V., Zherdev A.S., Knizhnik A.V. Introduction of «dry» gas treatment centres designed by RUSAL in the framework of import substitution of foreign technologies. In: *Non-ferrous metals and minerals-2018: Book of papers of the X Intern. Congr.* (Krasnoyarsk, 10—14 Sept. 2018). Krasnoyarsk, 2018. P. 517—521.
8. Patrin R.K., Bazhin V.Y. Spent linings from aluminum cells as a raw material for the metallurgical, chemical, and construction industries. *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. Iss.7—8. P. 625—629.
9. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия: Учеб. пос. М.: Флинта, 2005.  
*Galevskii G.V., Kulagin N.M., Mintsis M.Ya.* Ecology and recycling of waste in the production of aluminum. Moscow: Flinta, 2005 (In Russ.).
10. Choi M.S., Lee C.K., Lee G.G., Cho S.K., Jung J.Y. Technology of molten salt electrolysis of magnesium chloride. *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 654—656. P. 799—802.
11. Gaertner H., Ratvik A., Aarhaug T. Particulate emissions from electrolysis cells. *Light Metals*. 2012. P. 345—351.
12. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to aluminium electrolysis. Dusseldorf: Aluminium Verlag, 1993.
13. Седых В.И., Баранов А.Н., Никаноров А.В., Ершов П.Р. Пути сокращения выбросов фторидов в алюминиевом производстве. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2005. No. 2. С. 26—28.  
*Sedykh V.I., Baranov A.N., Nikanorov A.V., Ershov P.R.* Ways to reduce fluoride emissions in aluminum production. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2005. No. 2. P. 26—28 (In Russ.).
14. Лебедев В.А., Седых В.И. Металлургия магния: Учеб. пос. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2010.  
*Lebedev V.A., Sedykh V.I.* Magnesium metallurgy. Yekaterinburg: UGTU—UPI, 2010 (In Russ.).
15. Щеголев В.И., Лебедев О.А. Электролитическое получение магния. М.: Руда и металлы, 2002.  
*Shchegolev V.I., Lebedev O.A.* Electrolytic receiving magnesium. Moscow: Ruda i metally, 2002 (In Russ.).
16. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. Под. ред. С.А. Симановой. СПб.: Професионал, 2004.  
New handbook chemist and technologist. Electrode processes. Chemical kinetics and diffusion. Colloid chemistry. Ed. S.A. Simanova. St. Petersburg: Professional, 2004 (In Russ.).
17. Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А., Зелинская Е.В. Теория металлургических процессов: Учеб. для вузов. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010.  
*Mineev G.G., Mineeva T.S., Zhuchkov I.A., Zelinskaya E.V.* Theory of metallurgical processes. Irkutsk: IrGTU, 2010 (In Russ.).
18. Горшенин А.П., Иткин Г.Е., Чиркст Д.Э. Термодинамическое исследование электролиза раствора хлорида натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005. Т. 48. No. 3. С. 31—35.  
*Gorshenin A.P., Itkin G.E., Chirkst D.E.* Thermodynamic study of the electrolysis of sodium chloride solution. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2005. Vol. 48. No. 3. P. 31—35 (In Russ.).
19. Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Киев: Наук. думка, 1978.  
*Kublanovskii V.S., Gorodyskii A.V., Belinskii V.N., Glushchak T.S.* Concentration changes in the near-electrode

- layers during electrolysis. Kiev: Naukova dumka, 1978 (In Russ.).
20. *Свитцов А.А.* Мембранные технологии в России. *Водоснабжение и канализация*. 2012. No. 11–12. С. 42–48 (In Russ.).  
*Svitsov A.A.* Membrane technology in Russia. *Vodosnabzhenie i kanalizatsiya*. 2012. No. 11–12. P. 42–48.
  21. *Бегунов А.И., Бегунова Л.А., Яковлева А.А., Шевелева Н.Н.* Исследование физико-химических основ экологически чистого способа получения алюминия. *Вестн. Иркутского гос. технич. ун-та*. 2001. No. 11. С. 81–85.  
*Begunov A.I., Begunova L.A., Yakovleva A.A., Sheveleva N.N.* Study of the physicochemical basis of an environmentally friendly method of producing aluminum. *Vestnik Irkutskogo gos. tekhnicheskogo un-ta*. 2016. No. 11. P. 81–85 (In Russ.).
  22. *Naumov A.V.* Modern state of the world market of gallium. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 3. P. 270–276.
  23. *Lu F., Xiao T., Lin J., Ning Z., Long Q., Huang L.X., Wang W., Xiao Q., Lan X., Chen H.* Resources and extraction of gallium: A review. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 174. P. 105–115.
  24. *Анциферов Е.А., Бегунова Л.А., Дударева Г.Н.* Физико-химические методы анализа: Учеб. пос. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017.  
*Antsiferov E.A., Begunova L.A., Dudareva G.N.* Physicochemical methods of analysis. Irkutsk: INRTU, 2017 (In Russ.).
  25. *Вуколов Э.А.* Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL: Учеб. пос. М.: Форум, 2013.  
*Vukolov E.A.* Basics of statistical analysis. Workshop on statistical methods and operations research using STATISTICA and EXCEL packages. Moscow: Forum, 2013 (In Russ.).
  26. *Немчинова Н.В., Яковлева А.А.* Оптимизация кинетических исследований в металлургии. *Вестн. Иркутского гос. технич. ун-та*. 2016. Т. 20. No. 9. С. 119–129.  
*Nemchinova N.V., Yakovleva A.A.* Kinetic studies optimization in metallurgy. *Vestnik Irkutskogo gos. tekhnicheskogo un-ta*. 2016. Vol. 20. No. 9. P. 119–129 (In Russ.).
  27. *Романовский Б.В.* Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.  
*Romanovskii B.V.* Basics of chemical kinetics. Moscow: Ekzamen, 2006 (In Russ.).
  28. *Дьяченко А.Н., Шагалов В.В.* Химическая кинетика гетерогенных процессов: Учеб. пос. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2014.  
*Dyachenko A.N., Shagalov V.V.* Chemical kinetics of heterogeneous processes. Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2014 (In Russ.).
  29. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия: Учеб. пос. М.: Химия, КолосС, 2006.  
*Damaskin B.B., Petri O.A., Tsirlina G.A.* Electrochemistry. Moscow: Khimiya, KolosS, 2006 (In Russ.).
  30. *Бегунов А.И., Яковлева А.А., Яковлев С.А.* Кинетические закономерности растворения магния в кислых средах. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2006. No. 2. С. 9–12.  
*Begunov A.I., Yakovleva A.A., Yakovlev S.A.* Kinetic patterns of magnesium dissolution in acidic environments. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2006. No. 2. P. 9–12 (In Russ.).
  31. *Schmitz Ch.* Handbook of aluminium recycling. Vulkan-Verlag GmbH, 2006.
  32. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006.  
*Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A.* Constants of inorganic substances. Moscow: Drofa, 2006 (In Russ.).
  33. *Фрумкин А.Н.* Электродные процессы: Избр. тр. М.: Наука, 1987.  
*Frumkin A.N.* Electrode processes. Moscow: Nauka, 1987 (In Russ.).
  34. *Бегунов А.И.* Технологии получения легких металлов. Иркутск: Изд-во ИрНИТУ, 2017.  
*Begunov A.I.* Technologies for the production of light metals. Irkutsk: INRTU, 2017 (In Russ.).

## ФОРМИРОВАНИЕ ГАРНИСАЖА И НАСТЫЛИ В АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

© 2019 г. А.М. Иванова, П.А. Архипов, А.В. Руденко, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков

Научно-технический центр «Элтер», г. Красноярск

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

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

Статья поступила в редакцию 22.04.19 г., доработана 04.06.19 г., подписана в печать 07.06.19 г.

Проведено экспериментальное исследование динамического поведения (образования/растворения) гарнисажа и настыли в зависимости от температуры перегрева электролита, теплового сопротивления материала футеровки и состава криолит-глиноземного электролита с использованием модельной установки, имитирующей реальные условия электролитического получения алюминия. В переднюю стенку корпуса установки было вмонтировано окно, позволяющее менять материал футеровки. Формирование гарнисажа и настыли происходит за счет теплового потока, создаваемого вследствие разности температур электролита и стенок электролизера. Криолитовое отношение электролита (КО) варьировали в интервале 2,1–2,5. Концентрация глинозема в электролите не превышала 4,5 мас.%. Изменение формы рабочего пространства в электролизере в течение электролиза определяли по толщине образующихся гарнисажа и настыли. Активное формирование гарнисажа в экспериментальной ячейке начинается при перегреве 3–4 град. Показано, что при снижении теплового сопротивления материала футеровки с 16 до 14 м<sup>2</sup>/Вт при одной и той же температуре перегрева образуется гарнисаж с большей толщиной, однако при сформированном гарнисаже уменьшение теплового сопротивления практически не сказывается на его толщине. Так же как и в промышленном электролизере, профиль гарнисаж–настыль, сформированный в экспериментальной ячейке, можно условно разделить на три зоны: настыль; гарнисаж на границе металл/электролит; гарнисаж. Динамическое поведение гарнисажа отличается от поведения настыли: при более высоком КО электролита толщина образующегося гарнисажа больше, а настыли – меньше. Химический анализ компонентов в образцах сухой выбойки показал, что КО и концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастают по высоте ячейки сверху вниз. Сделан вывод о том, что гарнисаж имеет гетерогенный состав, зависящий от состава электролита и скорости охлаждения.

**Ключевые слова:** гарнисаж, настыль, алюминиевый электролизер, криолитовое отношение, температура ликвидуса, форма рабочего пространства.

**Иванова А.М.** – канд. техн. наук, директор научно-технического центра «Элтер» (660025, г. Красноярск, ул. Шелковая, 10). E-mail: eltrk@yandex.ru.

**Архипов П.А.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20). E-mail: arh@ihite.uran.ru.

**Руденко А.В.** – аспирант, науч. сотр. лаборатории пирохимических процессов и электрохимических технологий ИВТЭ УрО РАН. E-mail: a.rudenko@ihite.uran.ru.

**Ткачева О.Ю.** – докт. хим. наук, зав. лабораторией электродных процессов ИВТЭ УрО РАН, профессор кафедры технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: o.tkacheva@ihite.uran.ru.

**Зайков Ю.П.** – докт. хим. наук, науч. руководитель ИВТЭ УрО РАН, зав. кафедрой электрохимических производств УрФУ. E-mail: zaikov@ihite.uran.ru.

**Для цитирования:** Иванова А.М., Архипов П.А., Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Формирование гарнисажа и настыли в алюминиевом электролизере. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. № 5. С. 23–31.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-23-31.

*Ivanova A.M., Arkhipov P.A., Rudenko A.V., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P.*  
**Formation of ledge in aluminum electrolyzer**

A model unit simulating the actual conditions of electrolytic aluminum production was used to conduct an experimental study of ledge to determine its dynamic behavior (formation/dissolution) depending on the electrolyte overheating temperature, lining thermal resistance and cryolite-alumina electrolyte composition. A window was mounted in the front wall of the unit housing to change the



lining material. Ledge is formed due to the heat flow generated by the temperature difference between the electrolyte and electrolyzer walls. The electrolyte cryolite ratio (CR) varied in the range of 2.1–2.5. The alumina concentration in the electrolyte did not exceed 4.5 wt.%. Shape change in the electrolyzer working space during electrolysis was determined by the thickness of the formed ledge on the walls and bottom. The dynamic ledge formation in the experimental cell begins at the overheating of 3–4 degrees. It was found that with a decrease in the thermal resistance of the lining material from 16 to 14 m<sup>2</sup>/W at the same overheating temperature, the side ledge with a greater thickness was formed, however, the decrease in the thermal resistance hardly affected its thickness when the ledge has been already formed. As in the industrial electrolyzer, the ledge profile formed in the experimental cell can be conditionally divided into three zones: bottom ledge, metal/electrolyte interface ledge and side ledge. The dynamic behavior of the side ledge was different from the bottom ledge: the higher the CR, the thicker the side ledge and the thinner the bottom ledge. Chemical analysis of components in the dry knockout showed that the CR and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration increase throughout the cell height from top to bottom. It was concluded that the side ledge has a heterogeneous composition depending on the electrolyte composition and cooling rate.

**Keywords:** side ledge, bottom ledge, aluminum electrolyzer, cryolite ratio, liquidus temperature, working space shape.

**Ivanova A.M.** — Cand. Sci. (Tech.), head of the Scientific and Technical Centre «Elter» (660025, Russia, Krasnoyarsk, Shelkovaya str., 10). E-mail: eletrk@yandex.ru.

**Arkhipov P.A.** — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of Laboratory of the electrode processes of the Institute of High Temperature Electrochemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS) (620990, Russia, Yekaterinburg, Akademicheskaya str., 20). E-mail: arh@ihte.uran.ru.

**Rudenko A.V.** — postgraduate student, research scientist of Laboratory of pyrochemical processes and electrochemical technologies, IHTE UB RAS. E-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru.

**Tkacheva O.Y.** — Dr. Sci. (Chem.), head of Laboratory of the electrode processes of IHTE UB RAS, professor of the Department of electrochemical production technology of the Ural Federal University (UrFU) n.a. the first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru.

**Zaikov Yu.P.** — Dr. Sci. (Chem.), scientific head of the IHTE UB RAS, head of the Department of electrochemical production technology of the UrFU. E-mail: zikov@ihte.uran.ru.

**Citation:** Ivanova A.M., Arkhipov P.A., Rudenko A.V., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Formation of ledge in aluminum electrolyzer. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 23–31 (In Russ.).  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-23-31.

## Введение

Пуск алюминиевого электролизера предусматривает максимально быстрый вывод электролизных ванн в работу с минимальными потерями энергетических ресурсов. В публикациях [1–3] отмечено, что повреждения, наносимые подине при пуске и в послепусковой период ее работы, являются причиной преждевременной остановки ванн. Вместе с тем во время пуска необходимо обеспечить плавный переход к стационарному режиму работы с плановой производительностью в течение всего срока службы электролизера [4]. Быстрое формирование защитной настыви и гарнисажа в период пуска электролизера должно привести к сокращению длительности послепускового периода, позволит снизить напряжение на электролизере и в целом уменьшит удельный расход электроэнергии.

В период пуска происходит интенсивная пропитка футеровки компонентами электролита с заполнением открытой пористости блоков, которая может варьироваться от 13 до 24 % [5]. Считается, что в период пуска необходимо использовать электролит с более высоким криолитовым отношением (КО), чем рабочий электролит, т.е. электролит

с более высокой температурой ликвидуса. Тем не менее состав электролита в пусковой период на предприятиях алюминиевой промышленности является предметом коммерческой тайны [4].

Формирование гарнисажа — сложный физико-химический процесс, который определяется тепловым потоком, направленным от электролита к стенкам электролизера. Гарнисаж защищает стенки ванны от химически агрессивных электролита и расплавленного металла, регулирует тепловой баланс ванны, влияет на распределение силовой нагрузки в электролизере [6].

Вопросами теплового баланса в электролизной ванне и влияния теплового потока на формирование гарнисажа в течение нескольких десятков лет занимались норвежские ученые [7–13]. В работе [9] приводится уравнение теплового потока, направленного от электролита к гарнисажу и от гарнисажа через стенки ванны:

$$q = k(\theta_{\infty} - \theta_{liq}), \quad (1)$$

где  $k$  — коэффициент теплопереноса, Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\theta_{\infty}$  — температура электролита;  $\theta_{liq}$  — температура

ликвидуса, К. Сделан вывод, что величина коэффициента теплопереноса на границе электролит/гарнисаж не влияет на термическую стойкость системы, но важна толщина гарнисажа. Авторы [9] отмечают, что выражение (1) справедливо для двухфазной границы гарнисаж/электролит и трехфазной границы гарнисаж/электролит/металл, однако для зоны настыль/металл его использовать нельзя, поскольку алюминий лучше проводит тепло, чем электролит, и коэффициент теплопередачи должен быть выше на порядок (теплопроводность металла —  $100 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , электролита —  $0,8 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ). Кроме того, металл имеет более низкое значение вязкости, чем электролит, поэтому скорости движения металла и электролита отличаются. Для того чтобы учесть разные коэффициенты теплопроводности, автор [14] предположил существование пленки электролита между металлом и настылью и предложил в уравнении (1) заменить коэффициент теплопереноса на коэффициент пропускания  $U$ . Однако, чтобы получить реальную величину  $U = 800 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ , толщина этого слоя должна быть не менее 1 мм, что трудно объяснить. Автор [9] считает, что существование тонкого слоя электролита между гарнисажем и металлом можно признать, но его температура не может быть равной температуре ликвидуса электролита.

Математические модели, описывающие тепловые, диффузионные процессы, сопровождающиеся фазовыми превращениями и поглощением или выделением теплоты, сводятся к решению теплофизической задачи Стефана. Как правило, эти модели нелинейны и трудны для анализа вследствие того, что границы фазовых переходов подвижны и заранее неизвестны [15–17]. Теоретические расчеты теплового потока также не могут учитывать многие факторы — например, скорость движения электролита на границе фаз или влияние газыделения на аноде [18–20].

Провести экспериментальные исследования поведения гарнисажа (размеры, состав) в работающих промышленных ваннах практически невозможно. Известны работы по способам измерения формы рабочего пространства (ФРП) работающих электролизеров [21–23], но они предполагают проведение измерений механическими приспособлениями, вручную. Поэтому, как правило, для изучения динамического поведения гарнисажа прибегают к лабораторным исследованиям на установках, имитирующих условия реального электролиза.

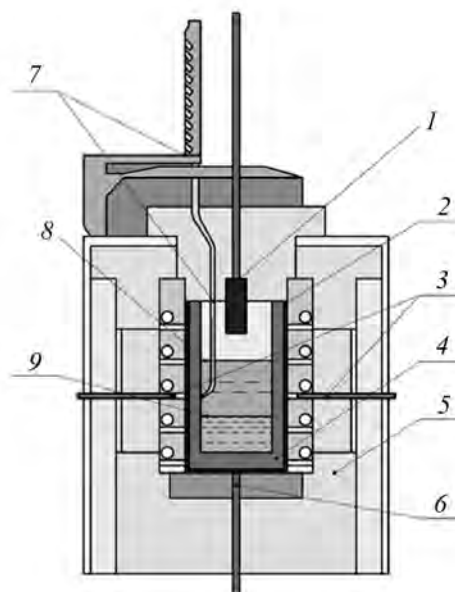
Целью настоящей работы являлось исследование динамического поведения (образования/расстворения) настыли и гарнисажа в зависимости от температуры перегрева, теплового сопротивления материала футеровки и состава криолит-глиноземного электролита с использованием опытной экспериментальной установки.

## Методика исследования

В работе использовали лабораторную модельную установку (рис. 1), специально созданную для изучения динамического поведения настыли и гарнисажа.

В переднюю стенку корпуса печи было вмонтировано окно, позволяющее менять материал футеровки. «Холодная» зона на передней стенке создавалась за счет уменьшения теплового сопротивления материала футеровки. В процессе электролиза понижали температуру печи и регистрировали температуру электролита и передней стенки. Продолжительность каждого эксперимента составляла более 4 суток, включая нагрев ячейки и выдержку при заданной температуре.

Криолитовое отношение электролита ( $КО = X_{\text{NaF}}/X_{\text{AlF}_3}$ , мол./мол.) варьировали в интервале 2,1–2,5. Концентрация глинозема в электролите



**Рис. 1.** Схема установки для изучения динамического поведения настыли и гарнисажа

1 – анод (графит), 2 – защитный контейнер, 3 – термопары, 4 – тигель (графит), 5 – печь, 6 – катод, 7 – механизм обмера толщины гарнисажа и настыли, 8 – уровень электролита, 9 – уровень расплавленного алюминия

не превышала 4,5 мас.%. Содержание  $\text{CaF}_2$  в исходном электролите составляло 5 мас.%. Уровень электролита в тигле поддерживали на высоте 190 мм от дна тигля. Уровень жидкого металла на дне тигля достигал 80 мм. Электролиз вели при плотности тока  $0,5 \text{ А/см}^2$ , при этом напряжение на ячейке изменялось в интервале 3,4–3,8 В.

Измерение толщины образующихся настыви и гарнисажа на стенке тигля в ходе электролиза криолит-глиноземного расплава проводили методом обмера с шагом 2 см (см. рис. 1). Фиксируя профили настыви и гарнисажа в зависимости от времени, определяли динамику образования/растворения твердых слоев в зависимости от различных параметров.

В ходе электролиза отбирали пробы электролита для определения концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . После окончания эксперимента проводили сухую выбойку образцов в различных точках ячейки. В пробах сухой выбойки определяли элементный состав Na, Al, Ca, O, по результатам которого рассчитывали концентрацию компонентов и  $\text{K}_2\text{O}$  в области формирования настыви и гарнисажа. Химический анализ на содержание Na, Al, Ca проводили спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP) при помощи оптического эмиссионного спектрометра «iCAP 6300 Duo» («ThermoScientific», Швейцария). Анализ на кислород выполняли с помощью прибора «Анализатор кислорода ONH836» фирмы LECO (США).

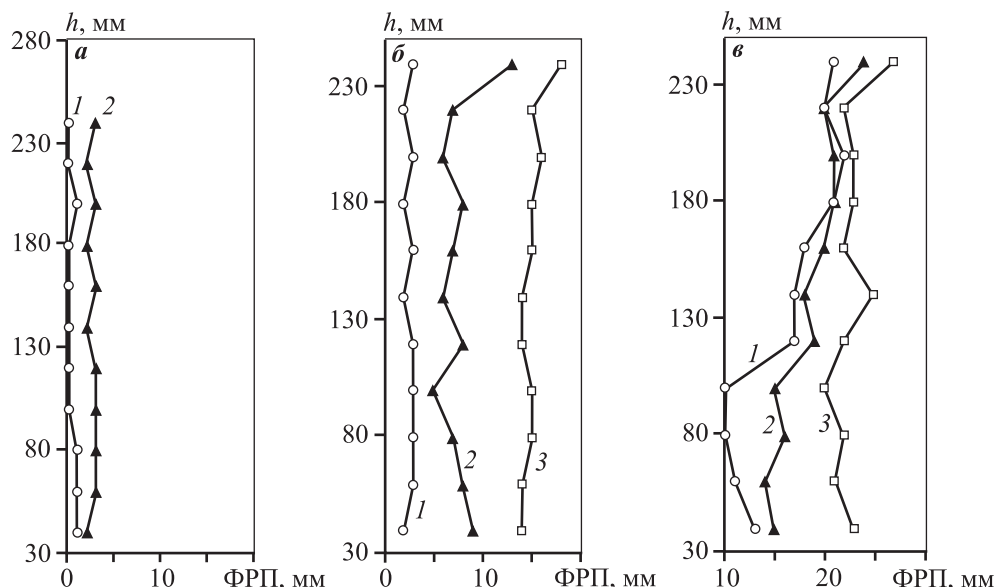
## Результаты и их обсуждение

Влияние на ФРП температуры перегрева ( $\Delta t$ ) электролита при электролизе расплава промышленного состава с  $\text{K}_2\text{O} = 2,48$  и содержанием 5 мас.%  $\text{CaF}_2$  и 4 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $t_{\text{lig}} = 943 \text{ }^\circ\text{C}$ ) показано на рис. 2.

При перегреве выше  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2,4 ч гарнисаж не образуется, как и при снижении перегрева до  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 ч (рис. 2, а, кр. 1). Кристаллизация начинается при выдержке при температуре перегрева  $9 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 18 ч, толщина настыви и гарнисажа при этом одинаковая и составляет 3–4 мм.

Активный рост гарнисажа начинается при снижении температуры перегрева (рис. 2, б и в). При перегреве  $3\text{--}4 \text{ }^\circ\text{C}$  ФРП можно условно разделить на несколько зон: настывь — зона металл/твердый осадок; трехфазная граница металл/электролит/гарнисаж; гарнисаж/электролит. При этом толщина настыви уменьшается к границе металл/электролит/гарнисаж. Бортовой гарнисаж вырос до 22–24 мм, толщина его увеличивается по высоте и на границе с атмосферой значительно возрастает вследствие образования корки глинозема на поверхности электролита. Толщина настыви и гарнисажа увеличивается с понижением температуры электролита практически до температуры ликвидуса.

Влияние теплового сопротивления материала футеровки на образование гарнисажа и настыви в



**Рис. 2.** Влияние температуры перегрева ( $\Delta t$ ) электролита на форму рабочего пространства  
 $\Delta t, \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\tau, \text{ ч}$ ): а: 1 – 10 (8,3), 2 – 9 (18,10); б: 1 – 8 (20,35), 2 – 4 (28,25), 3 – 4 (35,05); в: 1 – 5 (49,15), 2 – 2 (57,05), 3 – 1 (62,05)

графическом виде представлено на рис. 3. При снижении теплового сопротивления с 16 до 14 К·м<sup>2</sup>/Вт при практически одной и той же температуре электролита происходит значительное увеличение толщины гарнисажа. Однако замечено, что уже при сформированном гарнисаже (рис. 3, б) уменьшение теплового сопротивления практически не сказывается на толщине гарнисажа, но приводит к некоторому снижению толщины настыли. Как и в предыдущей серии экспериментов, из рис. 3 следует, что профиль гарнисажа имеет четко выраженные зоны.

Экспериментальные значения размеров формы рабочего пространства в зависимости от состава электролита (КО) и времени ( $\tau$ ) приведены на рис. 4.

Как следует из рис. 4, а, образовавшиеся в электролите с низким КО = 2,09 настыль и гарнисаж имеют разную толщину. При более длительной выдержке при этом же КО наблюдается некоторый рост гарнисажа во всех зонах. При добавлении NaF, т.е. при увеличении КО, происходит обратимый процесс растворения гарнисажа. При более высоком КО (рис. 4, б) геометрические размеры гарнисажа и настыли меньше, но все еще существенные. При выдержке около 65 ч толщина настыли составляет 5–7 мм, а гарнисажа — 8–10 мм с явно проявляющейся границей металл/электролит/гарнисаж и увеличением толщины в области корки. При бо-

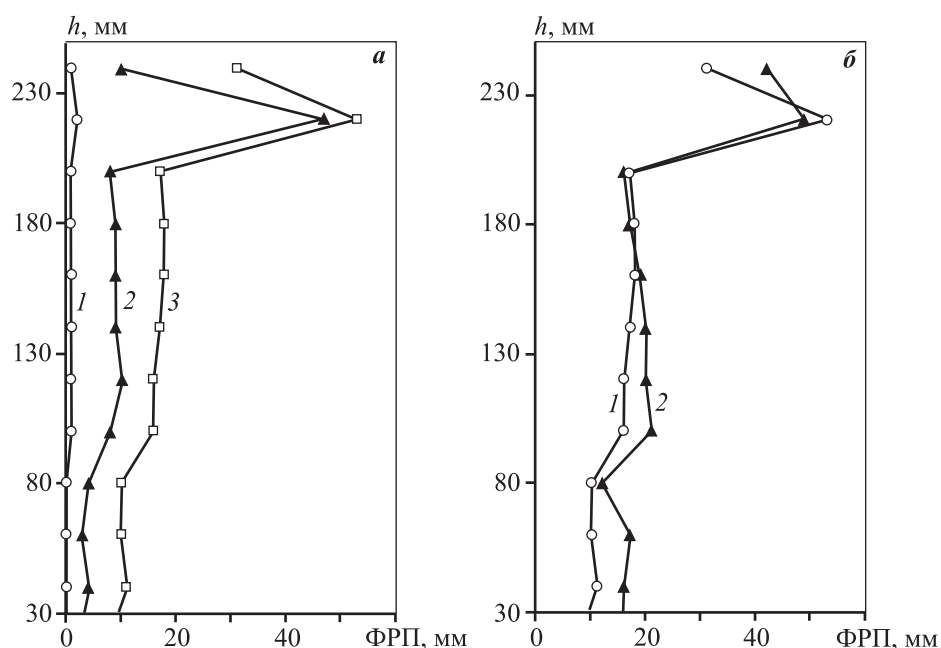
лее длительной выдержке (рис. 4, б, кр. 2 и 3) профиль гарнисажа меняется незначительно.

Зависимость ФРП от КО электролита на разном уровне высоты от дна тигля показана на рис. 5.

Видно, что в области КО = 2,1÷2,2 форма рабочего пространства остается практически неизменной, но затем, по мере роста КО, толщина бортового гарнисажа увеличивается. Настыль в этом же интервале КО также не меняется, но с повышением КО происходят растворение настыли и уменьшение ее толщины. Таким образом, влияние КО на толщину твердого осадка начинает сказываться при КО > 2,15, при этом чем выше КО электролита, тем больше толщина гарнисажа и меньше толщина настыли.

Время начала образования гарнисажа в зависимости от КО электролита приведено на рис. 6. Точки 1 получены при электролизе криолит-глиноземного расплава в условиях принудительной конвекции электролита, которая создавалась вращением анода со скоростью 0,5 об/с. Точки 2 получены в опытах без вращения анода. Во всех экспериментах поддерживался перегрев  $10 \pm 2$  °С.

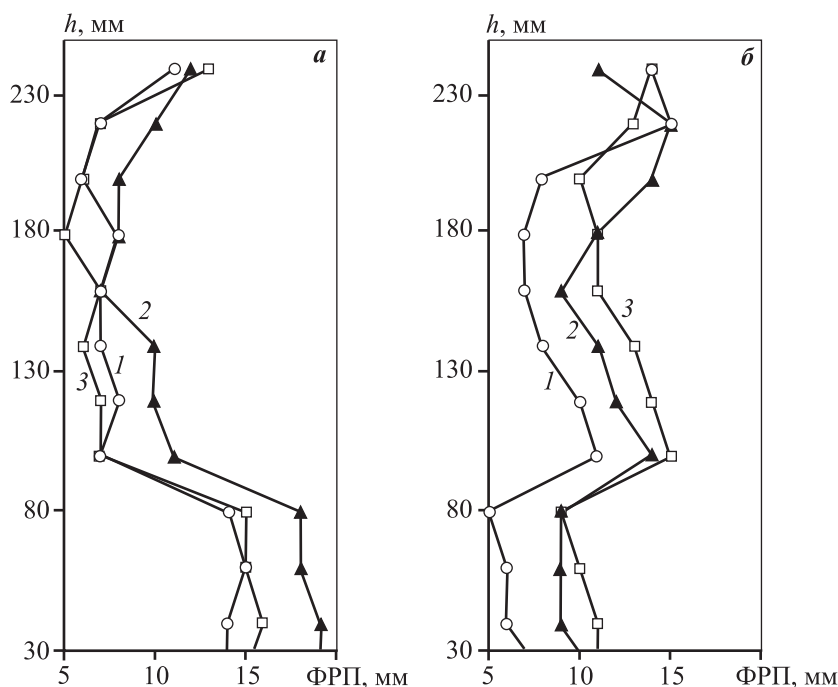
Согласно рис. 6, гарнисаж образуется раньше в ячейках без принудительной конвекции. Однако и в первом, и во втором случаях сохраняется тенденция более быстрого начала образования гарнисажа в электролитах с более высоким КО.



**Рис. 3.** Влияние теплового сопротивления футеровки на форму рабочего пространства

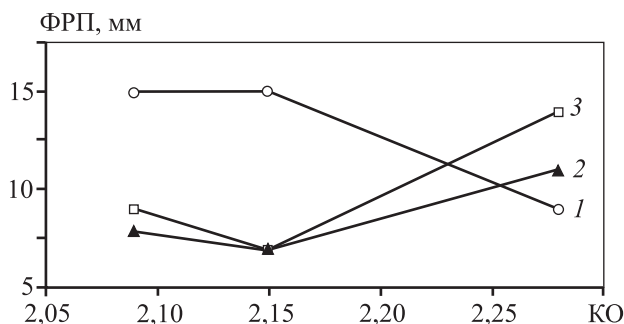
**а:** 1 – 16 К·м<sup>2</sup>/Вт, 957 °С, 9,45 ч; 2 – 14 К·м<sup>2</sup>/Вт, 955 °С, 16,45 ч; 3 – 14 К·м<sup>2</sup>/Вт, 955 °С, 28,25 ч

**б:** 1 – 12 К·м<sup>2</sup>/Вт, 955 °С, 28,25 ч; 2 – 10 К·м<sup>2</sup>/Вт, 947 °С, 42,10 ч

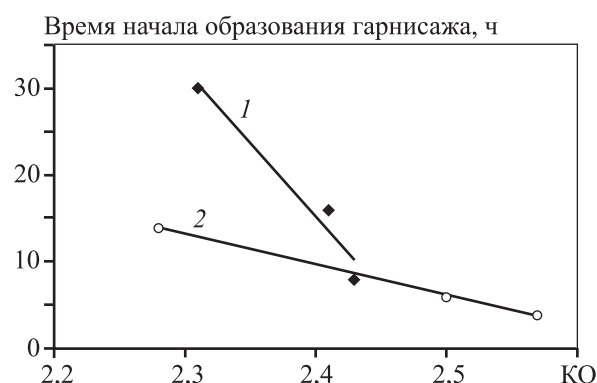


**Рис. 4.** Влияние КО электролита на формирование/растворение гарнисажа и настыли

*a:* 1 – КО = 2,09 ( $\tau = 72,20$  ч); 2 – 2,09 (77,40 ч); 3 – 2,15 (69,20 ч)  
*б:* 1 – 2,28 (64,50 ч); 2 – 2,28 (71,55 ч); 3 – 2,28 (78,45 ч)



**Рис. 5.** Зависимость формы рабочего пространства от криолитового отношения по высоте электролизера  
 Расстояние от дна тигля, мм: 1 – 60, 2 – 140, 3 – 220



**Рис. 6.** Зависимость времени начала образования гарнисажа от КО

Скорость вращения анода, об/с: 1 – 0,5; 2 – 0

После остановки эксперимента ячейку охлаждали до комнатной температуры и производили сухую выбойку. Фотография сухой выбойки представлена на рис. 7, схема отбора проб – на рис. 8.

В таблице приведен состав образцов выбойки, рассчитанный по результатам элементного химического анализа. КО образцов меняется от 1,81 до 3,07 и зависит от места отбора пробы. Наибольшие значения КО наблюдались на границе алюминий–электролит в центральной части под торцевой поверхностью анода.

Химический состав осадков зависит от их расположения. Градиент КО по высоте ячейки сверху

вниз (см. рис. 8) можно объяснить миграцией катионов натрия к катоду. Так же как и в промышленных ваннах, в лабораторной ячейке был обнаружен осадок под слоем алюминия, отмечены повышенное содержание глинозема в настыли и градиент концентрации глинозема сверху вниз по ванне.

Плавление или замораживание гарнисажа приводит к изменению состава электролита вблизи гарнисажа по сравнению с его составом в объеме. Во время замораживания компонент электролита, который не входит в состав гарнисажа, будет нака-

**Состав образцов выбойки, рассчитанный по результатам элементного химического анализа (мас.%)**

№ пробы	Характеристика	AlF <sub>3</sub>	NaF	CaF <sub>2</sub>	KO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Электролит после охлаждения	38,55	49,33	5,67	2,56	3,8
2	Электролит в области задней стенки на границе с алюминием	37,04	51,15	6,26	2,76	–
3	Электролит в области передней стенки на границе с алюминием	38,37	50,68	5,81	2,64	5,6
4	Гарнисаж, задняя стенка (1-я половина тигля)	42,87	46,79	5,41	2,18	–
5	Граница алюминий/электролит, центр	35,19	54,04	5,32	3,07	5,2
6	Гарнисаж, передняя стенка на расстоянии от алюминия 20–50 мм	39,08	49,05	6,21	2,51	4,9
7	Гарнисаж, передняя стенка на расстоянии выше 50 мм от алюминия	40,25	48,71	5,96	2,42	–
8	Гарнисаж, передняя стенка на расстоянии 20 мм от алюминия	40,93	48,58	5,37	2,37	4,4
9	Граница электролит/гарнисаж	38,76	50,16	6,04	2,59	4,2
10	Гарнисаж, передняя стенка (2-я половина тигля)	42,11	47,93	5,07	2,28	–



**Рис. 7.** Разрез ячейки после охлаждения (половина тигля)

пливаться на его поверхности и диффундировать обратно в ванну, концентрации AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличиваются вблизи гарнисажа, а температура ликвидуса снижается.

Формирование гарнисажа начинается при температурах ниже температуры ликвидуса электролита. Образующаяся твердая фаза на холодной стенке представляет собой криолит. По мере роста твердой фазы происходит захват жидкого электролита, содержащего фторид кальция и растворенный глинозем. Кроме того, в гарнисаж могут попадать твердые частички нерастворенного глинозема. Таким образом, гарнисаж имеет гетеро-

генный состав, зависящий от состава электролита и скорости охлаждения.

Моделирование роста дендритных кристаллов во время быстрого охлаждения при перегреве 10 °С проведено в работе [10]. Был сделан вывод, что если перегрев выше 7 °С, то образуется чистый криолит или твердый раствор, содержащий небольшие количества AlF<sub>3</sub> и CaF<sub>2</sub>. При перегреве менее 7 °С содержание в гарнисаже AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинает резко увеличиваться.

В работе [7] сообщается, что при быстром охлаждении электролита промышленного состава в лабораторной ячейке был получен пористый бе-

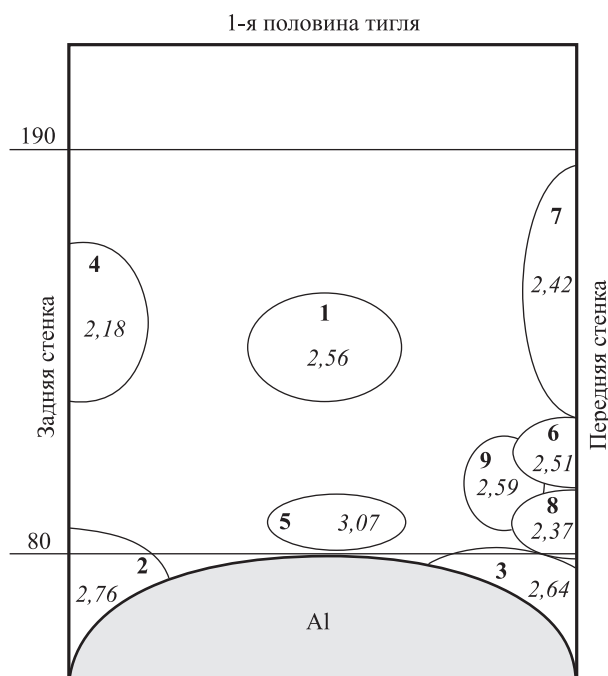


Рис. 8. Схема отбора и номера проб (от 1 до 9) с указанием КО (выделено курсивом)

лый слой гарнисажа. Эти же авторы [24] указывают на то, что переход состава гарнисажа от чистого криолита до рабочего электролита имеет место в очень узком температурном диапазоне, что можно объяснить пористой структурой, наблюдаемой в образцах промышленного гарнисажа.

## Заключение

На модельной установке, имитирующей реальные условия электролитического получения алюминия, проведено экспериментальное исследование динамического поведения настыви и гарнисажа в зависимости от температуры перегрева, теплового сопротивления материала футеровки и состава электролита.

Так же как и в промышленном электролизере, профиль гарнисаж—настыль, сформированный в экспериментальной ячейке, можно условно разделить на три зоны: 1 — настывль на дне в контакте с жидким алюминием; 2 — гарнисаж на границе металл/электролит; 3 — гарнисаж на уровне электролита. Стабильность гарнисажа зависит от теплового потока, идущего от центра ванны к стенкам электролизера, и это справедливо для зон 2 и 3, но не для зоны 1. Активное образование гарнисажа в экспериментальной ячейке начинается при перегреве 3—4 °С и продолжается до тех пор, пока

рабочая температура и температура ликвидуса не выровняются.

Образование или расплавление настыви происходит медленно, и ее динамическое поведение отличается от поведения гарнисажа: при увеличении КО электролита толщина бортового гарнисажа растет, а настыви — уменьшается, при этом сохраняется тенденция более быстрого начала образования гарнисажа в электролитах с более высоким КО.

## Литература/References

1. Сизяков В.М., Фещенко Р.Ю., Бажин В.Ю., Патрин Р.К., Сизяков В.М. Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера. *Новые огнеупоры*. 2013. No. 5. С. 5—8.
2. Sizyakov V.M., Feshchenko R.Yu., Bazhin V.Yu., Patrin R.K., Sizyakov V.M. Features of the high-current electrolyzer bottom destruction. *Novye ognepory*. 2013. No. 5. P. 5—8 (In Russ.).
3. Yin E., Liu Y., Xi C., Zhang J. Developing the GP-320 cell technology in China. *Light Metals*. 2001. P. 213—218.
4. Zeng S. Analysis of the start-up of Q-350 prebaked aluminium reduction cell. *Light Metals*. 2006. P. 271—275.
5. Kvande H. Preheating, start-up and early operation of Hall-Heroult cells. In: *10th Intern. course on process metallurgy of aluminium* (Trondheim, Norway, 1991). P. 15—48.
6. Sorlie M., Oye H. Cathodes in aluminium electrolysis. 3-rd ed. Düsseldorf: Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation, 2010.
7. Vallea A., Lenis V. Prediction of ledge profile in Hall-Heroult cells. *Light Metals*. 1995. P. 309—313.
8. Thonstad J., Rolseth S. Equilibrium between bath and side ledge in aluminium cells. Basic principle. *Light Metals*. 1983. P. 415—425.
9. Thonstad J., Solheim A. Heat transfer coefficients between bath and side ledge. *Light metals*. 1983. P. 425—435.
10. Solheim A. Towards the proper understanding of sideledge facing the metal in aluminum cells? *Light Metals*. 2006. P. 439—443.
11. Solheim A. Some aspects of heat transfer between bath and sideledge in aluminum reduction cells. *Light Metals*. 2011. P. 381—386.
12. Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E., Støen L., Sterten A., Store T. Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for the aluminium electrolysis. *Met. Trans. B*. 1996. Vol. 27B. P. 739—744.
13. Solheim A. Crystallization of cryolite and alumina at the metal-bath interface in aluminium reduction cells. *Light Metals*. 2002. P. 225—230.

13. *Peacey J.G., Medlin G.W.* Cell sidewall studies at Noranda Aluminium. *Light Metals*. 1979. P. 475—480.
14. *Haupin W.E.* Calculating thickness of containing walls frozen from melt. *JOM*. 1971. Vol. 23. No. 7. P. 41—44.
15. *Данилюк И.И.* О задаче Стефана. *Успехи матем. наук*. 1985. Т. 40. Вып. 5. С. 133—185.  
*Danilyuk I.I.* About the Stefan task. *Uspekhi matematicheskikh nauk*. 1985. Vol. 40. Iss. 5. P. 133—185 (In Russ.).
16. *Самарский А.А., Вабищевиц П.Н.* Вычислительная теплопередача. М.: Едиториал УРСС, 2003.  
*Samarskii A.A., Vabishchevits P.N.* Computational heat transfer. Moscow: Editorial URSS, 2003 (In Russ.).
17. *Слепцов С.Д., Рубцов Н.А.* Решение классической однофазной задачи Стефана в модифицированной постановке для полупрозрачных сред. *Прикл. механика и техн. физика*. 2013. Т. 54. No. 3. С. 106—113.  
*Sleptsov S.D., Rubtsov N.A.* Solving the classical single-phase Stefan problem in a modified formulation for semi-transparent media. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*. 2013. Vol. 54. No. 3. P. 106—113 (In Russ.).
18. *Marios M., Bertrand C., Desilets M., Coulombe M., Lacroix M.* Comparison of two different numerical methods for predicting the formation of the side ledge in an aluminum electrolysis cell. *Light Metals*. 2009. P. 563—568.
19. *Severo D., Gusberty V.* A modeling approach to estimate bath and metal heat transfer coefficient. *Light Metals*. 2009. P. 557—562.
20. *Poncsak S., Kiss L., Belley A., Guerard S., Bilodeau J.-F.* Study of the structure and thermophysical properties of the side ledge in Hall-Heroult cells operating with modified bath composition. *Light Metals*. 2015. P. 655—660.
21. *Ситников А.В., Ершов В.А., Сысоев И.А.* Способы измерения рабочего пространства при производстве алюминия. В сб.: *Научные тенденции: вопросы точных и технических наук*: Сб. науч. тр. по материалам VII междунар. науч. конф. Самара, 2017. С. 43—47.  
*Sitnikov A.V., Ershov V.A., Sysoev I.A.* Ways of measure of the working space in the production of aluminum. In: *Scientific trends: questions of exact and technical sciences*: Nauchnye trudy VII mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii. Samara, 2017. P. 43—47 (In Russ.).
22. *Ситников А.В., Ершов В.А., Сысоев И.А.* Лабораторные испытания макета для измерения формы рабочего пространства. В сб.: *International innovation research*: Сб. ст. XII Междунар. науч.-практич. конф. Пенза: МЦНС «Наука и просвещение», 2018. С. 101—104.  
*Sitnikov A.V., Ershov V.A., Sysoev I.A.* Laboratory test of the layout for measure the shape of the working space. In: *International innovative research*: Sbornik statei XII mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. Penza: MTsNS «Nauka i prosveshchenie», 2018. P. 101—104 (In Russ.).
23. *Jianfei Z., Dupuis M., Feiya Y., Xiaobing Y., Jun H.* Depth analysis and potentiality exploitation on energy-saving and consumption-reduction of aluminum reduction pot. *Light metals*. 2012. P. 601—606.
24. *Solheim A., Thonstad J.* Model experiments of heat transfer coefficients between bath and side ledge in aluminium cells. *Metals*. 1984. Vol. 36. P. 51—55.



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЫХОДА ПО ТОКУ

© 2019 г. В.М. Рудой, Н.И. Останин, Т.Н. Останина, А.Б. Даринцева,  
В.С. Никитин, А.И. Черепанова

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

Статья поступила в редакцию 05.06.19 г., доработана 27.06.19 г., подписана в печать 01.07.19 г.

Рассмотрен метод определения фарадеевского выхода по току ( $Ce_F$ ), основанный на соотношении парциальных токов выделения металла и водорода. Для расчета величины  $Ce_F$  на основании поляризационных измерений необходимо знать рабочую плотность тока и потенциал ( $E_i$ ), при котором происходит осаждение металла в соответствующем растворе, а также кинетические параметры выделения водорода для определения парциальной плотности тока водорода ( $i_{H_2}$ ) при этом потенциале. С помощью предложенного метода был проведен расчет выхода по току для процессов экстракции никеля и нанесения никелевого покрытия из растворов, содержащих сульфат никеля, при плотности тока  $300 \text{ A/m}^2$ . Определены кинетические параметры выделения водорода по поляризационной кривой, полученной в растворе фоновом электролите, содержащем  $120 \text{ г/л}$  сульфата магния и  $18 \text{ г/л}$  борной кислоты при  $\text{pH} = 3,9$ . Получено уравнение для расчета парциальной плотности тока выделения водорода при любом потенциале по кинетическим параметрам. Использование кинетических закономерностей позволило рассчитать  $Ce_F$  никеля в сульфатных растворах разного состава с  $\text{pH} = 3,0$  и  $4,1$ . Рассчитанные значения  $Ce_F$  в пределах статистической погрешности совпали с величиной выхода по току, определенной весовым методом с применением медного кулометра. Показано, что разделение коммерческого показателя «суммарный выход по току» ( $Ce_\Sigma$ ) на фарадеевский ( $Ce_F$ ) и аппаратный ( $Ce_{ap}$ ) в сочетании с использованием метода парциальных поляризационных кривых позволяет получить дополнительную информацию о степени совершенства технологического процесса.

**Ключевые слова:** никель, электроэкстракция, выход по току, кинетические параметры, парциальные кривые.

**Рудой В.М.** – докт. хим. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28). E-mail: vlmx@rambler.ru.

**Останин Н.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: n.i.ostanin@urfu.ru.

**Останина Т.Н.** – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: ostni@mail.ru.

**Даринцева А.Б.** – канд. хим. наук, доцент кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru.

**Никитин В.С.** – канд. хим. наук, инженер-исследователь кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

**Черепанова А.И.** – студентка кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: cherepanovaalexandra@gmail.com.

**Для цитирования:** Рудой В.М., Останин Н.И., Останина Т.Н., Даринцева А.Б., Никитин В.С., Черепанова А.И. Использование поляризационных измерений для расчета выхода по току. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 32–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-32-39.

*Rudoy V.M., Ostanin N.I., Ostanina T.N., Darintseva A.B., Nikitin V.S., Cherepanova A.I.*

### Application of polarization measurements for current efficiency calculation

The paper considers a method used to determine Faraday current efficiency ( $Ce_F$ ) based on the ratio of partial currents of metal and hydrogen reduction. To calculate the Faraday current efficiency based on polarization measurements, it is necessary to know the working current density and potential ( $E_i$ ) at which the metal is deposited in the corresponding solution, as well as kinetic parameters of hydrogen evolution for determining the partial current density of hydrogen ( $i_{H_2}$ ) at this potential. The proposed method was used to calculate current efficiency for the processes of nickel extraction and nickel coating application from solutions containing nickel sulfate at current density of  $300 \text{ A/m}^2$ . The study allowed to determine kinetic parameters of hydrogen evolution by the polarization curve obtained in the background electrolyte solution containing  $120 \text{ g/l}$  of magnesium sulfate and  $18 \text{ g/l}$  of boric acid at  $\text{pH} = 3.9$ . An equation was obtained to calculate the partial current density of hydrogen evolution at any potential by kinetic parameters. The use of kinetic regularities made it possible to calculate nickel  $Ce_F$  in sulphate solutions of different composition and with different pH values (3.0 and 4.1). The calculated  $Ce_F$  values within the margin of error coincide with the current efficiency value determined by the gravimetric method using a copper coulometer. It is shown that the division of the «total current efficiency» ( $Ce_\Sigma$ ), which is a

commercial indicator, into Faraday ( $Ce_F$ ) and apparatus ( $Ce_{ap}$ ) indicators in combination with the method using partial polarization provide additional information about the degree of process perfection.

**Keywords:** nickel, electroextraction, current efficiency, kinetic parameters, partial curves.

**Rudoy V.M.** – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of technology of electrochemical manufactures (TEM), Ural Federal University (UrFU) (620062, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 28). E-mail: vlmx@rambler.ru.

**Ostanin N.I.** – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: n.i.ostanin@urfu.ru.

**Ostanina T.N.** – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: ostni@mail.ru.

**Darintseva A.B.** – Cand. Sci. (Chem.), assistant prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru.

**Nikitin V.S.** – Cand. Sci. (Chem.), research engineer of the Department of TEM, UrFU. E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

**Cherepanova A.I.** – student of the Department of TEM, UrFU. E-mail: cherepanovaalexandra@gmail.com.

**Citation:** Rudoy V.M., Ostanin N.I., Ostanina T.N., Darintseva A.B., Nikitin V.S., Cherepanova A.I. Application of polarization measurements for current efficiency calculation. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 32–39 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-32-39.

## Введение

Закон Фарадея относится к числу наиболее точных законов природы, однако на практике нередко количество прореагировавшего вещества отличается от рассчитанного по закону Фарадея. Это отклонение обычно выражают с помощью показателя «выход по току», который представляет собой отношение массы реально полученного целевого продукта к массе, рассчитанной по закону Фарадея. Это коммерческий показатель, который учитывает все факторы, влияющие на выход по току. В данной работе мы будем его называть суммарным выходом по току ( $Ce_{\Sigma}$ ) и выражать в долях единицы.

Детальный анализ показывает, что низкая эффективность использования электрического тока определяется двумя группами причин. К первой относятся факторы, обусловленные природой процесса: наличие параллельных электрохимических и (или) химических реакций, существование ионов различной валентности. Отклонения, вытекающие из-за влияния этих факторов, отражает фарадеевский выход по току ( $Ce_F$ ). Ко второй группе относятся дефекты обслуживания и конструкции электролизера: короткие замыкания, утечки тока на землю, смешение продуктов электролиза, потери при фасовке, транспортировке и т.п. Эти отклонения учитывает аппаратный выход по току ( $Ce_{ap}$ ). Суммарный выход по току представляет собой произведение этих величин [1]:

$$Ce_{\Sigma} = Ce_{ap} \cdot Ce_F. \quad (1)$$

Важной особенностью такого структурирования показателя является возможность выяснения

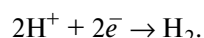
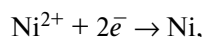
причин, которые не позволяют повысить эффективность процесса электролиза. Однако формальное представление суммарного выхода по току в виде сомножителей не позволяет их разделить. При этом два из этих показателей, а именно  $Ce_{\Sigma}$  и  $Ce_F$ , можно определить независимо. Суммарный выход по току ( $Ce_{\Sigma}$ ) рассчитывают исходя из общего количества полученного продукта и затраченного количества электричества. Эту величину определяют в масштабах производства, и она включает все виды потерь. Для нахождения  $Ce_F$  необходимы специальные методы, позволяющие, с одной стороны, с высокой точностью измерять количество пропущенного через систему электричества, а с другой стороны, определять массу осажденного на катоде металла [2–8], объем выделившегося за время электролиза газа [9–14] или соотношение количества электричества при катодном получении продукта и анодном его растворении [15, 16]. В лабораторных условиях при тщательном проведении эксперимента суммарный выход по току и фарадеевский должны совпадать с точностью до статистической погрешности.

Представление о независимости параллельных реакций [17, 18] позволяет определить фарадеевский выход по току по соотношению плотностей парциальных токов параллельных процессов. При этом, однако, возникает вопрос, насколько независимыми являются параллельные реакции.

В лабораторных условиях степень независимости параллельных реакций удобно проверить посредством сопоставления выхода по току, полученного независимыми методами: весовым с при-

менением кулометра [19] и по соотношению парциальных токов с помощью поляризационных измерений в растворе фона. В последнем случае необходимо измерить парциальный ток выделения водорода при потенциале, соответствующем плотности тока осаждения никеля.

При электроэкстракции никеля [2—4] или при никелировании [5, 6, 20] на катоде происходят следующие реакции:



Катодный процесс при электролизе никелевых растворов являлся предметом многочисленных исследований [5, 6, 9—11, 20, 21]. В основе анализа влияния условий электролиза на выход по току никеля, предпринятого в работах [20, 21] в середине прошлого века, лежит модель независимости кинетики разряда никеля и водорода. Согласно данной модели, для определения выхода по току требуются данные по кинетике выделения как водорода, так и никеля.

Расчет суммарного выхода по току ( $Ce_{\Sigma}$ ) можно осуществить весовым методом по привесу катода в никелевой ванне и отнесению к массе, рассчитанной по закону Фарадея при количестве электричества, определенном с помощью кулометра, чаще всего медного [6]. Этот метод использован в нашей работе как контрольный:

$$Ce_{\Sigma} = m_{\text{ex}}/m_{\text{F}}, \quad (2)$$

где  $Ce_{\Sigma}$  — выход по току, доли ед.;  $m_{\text{ex}}$  — экспериментальное значение массы осадка Ni;  $m_{\text{F}}$  — масса осадка Ni, рассчитанная по закону Фарадея.

Применение поляризационных измерений позволяет рассчитать фарадеевский выход по току по соотношению

$$Ce_{\text{F}} = i_{\text{Ni}}/(i_{\text{Ni}} + i_{\text{H}_2}), \quad (3)$$

где  $i_{\text{Ni}}$  и  $i_{\text{H}_2}$  — парциальные токи выделения соответственно никеля и водорода.

Измерить парциальный ток выделения водорода можно посредством сбора газа в процессе выделения никеля [9—14] или с помощью поляризационных измерений в растворе, в котором ионы никеля заменены ионами, не участвующими в электродной реакции, например ионами магния.

Первый способ менее точен, поскольку требует измерения объема, а при длительном накоплении газа изменяется площадь поверхности.

Второй способ применим, если выделение водорода в отсутствие разряда никеля происходит точно так же, как при совместном разряде с никелем, т.е. справедлива гипотеза о независимом протекании параллельных реакций. В этом случае по поляризационной кривой выделения водорода при потенциале осаждения никеля определяют плотность тока выделения водорода, а ток выделения никеля вычисляют как разность между общим током и током выделения водорода. Расчет проводят по формуле

$$Ce_{\text{F}} = (i_{\Sigma} - i_{\text{H}_2})/i_{\Sigma}, \quad (4)$$

где

$$i_{\text{Ni}} = i_{\Sigma} - i_{\text{H}_2}, \quad (5)$$

а  $i_{\Sigma}$  — суммарная плотность тока. Окончательно для выхода по току никеля получаем

$$Ce_{\text{F}} = 1 - (i_{\text{H}_2}/i_{\Sigma}). \quad (6)$$

Таким образом, фарадеевский выход по току никеля можно рассчитать по кинетическим параметрам реакции выделения водорода. Такая возможность нуждается в экспериментальной проверке.

Цель работы заключалась в использовании метода поляризационных измерений для прецизионного определения фарадеевского выхода по току при осаждении никеля из сульфатного электролита.

## Методика исследований

В данной работе вопросы определения выхода по току, о которых упоминалось выше, рассматривались на примере электроосаждения никеля из сульфатных растворов при плотности тока 300 А/м<sup>2</sup>. Такой режим электролиза и состав раствора выбраны потому, что они характерны для процессов электроэкстракции никеля.

Исследование процесса электроосаждения никеля проводили в двух электролитах, составы которых приведены в табл. 1. Электролит 1 используют для получения никелевых покрытий [22], а электролит 3 соответствует составу электролита в катодном пространстве ванны экстракции никеля [23].

Для поляризационных исследований процесса выделения водорода применяли раствор 2, который, в отличие от электролита 1, вместо солей никеля содержал эквивалентное количество сульфата магния.

Таблица 1  
Состав электролитов

Раствор	Содержание, г/л				pH
	NiSO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>	
1	151,56	30,01	18,00	—	4,1
2	—	—	18,00	120,38	3,9
3	263,50	—	—	—	3,0

Для приготовления электролитов использовали реактивы марок ХЧ и ОСЧ.

Значения pH электролитов корректировали серной кислотой и измеряли с помощью pH-метра pH-410 (НПО «Аквилон», г. Подольск).

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата «Autolab PGSTAT302N» (фирма-производитель «Ecochemic», Нидерланды) в электрохимической ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служил электроосажденный никель с площадью поверхности 0,378 см<sup>2</sup>. Потенциал измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения с последующим пересчетом потенциалов на шкалу нормального водородного электрода (НВЭ). Противоеlectрод был выполнен из никелевой фольги. При съеме поляризационных кривых потенциал изменяли со скоростью 1 мВ/с, что соответствует квазистационарному режиму. Все измерения проводили при температуре 298 К.

Установка для определения выхода по току представляла собой систему из двух лабораторных ванн и медного кулонометра, все элементы системы соединены последовательно. В ванны помещали два никелевых анода и один катод. Электролиз вели в течение 1 ч.

При определении выхода по току в растворе никелирования (раствор 1) площадь стального катода была равна 15 см<sup>2</sup>. Катод лабораторной ванны и катод медного кулонометра взвешивали до и после электролиза с помощью электронных весов LA-3105 (Sartorius AG, Германия). Погрешность в определении массы учитывалась в виде систематической ошибки для весов II класса, а также при определении окончательных результатов (см. табл. 4).

В качестве катода при определении выхода по току при экстракции никеля (раствор 3) использовали титановую матрицу, которую предварительно анодировали в течение 30 мин в растворе, содержащем 125 г/л серной кислоты, при напряжении на ванне 20 В. Площадь титанового катода

была равна 45 см<sup>2</sup>. Измерение массы титанового катода и катода медного кулонометра осуществляли с помощью электронных весов Adventurer<sup>R</sup> (США).

Состав электролита для кулонометра был следующий: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O — 150 г/л; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 50 г/л, этиловый спирт — 50 мл/л. Точность медного кулонометра с учетом всех требований к его эксплуатации [19] составляет 0,1 %.

## Результаты и их обсуждение

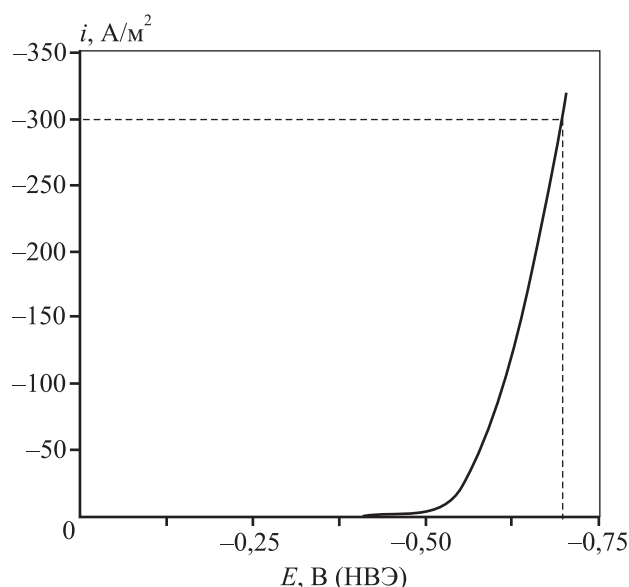
Экспериментальная часть и обсуждение результатов состоят из двух взаимосвязанных разделов: анализа кинетики параллельной реакции выделения водорода и сравнения фарадеевских выходов по току никеля, полученных весовым методом, с расчетом на основе парциального тока выделения водорода. В частности, при анализе совместного выделения никеля и водорода нужно было убедиться, что возможное изменение pH приэлектродного слоя не приведет к значительной погрешности в определении выхода по току.

Для определения фарадеевского выхода по току по поляризационным измерениям необходимо знать общую плотность тока ( $i_{\Sigma}$ ) и потенциал ( $E$ ), при котором происходит осаждение никеля в соответствующем растворе, а также кинетические параметры выделения водорода, чтобы рассчитать плотность тока водорода ( $i_{H_2}$ ) при потенциале выделения никеля (уравнение (6)).

На рис. 1 представлена катодная поляризационная кривая совместного выделения никеля и водорода в электролите 1. Потенциал электрода при выделении никеля в этом электролите при  $i = 300 \text{ А/м}^2$  равен  $-0,697 \text{ В (НВЭ)}$ .

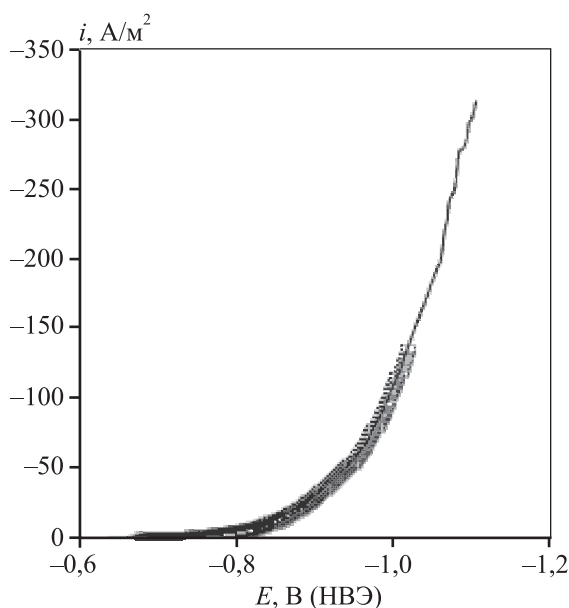
Для определения выхода по току методом сравнения парциальных токов достаточно определить плотность тока выделения водорода при потенциале осаждения никеля по парциальной кривой и выполнить расчет по уравнению (6). В качестве парциальной кривой выделения водорода в работе использована поляризационная кривая в растворе фона 2 (рис. 2).

При потенциале  $-0,697 \text{ В (НВЭ)}$  плотность тока выделения водорода равна  $-3,50 \text{ А/м}^2$ . Таким образом, выход по току, рассчитанный по уравнению (6), будет  $C_{eF} = 1 - 3,5 / 300 = 0,988$ . С учетом погрешности расчета по кинетическим параметрам, который выполнен ниже,  $C_{eF} = 0,990 \pm 0,003$ . Выход по току, который был определен с помощью



**Рис. 1.** Поляризационная кривая совместного выделения никеля и водорода из электролита 1

Горизонтальная пунктирная линия соответствует плотности тока 300 А/м<sup>2</sup>, а вертикальная — указывает на потенциал, соответствующий этой плотности тока:  $E(i = 300) = -0,697$  В (НВЭ)



**Рис. 2.** Поляризационная кривая выделения водорода из раствора 2

Выделен участок, по которому определяли кинетические параметры

медного кулонометра, составил  $0,982 \pm 0,005$ . В пределах статистической погрешности результаты совпадают. Это означает, что зависимость скорости выделения водорода от потенциала, полученная в растворе 2 с индифферентным электролитом, совпадает с кинетикой выделения водорода в элект-

ролите 1, содержащем ионы никеля. В силу этого скорость выделения водорода не должна зависеть от концентрации сульфата никеля. Этот результат позволяет предположить, что закономерности выделения водорода при электролизе никеля можно распространить на электролиты с другим содержанием ионов никеля и другим рН. Проверка этого предположения возможна посредством использования парциального тока выделения водорода, рассчитанного по кинетическим параметрам.

Для расчета кинетических параметров выделения водорода в электролитах для экстракции никеля (3) и никелирования (1) использовали поляризационную зависимость, полученную в растворе 2 (см. рис. 2).

Зависимость плотности тока восстановления водорода может быть описана уравнением замедленного разряда [24, 25]:

$$i_{H_2} = i_{o,H} \exp \left[ -\frac{\alpha F}{RT} (E - E_p^{H_2}) \right], \quad (7)$$

где  $i_{o,H}$  — плотность тока обмена водорода,  $\alpha$  — коэффициент переноса,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $E_p^{H_2}$  — равновесный потенциал водорода,  $F$  — постоянная Фарадея.

После несложных преобразований можно получить выражение, аналогичное уравнению Тафеля [25], но для зависимости потенциала от плотности тока:

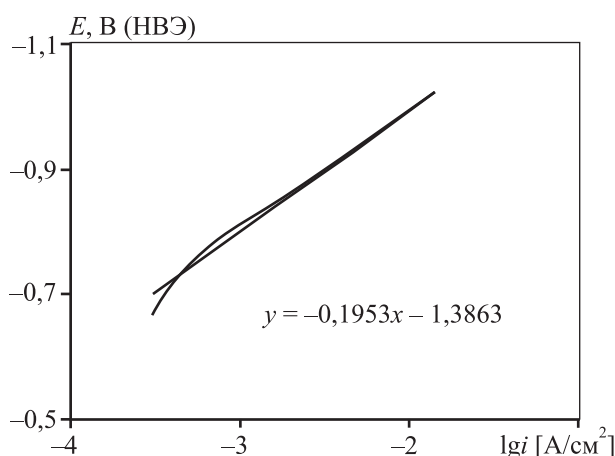
$$E = E_p^{H_2} + 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \lg i_{o,H} - 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \lg i_{H_2} = a' + b \lg i_{H_2}. \quad (8)$$

В уравнении (8) приняты следующие обозначения:

$$a' = E_p^{H_2} + 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \lg i_{o,H}, \quad (9)$$

$$b = -2,3 \frac{RT}{\alpha F}.$$

При высоких плотностях тока образующиеся пузырьки водорода изменяют активную площадь поверхности электрода, а при низких — возможно влияние восстановления кислорода, поэтому для представления результатов в полулогарифмических координатах выбрана область средних плотностей тока (см. рис. 2). Поляризационная кривая выделения водорода в полулогарифмических координатах (рис. 3) представляет собой прямую линию, что позволило определить коэффициенты  $a'$



**Рис. 3.** Поляризационная зависимость выделения водорода в растворе 2 в полулогарифмических координатах

и  $b$  в уравнении (8). Расчет тока обмена водорода и коэффициента переноса проводили по уравнению (9). Коэффициент переноса оказался равен  $\alpha = 0,30$ .

Результаты расчета кинетических параметров выделения водорода в растворе 2 приведены в табл. 2.

Зная кинетические параметры выделения водорода, можно рассчитать плотность тока водорода при любом потенциале по уравнению

$$i_{H_2} = 10^{(E - a')/b} \text{ [A/cm}^2\text{]}. \quad (10)$$

Выражение (10) применимо для расчета тока водорода и выхода по току никеля в растворах 1 и 3, так как коэффициент  $a'$  зависит от равновесного потенциала и тока обмена водорода, на значения которых оказывает влияние только концентрация катионов водорода:

$$E_p^{H_2} = -2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}, \quad (11)$$

$$i_{o,H} = zFk_s^{изм} C_{H^+}^\alpha C_{ст}^{1-\alpha}. \quad (12)$$

В табл. 2 приведены значения кинетических параметров выделения водорода, а в табл. 3 — рав-

**Таблица 2**  
**Кинетические параметры выделения водорода в растворах с разным значением pH**

Раствор	pH	$a'$	$b$	$i_{o,H} \cdot 10^4, \text{ A/cm}^2$
1	4,1	-1,333	-0,195	0,0120
2	3,9	-1,386	-0,195	0,0120
3	3,0	-1,118	-0,195	0,1514

новесных потенциалов водородного электрода для исследованных растворов.

Достоинством рассматриваемого метода расчета фарадеевского выхода по току является то, что для различных условий осаждения никеля необходимы только катодные поляризационные кривые, снятые в никелевой ванне. В принципе, достаточно измерить потенциал катода при заданной плотности тока.

На рис. 4 представлена катодная поляризационная кривая, полученная в растворе экстракции никеля (раствор 3). При плотности тока  $300 \text{ A/m}^2$  потенциал катода равен  $E_i = -0,535 \text{ В (НВЭ)}$ .

Плотность тока выделения водорода для данного потенциала, рассчитанная по уравнению (10), равна

$$i_{H_2}(E(i=300)) = 10^{\left(\frac{E(i=300) - a'}{b}\right)} \cdot 10^4 = \\ = 10^{\left(\frac{-0,535 - (-1,118)}{-0,195}\right)} \cdot 10^4 = 10,31 \text{ A/m}^2.$$

Выход по току никеля определяли по уравнению (6).

Рассчитанные на основе поляризационных измерений значения выхода по току в исследованных растворах ( $Se_F$ ) и значения выхода по току, измеренные экспериментально с помощью кулонометра ( $Se_\Sigma$ ), представлены в табл. 4.

Как следует из данных табл. 4, для раствора 1 суммарный и фарадеевский выходы по току в пределах статистической погрешности с 95 %-ным уровнем доверительной вероятности совпадают. В растворе 3 различие между выходами значимо. Обращает на себя внимание также тот факт, что большую величину имеет фарадеевский выход по току. Пользуясь уравнением (1) для раствора 3, можно вычислить аппаратный выход по току:  $Se_{ap} = 0,941 / 0,966 = 0,974$ . Это означает, что в серии лабораторных экспериментов имелись систематические нарушения, возможно, связанные с методикой определения массы катода кулонометра или электрода с осадком никеля. В реальном

**Таблица 3**  
**Значения равновесных потенциалов водородного электрода в растворах с разным значением pH**

Раствор	pH	$E_p^{H_2}, \text{ В (НВЭ)}$
1	4,1	-0,242
2	3,9	-0,230
3	3,0	-0,213

Таблица 4

Результаты расчета выхода по току никеля при плотности тока 300 А/м<sup>2</sup>

Раствор	pH	$a'$	$i_{H_2}$ , А/м <sup>2</sup>	$E_i$ , В (НВЭ)	$C_{eF}$	$C_{e\Sigma}$
1	4,1	-1,333	5,45	-0,696	0,990 ± 0,003	0,982 ± 0,005
3	3,0	-1,118	10,31	-0,535	0,966 ± 0,003	0,941 ± 0,005

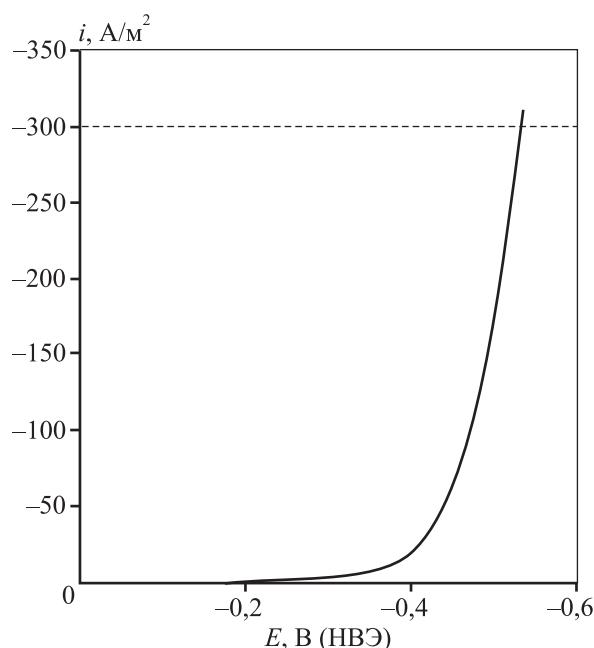


Рис. 4. Поляризационная кривая совместного выделения никеля и водорода из электролита 3

Горизонтальная штриховая линия соответствует плотности тока 300 А/м<sup>2</sup>

производстве такой результат мог бы послужить причиной для анализа производственного процесса.

## Заключение

Экспериментально показана возможность определения фарадеевского выхода по току при осаждении металла, основанная на результатах поляризационных измерений: по величине кинетических параметров выделения водорода и потенциала катода, на котором осаждается металл, при заданной плотности тока.

Разделение общего показателя «суммарный выход по току» на фарадеевский и аппаратный совместно с использованием парциальных поляризационных кривых позволяет получить дополнительную информацию о степени совершенства технологического процесса. Поскольку процесс элек-

тролиза обычно требует больших затрат электроэнергии, отдельное определение суммарного и фарадеевского выходов по току может указать пути устранения потерь электроэнергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006), а также Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № 4.9514.2017/8.9.

## Литература/References

1. Plekhanov K., Demin I., Ashikhin V., Koryakin V., Zaikov Yu., Rudoy V., Ostanin N. JSC «Uralkhrom» electrolytic copper quality control. In: *Conf. publ. «Copper 2003—Cobre 2003»* (30 Nov.—03 Dec. 2003). Santiago, Chile: Petroleum, 2003. Vol. 5. P. 399—406.
2. Holm M., O'Keefe T.J. Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes. *Miner. Eng.* 2000. Vol. 13. No. 2. P. 193—204. DOI: 10.1016/S0892-6875(99)00165-X.
3. Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Das S.C., Misra V.N. Electrodeposition of nickel in the presence of Al<sup>3+</sup> from sulfate baths. *J. Appl. Electrochem.* 2005. Vol. 35. P. 545—549. DOI: 10.1007/s10800-005-1518-x.
4. Crundwell F., Moats M., Ramachandran V. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals. Oxford: Elsevier Ltd., 2011. DOI: 10.1016/C2009-0-63541-8.
5. Цупак Т.Е., Спицина А.А. Электроосаждение сплава никель—фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего дикарбоновую кислоту. *Гальванотехника и обраб. поверхности.* 2012. Т. 20. No. 3. С. 42—46.  
Tsupak T.E., Spitsina A.A. Electrodeposition of nickel-phosphorous alloy from sulfate-chloride bath containing dicarboxylic acid. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti.* 2012. Vol. 20. No. 3. P. 42—46 (In Russ.).
6. Боярцинцева А.А., Цупак Т.Е. Катодный процесс при электроосаждении сплава никель—фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами. *Гальванотехника и обраб. поверхности.* 2017. Т. 25. No. 2. С. 36—40.

- Boyarintseva A.A., Tsupak T.E. Cathode process in the electrodeposition of Ni—P alloy from sulfate-glycinate-chloride bath with various phosphorous-containing components. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2017. Vol. 25. No. 2. P. 36—40 (In Russ.).
7. Sharifi B., Mojtabehi M.V., Goodarzi M., Vahdati Khaki J. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. P. 72—79. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.07.003.
  8. Skital P.M., Sanecki P.T., Salentik D., Kalembkiewicz J. Electrodeposition of nickel from alkaline  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$  buffer solutions. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 2019. Vol. 29. P. 222—232. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64931-3.
  9. Jović V.D., Jović B.M., Pavlović M.G. Electrodeposition of Ni, Co and Ni—Co alloy powders. *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. No. 25. P. 5468—5477. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.02.022.
  10. Jović V.D., Jović B.M., Maksimović V., Pavlović M.G. Electrodeposition and morphology of Ni, Co and Ni—Co alloy powders: Part II. Ammonium chloride supporting electrolyte. *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. No. 12. P. 4254—4263. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.12.003.
  11. Lačnjevac U., Jović B.M., Jović V.D. Morphology and composition of the Fe—Ni powders electrodeposited from citrate containing electrolytes. *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 55. No. 2. P. 535—543. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.09.012.
  12. Nikolić N.D., Pavlović Lj.J., Pavlović M.G., Popov K.I. Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen. *Powder Technol.* 2008. Vol. 185. No. 3. P. 195—201. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.10.014.
  13. Nikolić N.D., Pavlović Lj.J., Pavlović M.G., Popov K.I. Formation of dish-like holes and a channel structure in electrodeposition of copper under hydrogen co-deposition. *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. No. 28. P. 8096—8104. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.008.
  14. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions. *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 750. P. 9—18. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.04.031.
  15. Obradović M.D., Bošnjakov G.Z., Maksimović M.D., Despić A.R. Pulse and direct current plating of Ni—W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 4201—4207. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.12.013.
  16. McGinnity J., Nicol M., Zainol Z., Ang A. Development of a rapid measurement of current efficiency in the electro-winning of zinc. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 173—182. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.01.009.
  17. Gamburg Yu.D., Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition. N.Y.: Springer-Verlag, 2011. DOI: 10.1007/978-1-4419-9669-5.
  18. Sumi V.S., Ameen Sha A., Arunima S.R., Shibli S.M.A. Development of a novel method of NiCoP alloy coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 303. P. 67—77. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.02.063.
  19. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М.: Metallurgiya, 1979.  
*Levin A.I., Potosov A.V.* Laboratory practicum on theoretical electrochemistry. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
  20. Грань Т.В., Хейфец В.Л. Гидрометаллургия хлоридов. Киев: Наук. думка, 1964.  
*Gran' T.V., Kheifets V.L.* Hydrometallurgy of chlorides. Kiev: Naukova dumka, 1964 (In Russ.).
  21. Хейфец В.Л. Электролиз никеля. М.: Metallurgiya, 1975.  
*Kheifets V.L.* Electrolysis of nickel. Moscow: Metallurgiya, 1975 (In Russ.).
  22. Di Bari G.A. Modern electroplating. 5-th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley&Sons, Inc., 2010.
  23. Волков Л.В. Электролиз никеля как финишный предел технологических схем переработки никелевого сырья. *Цвет. металлы*. 2003. No. 7. С. 84—91.  
*Volkov L.V.* Nickel electrolysis as the final redistribution of technological schemes of processing of nickel raw materials. *Tsvetnye metally*. 2003. No. 7. P. 84—91 (In Russ.).
  24. Britz D. Digital simulation in electrochemistry. Berlin Heidelberg: Springer, 2005. DOI: 10.1007/b97996.
  25. Plieth W. Electrochemistry for materials science. Amsterdam: Elsevier, 2008.



## ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ НИОБИЯ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ ОСАЖДЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ

© 2019 г. В.Н. Володин, Ю.Ж. Тулеушев, С.А. Требухов, А.В. Ниценко, Н.М. Бурабаева

Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, г. Алматы, Респ. Казахстан

Институт ядерной физики, г. Алматы, Респ. Казахстан

*Статья поступила в редакцию 21.11.18 г., доработана 21.01.19 г., подписана в печать 24.01.19 г.*

Осаждением распыленных в плазме низкого давления наноразмерных частиц металлов с использованием эффекта термофлуктуационного плавления получены двойные сплавы ниобия с оловом, свинцом и кадмием. Эффект термофлуктуационного плавления предполагает пребывание малой частицы в квазиджидком состоянии до некоторого критического размера, превышение которого в результате конденсации пара или слияния (коалесценции) других квазиджидких частиц приводит к кристаллизации капли. Найденные критические размеры, при которых частицы находятся в квазиджидком состоянии и способны к коалесценции и образованию сплава – твердого раствора, составляют, нм: для Nb – 2,1±2,2, Sn – 0,4, Pb – 0,6, Cd – 3,2. Границей области существования твердых растворов металлов в ниобии определены концентрации, ат.‰: Sn – 25,5, Pb – 23,0, Cd – 64,5. Твердый раствор представляет собой кристаллическую решетку матричного металла – ниобия, в которой размещены атомы свинца, кадмия и олова. В связи с тем, что размеры атомов внедряемых металлов отличаются от таковых у матричного ниобия, происходят изменение параметров решетки матрицы (Nb) и возникновение в ней дополнительных напряжений вплоть до разрушения последней. Параметры ОЦК-решетки твердых растворов увеличиваются с повышением концентраций Pb, Cd и Sn в связи с их большими, по сравнению с ниобием, размерами атомов. Для сплавов со свинцом и кадмием отмечена смена темпа роста кристаллической решетки, обусловленная сменой схемы размещения атомов примесей в матричной решетке ниобия. На основании полученных критических размеров частиц металлов оценены величины поверхностного натяжения на границе кристалл–раствор, составившие, Дж/м<sup>2</sup>: 1,17–1,22 (для Nb); 1,15·10<sup>-2</sup> (Sn); 1,48·10<sup>-2</sup> (Pb); 0,142 (Cd). Получение сплавов тугоплавкого ниобия с оловом, свинцом и кадмием является примером использования размерного эффекта при изготовлении новых материалов.

**Ключевые слова:** размерный эффект, ниобий, свинец, кадмий, олово, сплав, твердый раствор, термофлуктуационное плавление, параметр решетки, матрица, поверхностное натяжение.

**Володин В.Н.** – докт. физ.-мат. наук., докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов, Satbayev University, Институт металлургии и обогащения (ИМиО) (050010, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133); гл. науч. сотр. лаборатории ионно-плазменных технологий Института ядерной физики (ИЯФ) (050032, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Ибрагимова, 1). E-mail: Volodinv\_n@mail.ru.

**Тулеушев Ю.Ж.** – канд. техн. наук., вед. науч. сотр. лаборатории ионно-плазменных технологий ИЯФ. E-mail: Yuriy.tuleushev@inp.kz.

**Требухов С.А.** – канд. техн. наук, ассоц. проф., зам. ген. директора ИМиО, Satbayev University, Институт металлургии и обогащения (050013, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а). E-mail: vohubert@mail.ru.

**Ниценко А.В.** – канд. техн. наук, зав. лабораторией вакуумных процессов, Satbayev University, Институт металлургии и обогащения. E-mail: nitc@inbox.ru.

**Бурабаева Н.М.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов, Satbayev University, Институт металлургии и обогащения (ИМиО). E-mail: Nuri\_eng@mail.ru.

**Для цитирования:** Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Требухов С.А., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. Получение двойных сплавов ниобия с легкоплавкими металлами осаждением наночастиц. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2019. No. 5. С. 40–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-40-48.

*Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M.*

### **Binary niobium alloying with low-melting metals by precipitation of nanoparticles**

Binary niobium alloys with tin, lead and cadmium were obtained by precipitation of nanosized metal particles dispersed in low-pressure plasma using the thermal fluctuation melting effect. The thermal fluctuation melting effect implies that a small particle is in

the quasi-liquid state up to a certain critical size which, if exceeded due to steam condensation or fusion (coalescence) of other quasi-liquid particles, results in the drop crystallization. The critical sizes of particles being in the quasi-liquid state and capable of coalescing and forming an alloy – solid solution – were found: Nb – 2.1±2.2 nm, Sn – 0.4 nm, Pb – 0.6 nm, Cd – 3.2 nm. The following concentrations were determined as the boundary of a range where solid metal solutions exist in niobium, at%: Sn – 25.5, Pb – 23.0, Cd – 64.5. The solid solution is a crystal lattice of the niobium as a matrix metal comprising lead, cadmium and tin atoms. The Nb matrix lattice parameters change with additional stresses arising in it up to its destruction due to the fact that the atom sizes of embedded metals differ from those of matrix niobium. The body-centered cubic lattice parameters of solid solutions increase with the rising Pb, Cd и Sn concentrations since they have larger atomic sizes as compared to niobium. A change in the crystal lattice growth rate was observed for lead and cadmium alloys due to a change in the impurity atom arrangement in the niobium matrix lattice. The critical sizes of metal particles obtained were used to estimate surface tension parameters at the crystal/melt interface as follows: 1.17–1.22 J/m<sup>2</sup> for Nb, 1.15·10<sup>-2</sup> – for Sn; 1.48·10<sup>-2</sup> – for Pb; 0.142 – for Cd. Refractory niobium alloying with tin, lead and cadmium is an example of using the size effect to produce new materials.

**Keywords:** size effect, niobium, lead, cadmium, tin, alloy, solid solution, thermal fluctuation melting, lattice parameter, matrix, surface tension.

**Volodin V.N.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Tech.), prof., principal scientist of Laboratory of vacuum processes of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication (IMOB) (050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133), principal scientist of Laboratory of ion-plasma technology of the Institute of Nuclear Physics (INP) (050032, Republic of Kazakhstan, Almaty, Ibragimov str., 1). E-mail: Volodinv\_n@mail.ru.

**Tuleushev Yu.Zh.** – Cand. Sci. (Tech.), leading researcher of Laboratory of ion-plasma technology of INP. E-mail: Yuriy.tuleushev@inp.kz.

**Trebukhov S.A.** – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof., deputy general director of IMOB, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication (050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, Satpaev str., 22a). E-mail: vohubert@mail.ru.

**Nitsenko A.V.** – Cand. Sci. (Tech.), head of the Laboratory of vacuum processes, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication. E-mail: nitc@inbox.ru.

**Burabaeva N.M.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory of vacuum processes, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Benefication. E-mail: Nuri\_eng@mail.ru.

**Citation:** Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Binary niobium alloying with low-melting metals by precipitation of nanoparticles. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 40–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-40-48.

К настоящему времени существует проблема получения сплавов металлов, имеющих весьма большие различия в физических свойствах — таких, как температура плавления, давление пара, плотность и т.п. В то же время создание подобных сплавов предполагает новые их свойства, и требуются технологии получения потенциальных материалов с необычными характеристиками.

Одним из способов нивелирования различия, в первую очередь, температур плавления при получении твердых растворов — сплавов, является использование размерного фактора. Значительное, от нескольких десятков до сотен градусов, уменьшение температуры плавления дисперсных частиц различных металлов с уменьшением размеров капель вызвало всплеск интереса исследователей к этой области материаловедения. Первые сведения о понижении температуры плавления малых частиц чистых металлов относятся к середине 1940-х годов [1]. К настоящему времени выполнено весьма значительное количество работ, посвященных влиянию размера

частиц на температуру плавления [2–11], термодинамику малых образований [12–16], структуру материала, оформление процесса [17, 18] и многое другое. Подобные исследования повлекли за собой введение в научный обиход понятия «термофлуктуационное плавление» [19]. Последнее подразумевает пребывание весьма малой частицы в квазижидком состоянии до некоторого критического размера, превышение которого влечет за собой ее кристаллизацию.

Автор [16] при рассмотрении термодинамики малых систем отметил несколько ключевых моментов, в частности: для достаточно малых систем представления о фазовом состоянии и фазовых переходах теряют смысл; для очень малых и изолированных систем огромную роль начинают играть флуктуации; в таких системах становится невозможным разумное определение понятия температуры; температуры плавления и кипения жидких наноразмерных капель вещества всегда оказываются ниже соответствующих значений в объемной фазе того же материала и др.

Принимая во внимание изложенное, а также тот факт, что образование сплава — твердого раствора — является подтверждением пребывания ультрадисперсных частиц в квазижидком состоянии при низкой температуре, нами выполнено исследование по получению двойных сплавов ниобия с такими легкоплавкими металлами, как олово, свинец и кадмий, осаждением распыленных металлов, а также определению критических размеров нанокластеров, способных к коалесценции, и границ существования полученных таким образом материалов.

При выборе металлов и систем предпочтение было отдано элементам с очень большой разницей в величинах температуры плавления, °С [20]: Nb — 2460; Sn — 232; Pb — 327; Cd — 321 и температуры кипения (при которой давление пара равно атмосферному давлению), °С [21]: Nb — 4757; Sn — 2623; Pb — 1743; Cd — 766. Получение твердых растворов при температурах менее 200 °С является экспериментальным подтверждением преобладающего вклада размерного фактора в процесс образования сплавов вне зависимости от природы материала.

Следует отметить, что из указанных двойных систем лишь для системы Nb—Sn построена диаграмма состояния [20], где поле существования твердых растворов на основе ниобия при температурах ниже 200 °С практически вырождено. Диаграммы состояния для двух других систем (Nb—Pb и Nb—Cd) не построены. Причем если в первой из них известно о существовании соединения Nb<sub>3</sub>Pb, то какие-либо сведения о сплавах и соединениях ниобия с кадмием отсутствуют.

## Методика и техника эксперимента

Одним из способов формирования потоков ультрадисперсных частиц нанометровых (менее 100 нм) размеров является распыление металлов в плазме низкого давления. Исследования были выполнены с использованием ионно-плазменной установки авторской конструкции (рис. 1) с двумя независимыми магнетронными распылительными системами.

Установка представляет собой вакуумную камеру, на стенках которой размещены планарные магнетроны постоянного тока с водоохлаждаемыми мишенями. Внутри вакуумной камеры смонтирован цилиндр с возможностью вращения вокруг оси для крепления на нем и перемещения подложек относительно магнетронов. В качестве плаз-

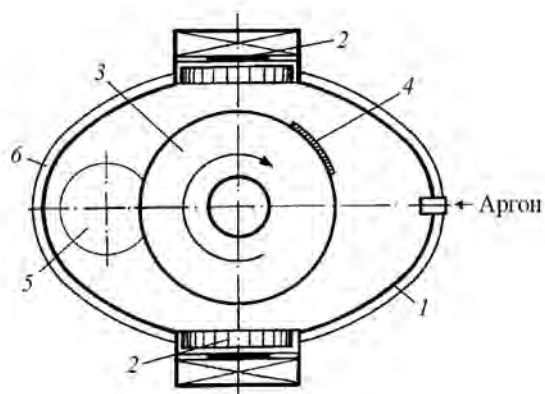


Рис. 1. Схема ионно-плазменной установки

1 — корпус вакуумной камеры; 2 — магнетроны; 3 — цилиндр; 4 — подложка; 5 — окно для эвакуации газов; 6 — кессон

образующего газа использован аргон, прошедший очистку на геттере — распыленном титане.

Температура подложек во время формирования образцов не превышала 100 °С. Соотношение концентраций металлов в образцах изменяли скоростью распыления мишеней магнетронных распылителей. Соотношение осажденных компонентов контролировали весовым способом — по количеству распыленного и осажденного металла во время формирования покрытия — и, параллельно, методом резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УСП-2-1 Института ядерной физики (Алматы).

В экспериментах применялись металлы с содержанием основного элемента, мас. %: Nb — 99,6; Sn — 99,99; Pb — 99,99; Cd — 99,98. Мишени выполнены в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 4 мм.

Приготовление образцов включало последовательные операции распыления мишеней из ниобия и второго входящего в сплав металла в плазме низкого давления и осаждения распыленных частиц на перемещающиеся относительно потоков плазмы необогреваемые подложки в виде островковых пленок (нанометровых субслоев) до предполагаемой суммарной толщины покрытия. Толщину субслоев рассчитывали делением суммарной толщины покрытия на количество проходов подложки относительно потоков металлосодержащей плазмы.

Использование толщины субслоя в качестве размерного фактора обусловлено тем, что изменение температуры плавления пленок с уменьшением их толщины аналогично таковому для малых частиц [1] вследствие того, что формирование их ведется по «островковому» принципу.

Определение критического размера частиц металлов осуществляли уменьшением толщины субслоев попеременным включением распылителей ниобия и второго металла в результате каждого пересечения перемещающейся подложкой потока металлосодержащей плазмы. Причем потоки с разноименными частицами металлов разнесены на 180 град друг относительно друга, что исключало образование растворов при касании или пересечении потоков. Кроме того, время перемещения подложки от осевой линии одного магнетронного распылителя до осевой линии второго составляло 3 с — этого времени достаточно для кристаллизации весьма малых частиц в предположении существования этого процесса. Критическим размером частиц металлов считали толщину субслоев, при которой происходило появление твердого раствора в покрытии.

Границей существования сплавов считали концентрацию элементов, при которой происходило появление других, кроме твердого раствора, фаз.

Для получения покрытий применяли подложки из поликора ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и монокристаллического кремния. Рентгеноструктурные исследования систем ниобия с оловом и свинцом выполнены на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с кобальтовым излучением ( $\lambda_{K\alpha} = 0,179021$  нм), системы Nb—Cd — на дифрактометре «D8 Advance» («Bruker», Германия) с медным излучением ( $\lambda_{K\alpha} = 0,154051$  нм) с графитовыми монохроматорами. Значение параметра решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от данной фазы.

## Результаты и их обсуждение

**Система Nb—Sn.** При определении критических размеров субслоев ниобия и олова в системе

Nb—Sn предварительно, для сравнения и точности идентификации, были получены пленки ниобия и олова путем поочередного нанесения короткопериодных (с малым числом периодов решетки) слоев (КПС) из двух идентичных мишеней при попеременном включении магнетронных распылителей. При этом получены следующие параметры решеток:

- объемно-центрированной кубической (ОЦК) ниобия:  $a = 0,3327 \pm 0,0004$  нм (КПС по 5,8 нм);
- гексагональной олова:  $a = 0,5831 \pm 0,0003$  нм,  $c = 0,3182 \pm 0,0002$  нм (КПС по 7,5 нм).

В пределах точности измерений параметры решетки олова соответствовали табличным значениям. После отжига составленной из КПС пленки ниобия при температуре 900 °С в течение 5 ч параметр его решетки уменьшился до  $a = 0,3305 \pm 0,0004$  нм, что также соответствовало табличному значению. Условия и результаты экспериментов для системы Nb—Sn (с произвольно взятой концентрацией олова ~25 ат.%) приведены в табл. 1.

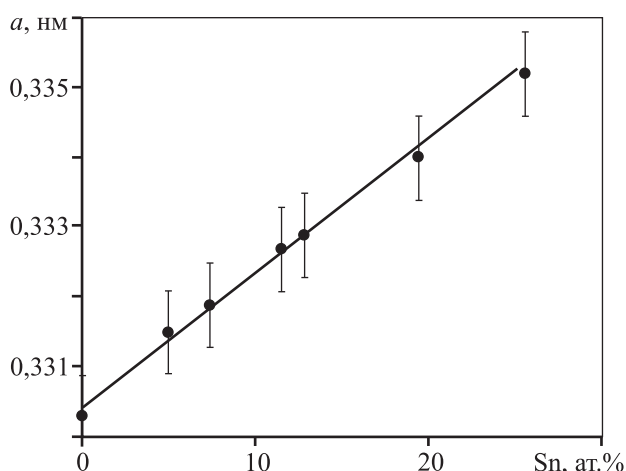
Дифрактометрическими исследованиями установлено, что до толщины единичных слоя ниобия 4,3 нм и олова 1,7 нм система Nb—Sn представлена отдельными рентгенографируемыми фазами, имеющими каждая свою кристаллическую решетку с табличными или несколько искаженными межатомными расстояниями и границу раздела фаз.

При последующем понижении размера частиц наблюдалось некоторое промежуточное состояние, при котором олово не выделяется в отдельную фазу, фиксируемую рентгенографически, но нет и твердого раствора. При достижении толщины субслоев 1 нм для ниобия и 0,4 нм для олова происходит самопроизвольное образование твердого раствора с типом кристаллической решетки ОЦК легируемого металла (Nb), но с измененным параметром вследствие присутствия второго элемента (Sn).

Таблица 1

**Толщина короткопериодных слоев, обнаруженные фазы и параметры решетки фаз в системе ниобий—олово**

Толщина слоев, нм		Параметры решетки обнаруженных фаз, нм		
Nb	Sn	Nb	Sn	
		<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
27,0	10,0	$0,3347 \pm 0,0009$	$0,5831 \pm 0,0003$	$0,3182 \pm 0,0002$
13,0	5,0	$0,3328 \pm 0,0008$	$0,5831 \pm 0,0003$	$0,3182 \pm 0,0002$
4,3	1,7	$0,3366 \pm 0,0012$	$0,5793 \pm 0,0006$	$0,3182 \pm 0,0002$
2,2	0,9	$0,3380 \pm 0,0004$	—	—
1,0	0,4	Твердый раствор олова в ниобии: $a = 0,3346 \pm 0,0004$		



**Рис. 2.** Зависимость параметра решетки твердого раствора олова в ниобии от концентрации олова

Для определения концентрационной границы существования твердых растворов изготовлены 10 пленочных образцов системы Nb—Sn в интервале концентраций 5,0—56,7 ат.% Sn. При этом толщину субслоев поддерживали в пределах, обеспечивающих образование твердых растворов непосредственно в процессе осаждения распыленных частиц металлов. В результате установлено существование сплавов до концентрации олова 25,5 ат.% в ниобии. Дальнейшее повышение доли олова в ниобии ведет к аморфизации системы. Изменение параметра решетки твердого раствора в зависимости от содержания олова в концентрационных пределах его существования приведено на рис. 2.

Зависимость параметра решетки твердого раствора с ростом концентрации олова в указанных пределах линейно увеличивается:  $a = 2 \cdot 10^{-4} x_{\text{Sn}} + 0,3305$  [нм], где  $x_{\text{Sn}}$  — концентрация олова, ат.%, что согласуется с известным положением о влиянии атомных размеров примеси на величину параметра решетки твердого раствора [22] — атомы

олова имеют ббльший атомный радиус  $[(r_a)_{\text{Sn}} = 0,1862$  нм], чем атомы ниобия  $[(r_a)_{\text{Nb}} = 0,1625$  нм].

Таким образом, получение сплавов осаждением нанокластеров позволяет в этом случае многократно повысить растворимость олова в ниобии по сравнению с традиционным способом изготовления — плавлением. Термическая же стабильность полученных твердых растворов требует дополнительных исследований.

**Система Nb—Pb.** Определение критических размеров КПС ниобия и свинца в системе Nb—Pb выполнено для ориентировочной концентрации ~20 ат.% Pb (остальное Nb) — результаты приведены в табл. 2.

Установлено, что до толщины единичных слоев ниобия и свинца соответственно 4,5 и 2,2 нм система Nb—Pb представлена отдельными фазами, имеющими каждая свою кристаллическую решетку с табличными или несколько искаженными межатомными расстояниями и границу раздела фаз.

При достижении толщины КПС 2,1 нм для ниобия и 1,0 нм для свинца происходит самопроизвольное образование твердого раствора с типом кристаллической решетки ниобия (ОЦК), но измененным параметром вследствие присутствия свинца.

Для установления концентрационной границы существования твердых растворов в системе Nb—Pb изготовлены 8 образцов в интервале концентраций 6,6—29,6 ат.% Pb. Толщину субслоев поддерживали в пределах, достаточных для образования твердых растворов. Выявлено существование сплавов до концентрации свинца 23,0 ат.% в ниобии. Увеличение концентрации свинца в ниобии более указанной сопровождается аморфизацией системы. Зависимость параметра решетки твердого раствора от содержания свинца в твердом растворе приведена на рис. 3.

Таблица 2

**Толщина короткопериодных слоев, обнаруженные фазы и параметры решетки фаз в системе ниобий—свинец**

Толщина слоев, нм		Параметры решетки (a, нм) обнаруженных фаз	
Nb	Pb	Nb	Pb
22,0	10,0	$0,3340 \pm 0,0009$	$0,4931 \pm 0,0002$
13,0	6,6	$0,3330 \pm 0,0007$	$0,4930 \pm 0,0002$
7,3	3,6	$0,3363 \pm 0,0011$	$0,4930 \pm 0,0001$
4,5	2,2	$0,3378 \pm 0,0012$	$0,4930 \pm 0,0001$
2,1	1,0	Твердый раствор свинца в ниобии: $a = 0,3346 \pm 0,0004$	
1,0	0,6	Твердый раствор свинца в ниобии: $a = 0,3348 \pm 0,0005$	

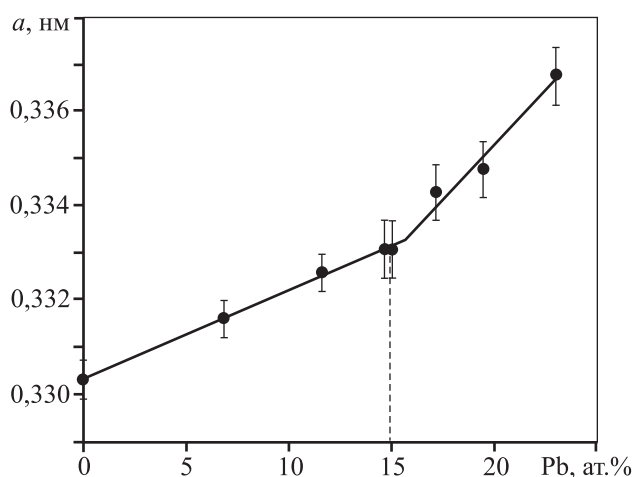


Рис. 3. Зависимость параметра решетки твердого раствора от концентрации свинца в ниобии

Параметр ОЦК-решетки ниобия линейно возрастает с повышением содержания свинца в сплаве с изломом данной зависимости при концентрации ~15 ат.% Pb. В интервале концентраций 0—15 ат.% Pb зависимость имеет вид  $a = 2 \cdot 10^{-4} x_{Pb} + 0,3305$  [нм], при 15—23,0 ат.% Pb —  $a = 4 \cdot 10^{-4} x_{Pb} + 0,3265$  [нм], где  $x_{Pb}$  — содержание свинца, ат.%. Рост параметра решетки твердого раствора обусловлен большим размером атома свинца в сравнении с ниобием [ $r_{aPb} = 0,1935$  нм]. Увеличение темпа роста  $a$  в интервале 15—23,0 ат.% Pb может быть объяснено следующим.

В ОЦК-решетке ниобия на элементарную ячейку приходится 2 атома. При рассмотрении многопериодической решетки полное заполнение при замене одного атома Nb в ней на один атом свинца соответствует концентрации 11,1 ат.% Pb. В присутствии двух атомов примеси на ячейку, хаотично расположенных в пространстве, предельная

концентрация свинца составляет 22,2 ат.% в силу того, что размер атома свинца на 19,1 % больше, чем ниобия. Последнее подтверждено экспериментально — увеличение содержания свинца более 23,0 ат.% приводит к разрушению матричной решетки вследствие накопления в ней больших упругих напряжений и аморфизации сплава. На основании этого расчетный слом тренда зависимости параметра решетки следует ожидать при ~14 ат.% Pb, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

**Система Nb—Cd.** Результаты определения критических размеров КПС ниобия и кадмия в системе Nb—Cd приведены в табл. 3.

В результате дифрактометрических исследований полученных образцов установлено (см. табл. 3), что при КПС ниобия и кадмия соответственно менее 2,2 и 3,2 нм получен твердый раствор кадмия в ниобии с ОЦК-структурой [23].

С целью определения концентрационных границ существования твердых растворов в системе Nb—Cd с размерами субслоев менее критических сформированы 11 образцов покрытий с содержанием кадмия от 13,8 до 84,2 ат.%.

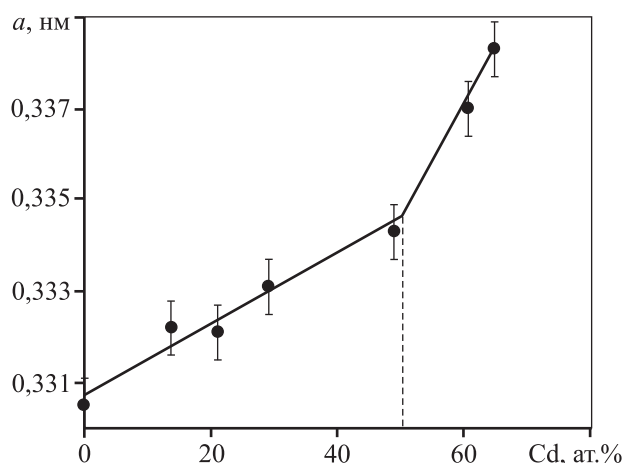
Результаты дифрактометрических исследований показали, что при концентрации кадмия в покрытии в интервале 0—64,5 ат.% (68,7 мас.%) пленки представлены твердыми растворами кадмия в ниобии с ОЦК-структурой. При содержании в покрытии 32,0 ат.% Nb и 68 ат.% Cd обнаружена неизвестная фаза (X). Твердых растворов на основе кадмия не выявлено.

На графической зависимости параметра решетки от концентрации кадмия в сплаве (рис. 4) имеются два линейных участка в интервалах 0—50,0 и 50,0—64,5 ат.% Cd, описываемых соответствен-

Таблица 3

Толщина короткопериодных слоев, обнаруженные фазы и параметры решетки фаз в системе ниобий- кадмий

Толщина слоев, нм		Параметры решетки обнаруженных фаз, нм		
Nb	Cd	Nb		Cd
		a		c
15,0	16,0	0,3340 ± 0,0009		0,2981 ± 0,0002
8,1	8,3	0,3345 ± 0,0007		0,2980 ± 0,0003
5,9	5,8	0,3353 ± 0,0011		0,2980 ± 0,0002
4,8	4,6	0,3358 ± 0,0012		0,2982 ± 0,0002
3,4	4,1	Nb аморфный		Cd аморфный
2,2	3,2	Твердый раствор кадмия в ниобии: a = 0,3326 ± 0,0005 нм		
0,9	2,1	Твердый раствор кадмия в ниобии: a = 0,3358 ± 0,0006 нм		



**Рис. 4.** Зависимость параметра решетки твердого раствора от концентрации кадмия в ниобии

но уравнениями  $a = 8 \cdot 10^{-5} x_{Cd} + 0,3306$  [нм] и  $a = 3 \cdot 10^{-4} x_{Cd} + 0,3218$  [нм], где  $x_{Cd}$  — содержание кадмия в сплаве, ат.%.  
 Видно, что пересечение линий соответствует концентрации кадмия в сплаве 50 ат.% и формально стехиометрии потенциального соединения NbCd. Однако дифрактометрические исследования показали наличие лишь фазы твердого раствора кадмия в ниобии. Во всех случаях твердый раствор представлен ОЦК-решеткой. Повышение содержания кадмия влечет за собой прогнозируемый рост параметра решетки вследствие того, что атомы кадмия имеют больший атомный радиус, чем атомы ниобия:  $(r_a)_{Cd} = 0,1727$  нм,  $(r_a)_{Nb} = 0,1625$  нм.

Увеличение темпа роста параметра решетки твердого раствора кадмия в ниобии после 50 ат.% Cd обусловлено, по нашему мнению, тем, что по мере накопления в решетке кадмий сначала замещает атом ниобия в центре элементарной ячейки, и после заполнения центров при увеличении его концентрации еще один атом кадмия встраивается в решетку ниобия, замещая атомы ниобия в одной из вершин куба.

Рассматривая в целом выполненное исследование по получению сплавов ниобия с оловом, свинцом и кадмием осаждением наноразмерных частиц, можно констатировать практическое подтверждение теории термофлуктуационного плавления, в соответствии с которой весьма малые частицы находятся в квазизидком состоянии, имеют возможность слияния весьма малых разномименных, имеющих значительные различия в физических свойствах, частиц металлов, что недо-

стижимо при традиционном термическом способе получения.

При проведении исследования не установлено влияние высокого давления пара кадмия на процесс образования сплавов, что косвенно свидетельствует о протекании формирования твердых растворов при низкой температуре.

Следует отметить, что критические размеры КПС олова и свинца с большой долей вероятности могут быть скорректированы в сторону больших значений, так как увеличение размеров субслоев олова и свинца и сохранение размеров КПС ниобия, соответствующих критическому, при существующем способе изготовления выводит систему вне пределов области существования твердых растворов вследствие получения систем с большей концентрацией легирующего элемента.

В связи с тем, что понижение температуры плавления ( $\Delta T$ , К) малых частиц металлов в большинстве случаев достаточно хорошо описывается гиперболой:

$$\Delta T = k/(2r), \quad (1)$$

где  $2r$  — размер частиц, м;  $k$  — коэффициент, Км, нами определены коэффициенты  $k$  в уравнении (1) при снижении температуры плавления от массивных образцов ниобия ( $T_0$ ) до  $T = 373$  К (100 °С) (табл. 4).

Полученные коэффициенты в гиперболическом уравнении позволяют оценить понижение температур плавления указанных металлов в зависимости от размеров частиц.

Вместе с тем понижение температуры плавления описывают формулой Томсона без учета поправки Лапласа на изменение давления в жидкой капле вследствие малой ее величины:

$$\Delta T = T_0 - T = 2\sigma T_0 / (\Delta H \rho_s r),$$

где  $T_0$  — температура плавления массивного образца, К;  $T$  — температура плавления [К] частицы радиусом  $r$ , м;  $\Delta H$  — теплота плавления на едини-

Таблица 4  
**Коэффициент  $k$  [К·м] уравнения (1) для рассматриваемых металлов**

Система	Nb	Sn	Pb	Cd
Nb–Sn	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-8}$	–	–
Nb–Pb	$4,96 \cdot 10^{-6}$	–	$1,36 \cdot 10^{-7}$	–
Nb–Cd	$5,19 \cdot 10^{-6}$	–	–	$7,07 \cdot 10^{-7}$

Таблица 5  
Поверхностное натяжение металлов  
на границе кристалл—расплав

Система	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>			
	Nb	Sn	Pb	Cd
Nb—Sn	0,56	$1,15 \cdot 10^{-2}$	—	—
Nb—Pb	1,17	—	$1,48 \cdot 10^{-2}$	—
Nb—Cd	1,23	—	—	0,142

цу массы, Дж/кг;  $\rho_s$  — плотность кристаллической частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе кристалл—расплав, Дж/м<sup>2</sup>.

Для расчетов значения плотности и теплоты плавления металлов заимствованы из справочного издания [24], затем для  $\sigma$  они пересчитаны на размерность Дж/кг.

Оценочно рассчитанные (для температуры 100 °С) значения поверхностного натяжения металлов на границе кристалл—расплав приведены в табл. 5.

Видно, что поверхностное натяжение для наноразмерных частиц ниобия на один—два порядка отличается от такового для олова, свинца и кадмия. Величина  $\sigma$  для свинца достаточно хорошо согласуется с данными работы [12], в которой на основании электронно-микроскопических исследований вычислена для частиц свинца размером 10—300 нм величина межфазной энергии:  $\sim 6,9 \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup>, что совпадает с нашими данными при размере Pb-частиц 25 нм. Полученные данные помимо металлургов-технологов могут быть полезны для исследователей в области металлостроения и физики металлов.

## Заключение

В результате выполненного исследования подтверждена возможность пребывания в квазижидком состоянии ультрадисперсных частиц металлов, способных к коалесценции и образованию сплавов при низкой температуре. Установлено, что уменьшение размеров частиц ниобия (менее 1,0—2,2 нм), кадмия (<3,2 нм), олова и свинца (<1 нм) приводит к образованию твердых растворов на основе ниобия при температуре около 100 °С. Параметры ОЦК-решетки твердых растворов увеличиваются из-за большего размера атомов олова, свинца и кадмия по отношению к ниобию. Для систем ниобия со свинцом и кадмием отмечена

смена темпа роста кристаллической решетки, обусловленная сменой схемы размещения атомов примесей в матричной решетке ниобия. Отсутствие влияния высокого давления пара кадмия подтверждает протекание процесса образования сплавов при низкой температуре.

На основании полученных критических размеров частиц металлов оценены величины поверхностного натяжения на границе кристалл—расплав, составившие  $\sigma = 0,56 \div 1,22$  Дж/м<sup>2</sup> для ниобия, на один—два порядка меньше — для олова и свинца и на порядок (0,142 Дж/м<sup>2</sup>) — для кадмия. Получение твердых растворов (сплавов) тугоплавкого ниобия с оловом, свинцом и кадмием является технологическим примером использования размерного эффекта при изготовлении новых материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP05132506/ГФ).*

## Литература/References

1. Векшинский С.А. Новый метод металлографического исследования сплавов. М.: Огиз-Гостехиздат, 1944. *Vekshinskii S.A. New method for metallographic study of alloys. Moscow: Ogiz-Gostekhizdat, 1944 (In Russ.).*
2. Жданов Г.С., Верцнер В.Н. Непосредственное наблюдение процессов конденсации и кристаллизации ртути. *Физика твердого тела*. 1966. Т. 8. No. 4. P. 1021—1027. *Zhdanov G.S., Vertsner V.N. Direct observation of the processes of condensation and crystallization of mercury. Fizika tverdogo tela. 1966. Vol. 8. No. 4. P. 1021—1027 (In Russ.).*
3. Peppiatt S.J. The melting of small particles. II. Bismuth. *Proc. Royal Soc. A. London*. 1975. Vol. A345. No. 1642. P. 401—412.
4. Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffrayon des electrons. *Thin Solid Films*. 1977. Vol. 46. No. 2. P. 177—185.
5. Жданов Г.С. Температурный гистерезис фазового перехода и механизм кристаллизации тонких металлических пленок. *Физика твердого тела*. 1977. Vol. 19. No. 1. С. 299—301. *Zhdanov G.S. Temperature hysteresis of the phase transition and the mechanism of crystallization of thin metal films. Fizika tverdogo tela. 1977. Vol. 19. No. 1. P. 299—301 (In Russ.).*
6. Овсиенко Д.Е., Маслов В.В., Костюченко В.П. Переохлаждение никеля и кобальта в малых объемах. *Кристаллография*. 1971. Vol. 16. No. 2. С. 405—407.



- Ovsienko D.E., Maslov V.V., Kostyuchenko V.P.* Supercooling of nickel and cobalt in small volumes. *Kristallografiya*. 1971. Vol. 16. No. 2. P. 405–407 (In Russ.).
7. *Buffat Ph., Borel J.-P.* Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*. 1976. Vol. 13. No. 6. P. 2287–2298.
  8. *Perepezko J.H., Rasmussen D.H.* Solidification of highly supercooled liquid metal and alloys. *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. Vol. 156–158. P. 463–472.
  9. *Roduner E.* Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* 2006. Vol. 35. P. 583–592. DOI: 10.1039/b502142c.
  10. *Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q.* Size dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. No. 2. P. 248–253.
  11. *Jiang H., Moon K., Dong H.* Size dependent melting properties of tin nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 429. No. 4. P. 492–496.
  12. *Stowell M.J.* The solid-liquid interfacial free energy of lead from supercooling data. *J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 1970. Vol. 22. No. 176. P. 1–6.
  13. *Qingshan F., Yongqiang X., Zixiang C.* Size — and shape — dependent surface thermodynamic properties of nanocrystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2018. Vol. 116. P. 79–85.
  14. *Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F.* Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix. *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. No. 4. P. 043515 (1–4).
  15. *Luo W., Su K., Li K., Li Q.* Connection between nanostructured materials' size dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials. *Solid State Commun.* 2011. Vol. 151. No. 3. P. 229–233.
  16. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010.  
*Roduner E.* Dimensional effects in nanomaterials. Moscow: Tekhnosfera, 2010 (In Russ.).
  17. *Takagi M.* Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metals films. *J. Appl. Phys.* 1954. Vol. 9. No. 3. P. 359–369.
  18. *Pocza J.F.* Investigation of nucleation by «in situ» technique. In: *Int. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunct. and Layer Struct.* (Budapest). 1970. Vol. 3. P. 61–78.
  19. *Скрпнов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.  
*Skripov V.P., Koverda V.P.* Spontaneous crystallization of supercooled liquids. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
  20. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 2. Кн. 1. С. 529, 551.  
State diagrams of double metallic systems. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001. Vol. 2. Iss. 1. P. 529, 551 (In Russ.).
  21. *Володин В.Н.* Фазовый переход жидкость-пар в двойных системах кадмия. Алматы: ОПНИ—ИЯФ, 2013. С. 151, 153, 184.  
*Volodin V.N.* Liquid-vapor phase transition in double cadmium systems. Almaty: OPNI — IYaF, 2013. P. 151, 153, 184 (In Russ.).
  22. *Кан Р.У., Хаазен П.* Физическое металловедение. М.: Metallurgia, 1987. Т. 1, 2.  
*Kan R.U., Haazen P.* Physical metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1987. Vol. 1, 2 (In Russ.).
  23. *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М.* Размерный эффект при формировании сплава ниобия с кадмием ультрадисперсными частицами при низкой температуре. *Комплекс. использ. минер. сырья*. 2018. No. 4. P. 98–104.  
*Volodin V.N., Tuleushev Ju.Zh., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M.* Dimensional effect in forming the niobium alloy with cadmium ultradispersed particles with low temperature. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2018. No. 4. P. 98–104 (In Russ.).
  24. Физические величины: Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 99, 289.  
Physical quantities. Ed. I.S. Grigor'ev, E.Z. Meilikhov. Moscow: Energoatomizdat, 1991. P. 99, 289 (In Russ.).

## СОРБЦИЯ СКАНДИЯ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2019 г. Вей Мое Аунг, М.В. Марченко, И.Д. Трошкина

Российский химико-технологический университет (РХТУ) им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Статья поступила в редакцию 22.04.19 г., доработана 29.06.19 г., подписана в печать 03.07.19 г.

В статических условиях изучена адсорбция скандия активированными углями марок ВСК, ДАС и ПФТ (Россия), полученными из различного сырья (соответственно скорлупа кокосового ореха, антрацит, отходы реактопластов) из сернокисло-хлоридных растворов ( $\text{pH} = 2$ ), моделирующих состав растворов подземного выщелачивания полиметаллических руд. Установлено, что сорбция скандия углями марок ДАС и ВСК протекает с наиболее высокими коэффициентами распределения ( $133$  и  $45,8 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно). При этом сорбция скандия углем ДАС характеризуется и большим объемным коэффициентом ( $116 \text{ см}^3_{\text{р-ра}}/\text{см}^3_{\text{угля}}$ ). Изотермы сорбции скандия этими углями имеют линейный характер и описываются уравнением Генри с константами  $133 \pm 21$  и  $46 \pm 7 \text{ см}^3/\text{г}$ . Методом ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые сорбции скандия, линеаризация которых по кинетическим моделям псевдопервого, псевдovторого порядка, модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера–Морриса свидетельствует о том, что кинетика сорбции скандия углем ВСК с более высоким значением коэффициента корреляции ( $0,999$ ) описывается с помощью модели псевдovторого порядка. Обработка кинетических данных по сорбции скандия углем ДАС показала, что при использовании всех моделей коэффициент корреляции низкий ( $<0,939$ ), при этом наибольшее значение наблюдается при применении внутридиффузионной модели. Высказано предположение, что процесс сорбции скандия протекает в смешанно-диффузионной области. В статических условиях изучена возможность элюирования скандия с углей ВСК и ДАС раствором карбоната натрия ( $10\%$ ) – степень десорбции скандия за две ступени элюирования составила  $84,0$  и  $90,4\%$  соответственно.

**Ключевые слова:** скандий, сорбция, активированный уголь, изотерма, сорбционная емкость, константа Генри, кинетические модели, константа скорости, десорбция.

**Вей Мое Аунг** – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., 9). E-mail: june.moehet.mh@gmail.com.

**Марченко М.В.** – студент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева. E-mail: mara5803@yandex.ru.

**Трошкина И.Д.** – докт. техн. наук, проф. кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева. E-mail: tid@rctu.ru.

**Для цитирования:** Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д. Сорбция скандия активированными углями из сернокисло-хлоридных растворов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 49–55.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-49-55.

*Wai Moe Aung, Marchenko M.V., Troshkina I.D.*

### Scandium adsorption from sulfuric-chloride solutions with activated carbons

The study covers scandium adsorption in batch conditions by VSK, DAS and PFT activated carbon grades (Russia) of different origin (coconut shell, anthracite, thermoset waste, respectively) from sulfuric acid-chloride solutions ( $\text{pH} = 2$ ) simulating the composition of the underground leaching solutions of polymetallic ores. It was found that scandium adsorption by DAS and VSK carbons proceeds with the highest distribution coefficients ( $133$  and  $45.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively). Isotherms of scandium adsorption with these carbons are linear and described by the Henry equation with constants  $133 \pm 21$  and  $46 \pm 7 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively. A limited solution volume method was used to obtain the integral kinetic curves of scandium adsorption. Their linearization according to the kinetic models of the pseudo-first, pseudo-second order, the Elovich model and the Weber–Morris intra-particle diffusion model indicates that the kinetics of scandium adsorption with VSK carbon having a higher correlation coefficient ( $0.999$ ) is described using the pseudo-second order model. Description of the kinetic data obtained during the adsorption of scandium with DAS carbon showed that for all the models used the correlation coefficient is low ( $<0.939$ ), while the highest value is observed when using the intra-particle diffusion model. It was suggested that the scandium adsorption process occurs in the mixed diffusion region. The possibility of scandium elution from VSK and DAS carbons with sodium carbonate solution ( $10\%$ ) was studied in batch conditions, where the degree of scandium desorption in two stages of elution was  $84.0$  and  $90.4\%$ , respectively.

**Keywords:** scandium, adsorption, activated carbon, isotherm, sorption capacity, Henry constant, kinetic models, rate constant, desorption.

**Wai Moe Aung** — postgraduate student of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq., 9). E-mail: june.moehtet.mh@gmail.com.

**Marchenko M.V.** — student of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. E-mail: mara5803@yandex.ru.

**Troshkina I.D.** — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. E-mail: tid@rctu.ru.

**Citation:** *Wai Moe Aung, Marchenko M.V., Troshkina I.D.* Scandium adsorption from sulfuric-chloride solutions with activated carbons. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 49–55 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-49-55.

Скандий — один из самых рассеянных элементов Периодической системы Менделеева, наиболее емкими областями потребления которого являются производство сплавов на основе алюминия, в том числе для самолетостроения и спортивного инвентаря, твердооксидных топливных элементов и мощных металлогалогенных ламп, лазерная техника, специальная керамика [1]. Промышленное использование скандия ограничивается его высокой ценой, обусловленной низким содержанием в сырье и сложной технологией получения. Дляпутного извлечения скандия из растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке различных видов сырья — бокситов, урановых руд, ильменитов, вольфрамитов, касситеритов, циркона, с содержанием 1–200 г/т, применяются, как правило, адсорбционные и экстракционные методы [2–19]. При использовании экстрагентов и материалов, их содержащих, — импрегнатов или ТВЭКСов [6, 14, 15] — наблюдаются потери экстрагентов за счет растворимости, что увеличивает стоимость извлечения скандия из его разбавленных растворов.

Применение в адсорбционных процессах извлечения скандия, присутствующего в растворах в виде катиона или в составе анионных комплексов [2], как традиционных анионитов, так и селективных комплексообразующих, в основном дорогостоящих фосфорсодержащих ионитов [3, 4], отличает длительное время установления равновесия: от 4–6 ч. При использовании волокнистых материалов для извлечения металлов можно повысить скорость процессов [16], однако их объемная емкость значительно ниже, что может привести к значительному увеличению объема применяемых адсорбционных аппаратов. Альтернативными адсорбционными материалами, имеющими зачастую лучшие, по сравнению с гранулированными синтетическими органическими смолами, кинетические характеристики, могут быть активированные угли [17, 18].

Цель работы — исследование сорбционных характеристик по скандию российских активированных углей последнего поколения при его извлечении из сернокисло-хлоридных растворов.

## Методика экспериментов

Активированные угли, используемые в работе, изготовлены в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь, Моск. обл.) из различного сырья: кокосового ореха, каменного угля — антрацита, отходов реактопластов. Их характеристики представлены в табл. 1 [18].

Уголь ДАС отличается высокая насыпная плотность. В сравнении с изучаемыми углями развитый объем микропор, ответственных за емкостные характеристики [18], характерен для угля ВСК, полученного из скорлупы кокосового ореха (см. табл. 1).

Эксперименты по сорбции скандия в активированных углях проводили в статических условиях при комнатной температуре из сернокисло-хлоридных растворов ( $[\text{SO}_4^{2-}]$ , 10 г/дм<sup>3</sup>;  $[\text{Cl}^-]$ , 1 г/дм<sup>3</sup>) с концентрацией скандия 0,44 ммоль/дм<sup>3</sup> (20 мг/дм<sup>3</sup>) и кислотностью, соответствующей pH = 2. Состав растворов моделировал состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльного сырья [20]. Соотношение фаз уголь : раствор при сорбции составляло 1 : 500 (г : см<sup>3</sup>). После контакта фаз при периодическом перемешивании (120 мин<sup>-1</sup>) на лабораторном встряхивателе ЛАБ-ПУ-02 в течение 3 сут и их разделения декантированием определяли концентрацию скандия в водной фазе с помощью фотометрического метода [2]. По разнице концентраций скандия в исходном и конечном растворах с учетом соотношения фаз рассчитывали содержание (сорбционную емкость,  $SE$ ) скандия в угле. Коэффициент распределения скандия ( $K_d$ ) в угле вычисляли как отношение равновесной сорбционной емкости угля по скандию

Таблица 1  
Характеристики активированных углей различного происхождения

Показатели	Марка активированного угля		
	ВСК	ПФТ	ДАС
Исходное сырье	Скорлупа кокосового ореха	Отходы реактопластов	Антрацит
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	387	290	872
Прочность, % (ГОСТ 16188-70)	87,6	84,5	83,3
Содержание золы, %	3,3	12,1	7,1
Объем пор, см <sup>3</sup> /г:			
суммарный	0,98	1,28	0,23
макропоры	0,05	0,35	0,03
мезопоры	0,10	0,26	0,07
микропоры	0,83	0,67	0,13
Размер микропор, нм	1,51	1,70	1,55
Адсорбционная способность, мг/г:			
по йоду	1150	1100	600
по метиленовому голубому	327	245	58

(ммоль/г или ммоль/см<sup>3</sup>) к его равновесной концентрации в растворе (ммоль/дм<sup>3</sup>).

Кинетику сорбции скандия углями изучали методом ограниченного объема раствора на установке с термостатируемыми ячейками при комнатной температуре (погрешность измерения температуры ±0,1 град). Отношение навески угля (г) к объему раствора (см<sup>3</sup>) составляло 1 : 500.

Десорбцию скандия из насыщенных активированных углей осуществляли при комнатной температуре в статических условиях при периодическом перемешивании на встряхивателе. Соотношение фаз уголь : раствор составляло 1 : 200 (г : мл). Отделенный от угля элюат анализировали на скандий и по балансовому соотношению с учетом емкости насыщенного сорбента определяли остаточную емкость и степень десорбции.

## Результаты и их обсуждение

Данные по сорбции скандия из модельных растворов углями (табл. 2) позволяют выбрать активированные угли марок ДАС и ВСК как обладающие наиболее высокими массовым (133 и 45,8 см<sup>3</sup>/г) и объемным (116 и 17,8 см<sup>3</sup><sub>р-ра</sub>/см<sup>3</sup><sub>угля</sub>) коэффициентами распределения скандия.

С использованием этих углей получены изотермы сорбции. Изотерма описывает равновесие в системе «сорбируемый элемент — сорбент» и является одной из основных характеристик сорбцион-

ного материала, позволяющей рассчитать емкость сорбента при извлечении элемента из различных по концентрации растворов, а также количество ступеней сорбции, необходимых для расчета оборудования.

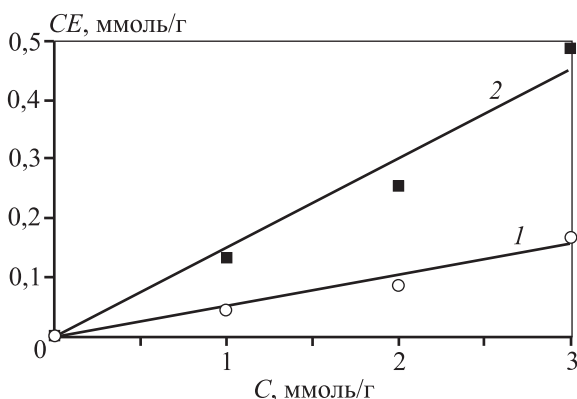
Полученные изотермы сорбции скандия углями ВСК и ДАС из сернокисло-хлоридных растворов указанного выше состава (рис. 1) имеют линейный характер и могут быть описаны уравнением Генри [21, 22].

Рассчитанные по изотермам сорбции скандия углями ДАС и ВСК константы Генри составили 133 ± 21 и 46 ± 7 см<sup>3</sup>/г соответственно. Эти значения свидетельствуют о достаточно высокой сорбционной способности по скандию исследуемых углей. Такую емкость по скандию для угля ВСК можно объяснить тем, что он обладает наиболь-

Таблица 2  
Сорбция скандия активированными углями ВСК, ПФТ и ДАС из сернокисло-хлоридных растворов\*

Марка угля	CE·10 <sup>2</sup> , ммоль/г	K <sub>d</sub>	
		Массовый, см <sup>3</sup> /г	Объемный, см <sup>3</sup> <sub>р-ра</sub> /см <sup>3</sup> <sub>угля</sub>
ВСК	1,62	45,8	17,8
ПФТ	1,43	40,5	13,3
ДАС	4,70	133	116

\* [Sc<sup>3+</sup>] – 20 мг/дм<sup>3</sup>, [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> – 10 г/дм<sup>3</sup>, [Cl]<sup>-</sup> – 1 г/дм<sup>3</sup>, рН = 2, Т : Ж = 1 : 500 (г : см<sup>3</sup>)



**Рис. 1.** Изотермы сорбции скандия активированными углями ВСК (1) и ДАС (2) из сернохлоридных растворов

шим объемом микропор — 0,83 см<sup>3</sup>/г (см. табл. 1) среди рассматриваемых углей. Что касается активированного угля ДАС, то повышенное сродство органофильного скандия к нему, видимо, связано с наличием на поверхности и в объеме этого угля соединений, способных к физической адсорбции и ионному обмену с сорбируемым катионом скандия (Sc<sup>3+</sup> или [Sc(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>) или скандийсодержащей соли (сульфата, хлорида).

Как показали результаты кинетических исследований сорбции скандия из модельных сернохлоридных растворов активированными углями (рис. 2), интегральные кинетические кривые сорбции скандия на углях имеют характерную выпуклую форму.

Данные этих кривых были обработаны в соответствии с кинетическими уравнениями моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, а также модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера—Морриса [21, 22] (рис. 3), которые в линейной форме имеют вид

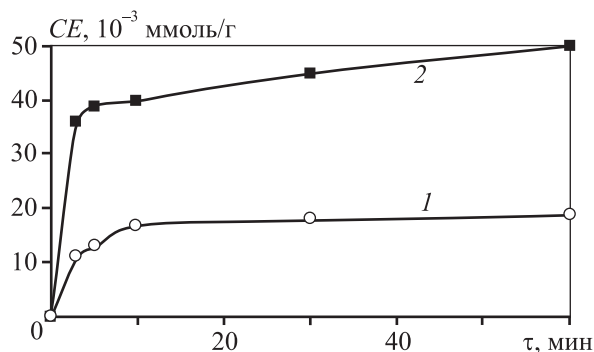
$$\log(Q_e - Q_\tau) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} \tau,$$

$$\frac{\tau}{Q_\tau} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau,$$

$$Q_\tau = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \tau,$$

$$Q_\tau = k_p \tau^{1/2} + B,$$

где  $Q_e$ ,  $Q_\tau$  — величины адсорбции равновесная и в момент времени  $\tau$ , ммоль/г;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости (псевдопервый и псевдвторой по-



**Рис. 2.** Интегральные кинетические кривые сорбции скандия углями ВСК (1) и ДАС (2)

рядок), мин<sup>-1</sup> и г·(ммоль·мин)<sup>-1</sup> соответственно;  $k_p$  — константа скорости внутренней диффузии, мг/(г·мин<sup>1/2</sup>);  $B$  — константа, мг/г;  $\alpha$  — начальная скорость адсорбционного процесса, г/(ммоль·мин);  $\beta$  — константа Еловича, г·моль<sup>-1</sup>.

Кинетические константы, полученные обработкой данных по моделям псевдопервого и псевдвторого порядка, модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера—Морриса [20] (табл. 3) свидетельствуют о том, что кинетика адсорбции скандия активированным углем ВСК с более высоким значением коэффициента корреляции описывается с использованием модели псевдвторого порядка.

Данные же по кинетике сорбции углем ДАС адекватно описываются уравнением внутридиффузионной модели, которая, в отличие от модели псевдвторого порядка, позволяет провести идентификацию механизма сорбции. Константа  $B$  в уравнении пропорциональна толщине пограничного слоя (пленке). Если она не равна нулю, т.е. прямая не проходит через начало координат, что имеет место при обработке кинетических данных по сорбции не только углем ДАС, но и ВСК, то процесс сорбции протекает во внешнедиффузионной либо смешанно-диффузионной областях.

Исходя из полученных данных, с учетом значительного содержания микропор в выбранных активированных углях, можно предположить, что в лимитирующую стадию сорбции скандия значительный вклад вносит внутренняя диффузия и процесс контролирует смешанная диффузия.

Для оценки возможности элюирования скандия использовали раствор карбоната натрия с концентрацией 10 %. Элюирование проводили в две ступени. Рассчитанные значения остаточной

Таблица 3  
Константы скорости сорбции скандия углями ДАС и ВСК

Модель							
псевдопервого порядка		псевдовторого порядка		Еловича		внутренней диффузии Вебера–Морриса	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	$R^2$	$k_2, \text{Г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	$R^2$	$\beta, \text{Г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$	$R^2$	$k_p, \text{МГ} / \text{Г}$	$R^2$
ДАС							
0,003	0,793	0,511	0,793	120	0,753	0,37	0,939
ВСК							
0,027	0,429	1,204	0,999	33,67	0,885	0,15	0,979

Таблица 4  
Десорбция скандия с углей ВСК и ДАС раствором карбоната натрия (10 %)

Марка угля	$CE_{исх} \cdot 10^2, \text{ммоль} / \text{Г}$	$CE_1 \cdot 10^2, \text{ммоль} / \text{Г}$	$CE_2 \cdot 10^2, \text{ммоль} / \text{Г}$	Степень десорбции, %
ВСК	1,62	0,66	0,26	84,0
ДАС	4,70	1,52	0,45	90,4

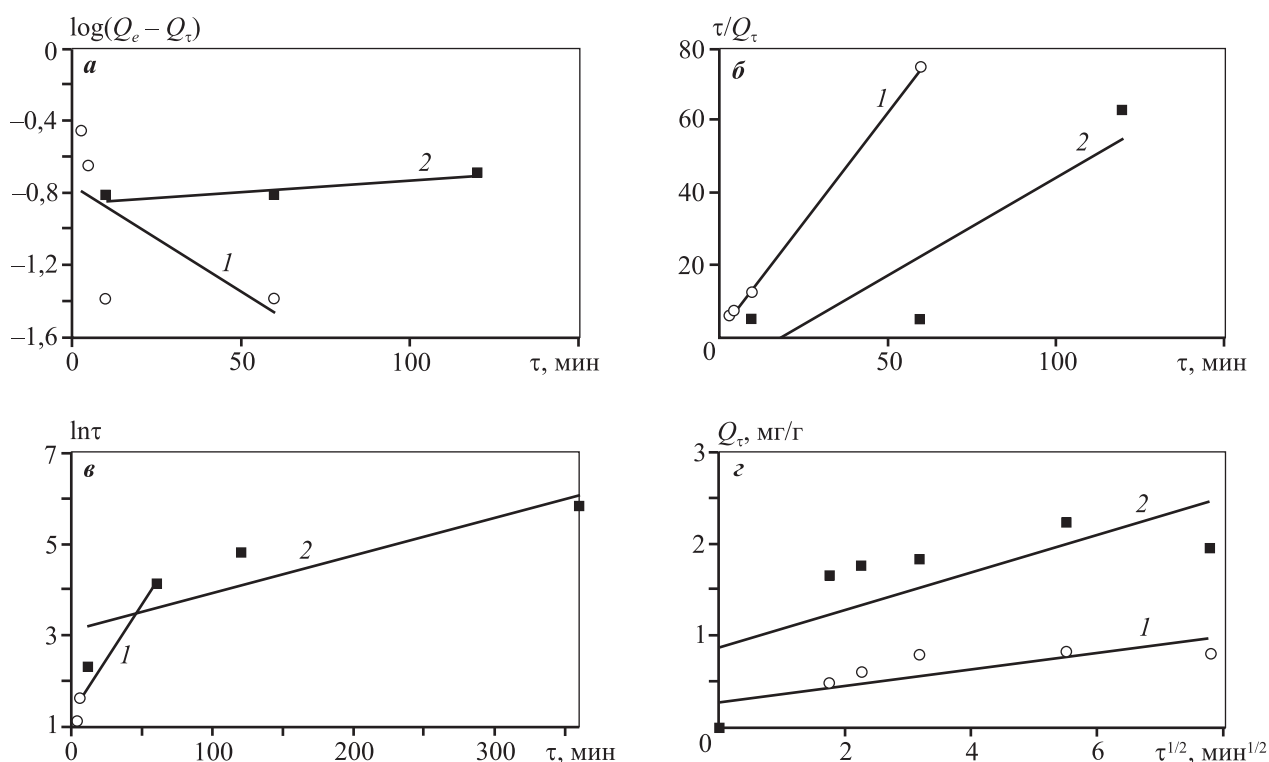


Рис. 3. Линеаризация кинетических данных по адсорбции скандия на углях ВСК (1) и ДАС (2) по модели псевдопервого (а) и псевдовторого (б) порядка, по модели Еловича (в) и модели внутренней диффузии Вебера–Морриса (г)

емкости после первой ( $CE_1$ ) и второй ( $CE_2$ ) ступеней, а также степени десорбции представлены в табл. 4.

Данные по десорбции скандия из углей ВСК и ДАС свидетельствуют о хорошей эффективности

выбранного элюента — степень десорбции за два контакта в статических условиях составляет 84,0 и 90,4 % соответственно, что позволяет прогнозировать полноту десорбции в динамических условиях осуществления процесса.

## Заключение

Полученные равновесные и кинетические характеристики сорбции скандия из модельных серноокисло-хлоридных растворов выбранными в работе активированными углями марок ДАС и ВСК, а также оценка его элюирования раствором карбоната натрия свидетельствуют о том, что уголь ДАС может быть использован в гидрометаллургических процессах попутного извлечения скандия при комплексной переработке различных видов скандийсодержащего полиметалльного сырья.

Сорбция скандия на угле ДАС, сырьем для которого является антрацит, характеризуется высоким объемным ( $116 \text{ см}^3_{\text{р-ра}}/\text{см}^3_{\text{угля}}$ ) коэффициентом распределения. Изотерма сорбции в области изучаемых концентраций скандия имеет линейный характер и описывается уравнением Генри с константой  $133 \pm 21 \text{ см}^3/\text{г}$ . Процесс сорбции углем ДАС протекает в смешанно-диффузионной области. При этом кинетические данные по сорбции скандия описываются с использованием внутридиффузионной модели Вебера—Морриса.

Авторы выражают благодарность докт. техн. наук, проф. В.М. Мухину за предоставленные образцы активированных углей и консультации.

## Литература/References

- Обзор рынка скандия в России и мире. М.: ИГ «Инфомайн», 2017.  
The review of the market of scandium in Russia and the world. Moscow: IG «Infomain», 2017 (In Russ.).
- Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.  
*Komissarova L.N.* Inorganic and analytical chemistry of scandium. Moscow: Editorial URSS, 2001 (In Russ.).
- Смирнов А.Л., Титова С.М., Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Попонин Н.А., Свицкий И.А. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами. *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2016. Т. 16. No. 4. С. 439—445.  
*Smirnov A.L., Titova S.M., Rychkov V.N., Kirillov E.V., Poponin N.A., Svirskii I.A.* Sorption of scandium by phosphate-based ion exchangers. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2016. Vol. 16. No. 4. P. 439—445 (In Russ.).
- Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. Сорбция скандия из серноокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок. *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2015. No. 4. С. 563—570.  
*Sokolova Yu.V., Pirozhenko K.Yu.* Sorption of scandium from sulfuric acid solutions using a phosphorus-containing ion exchangers industrial brands. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2015. No. 4. P. 563—570 (In Russ.).
- Яценко С.П., Пасечник Л.А. Скандий: наука и технология. Екатеринбург: Изд-во Урал. федерал. ун-та, 2016.  
*Yatsenko S.P., Pasechnik L.A.* Scandium: science and technology. Ekaterinburg: Izd-vo UrFU, 2016.
- Korovin V., Pogorelov Yu. Comparison of scandium recovery mechanisms by phosphorus-containing sorbents, solvent extractants and extractants supported on porous carrier. In: *Scandium: compounds, productions and applications*. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2011. P. 77—100.
- Weiwei Wang, Yoko Pranolo, Chu Yong Cheng. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 108. P. 96—102. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.02.001.
- Wang, W., Yong C.C. Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2011. Vol. 86. No. 10. P. 1237—1246.
- Korovin V., Shestak Y., Pogorelov Yu., Cortina J.L. Solvent extraction and liquid membranes: fundamentals and applications in new materials. *CRC Press, Taylor and Francis Group*, 2008. P. 278—299.
- Wang W., Pranolo Y., Yong C.C. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1—2. P. 100—108.
- Fujinaga K., Yoshimori M., Nakajima Y., Oshima S., Watanabe Y., Stevens G.W., Komatsu Y. Separation of Sc(III) from ZrO(II) by solvent extraction using oxidized Phoslex DT-8. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 133. P. 33—36.
- Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 108. P. 96—101.
- Rychkov V.N., Semenishchev V.S., Mashkovtsev M.A., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Bunkov G.M., Botalov M.S. Deactivation of the scandium concentrate recovered from uranium leach liquors. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 310. No. 3. P. 1247—1253. DOI: 10.1007/s10967-016-4990-3.
- Пьяе Пьо Аунг, Трошкина И.Д., Веселова О.А., Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты. *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2017. Т. 17. No. 1. С. 45—53.  
*Pyae Phy Aung, Troshkina I.D., Veselova O.A., Davidovich Yu.A., Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* Sorption of scan-

- dium supersewn polystyrene impregnate containing organophosphorus acids. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2017. Vol. 17. No. 1. P. 45—53 (In Russ.).
15. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов. *Рос. хим. журн.* 2017. Т. LXI. No. 4. С. 54—65.  
*Troshkina I.D., Obruchnikova Ya.A., Pestov S.M.* Sorption of metals with materials of mobile extractants. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2017. Vol. LXI. No. 4. P. 54—65 (In Russ.).
16. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous ion exchangers. In: *Ion Exchange technology I: Theory and materials*. Chapter 9. Eds. Inamuddin, M. Luqman. Springer Science + Business Media B.V., 2012. P. 299—371.
17. Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., Wei Moe Aung, Imran Ali. Kinetics of the adsorption of scandium and cerium ions from sulfuric acid solutions on a nanomodified activated carbon. *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 253. P. 277—283. DOI: [org/10.1016/j.molliq.2018.01.063](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.063).
18. Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Гостев В.С. Новые технологии получения активных углей из реактопластов. *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 191—195.  
*Mukhin V.M., Zubova I.D., Gur'yanov V.V., Kurilkin A.A., Gostev V.S.* New techniques for obtaining active carbons from thermosetting plastics. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2009. Vol. 9. No. 2. P. 191—195 (In Russ.).
19. Lash L.D., Ross J.R. Vitro chemical recovers costly scandium from uranium solutions. *Mining Eng.* 1961. Vol. 13. No. 8. P. 966—969.
20. Smirnov A.L., Titova S.M., Rychkov V.N., Bunkov G.M., Semenishchev V.S., Kirillov E.V., Poponin N.N., Svirsky I.A. Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 312. P. 277—283. DOI [10.1007/s10967-017-5234-x](https://doi.org/10.1007/s10967-017-5234-x)].
21. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. B136. P. 681—689. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
22. Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 2017. Vol. 120. P. 88—116. DOI: [10.1016/j.watres.2017.04.014](https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014).



## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ19 ПРИ ПЛАВКЕ В ЗАЩИТНЫХ ГАЗОВЫХ АТМОСФЕРАХ

© 2019 г. **В.Е. Баженов, А.В. Колтыгин, А.Ю. Титов, А.А. Рижский, В.Д. Белов**

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

*Статья поступила в редакцию 14.01.19 г., доработана 11.04.19 г., подписана в печать 16.04.19 г.*

В настоящее время наиболее распространенным способом бесфлюсовой плавки магниевых сплавов является плавка в защитной газовой атмосфере, состоящей из инертного газа-носителя с небольшой добавкой активного газа. Литейный магниевый сплав МЛ19 в своем составе содержит итрий и неодим, которые достаточно активны. Взаимодействие подобных сплавов с защитными газовыми атмосферами мало изучено и представляет значительный практический интерес.  $\text{SF}_6$  имеет очень сильное влияние на глобальное потепление, поэтому применение этого газа ограничено. В связи с этим в ряде стран осуществлен переход к использованию в качестве активного газа фреона HFC-R134a. В работе рассмотрено влияние защитных газовых смесей, состоящих из газа-носителя (аргона или азота) и активного газа ( $\text{SF}_6$  или фреона HFC-R134a), на состав защитных плен на поверхности расплава магниевого сплава МЛ19. Была разработана специальная лабораторная установка, которая обеспечивала контакт защитной газовой смеси с металлом в процессе нагрева, плавления и затвердевания образцов, что исключало влияние окружающей атмосферы. Угар легирующих элементов оказался незначительным, но в случае применения азота в качестве газа-носителя содержание Y и Nd в сплаве оказалось ниже, чем при использовании аргона. Содержание циркония было меньше в сплавах, где активным газом являлся  $\text{SF}_6$ . Состав и толщина оксидных плен, образующихся при использовании защитных атмосфер  $\text{SF}_6$  и HFC-R134a, сходны. Плена представляет собой в основном фторид магния ( $\text{MgF}_2$ ) с примесями оксидов, фторидов и нитридов циркония, иттрия и магния. Основным отличием фазового состава защитной пленки, когда в качестве активного газа применяется фреон HFC-R134a, является наличие значительного количества углерода, как в виде соединений, так и в свободном состоянии. Также было установлено, что требуется тщательное дозирование фреона HFC-R134a в защитных атмосферах, так как увеличение его доли в газовой смеси более 1 об.% ведет к сильной коррозии внутренней поверхности тигля в процессе плавки, чего не наблюдалось при использовании  $\text{SF}_6$ .

**Ключевые слова:** плавка магниевых сплавов, защитные газовые атмосферы, оксидные пленки, МЛ19,  $\text{SF}_6$ , HFC-R134a.

**Баженов В.Е.** – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТИХОМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

**Колтыгин А.В.** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: misistlp@mail.ru.

**Титов А.Ю.** – канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

**Рижский А.А.** – учебный мастер той же кафедры. E-mail: andrei.r.a@mail.ru.

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

**Для цитирования:** Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Титов А.Ю., Рижский А.А., Белов В.Д. Исследование состава плен, образующихся на поверхности магниевого сплава МЛ19 при плавке в защитных газовых атмосферах. *Изв. вузов. Цветн. металлургия*. 2019. No. 5. С. 56–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-56-66.

*Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Titov A.Yu., Rizhskiy A.A., Belov V.D.*

### **Examination of the surface layer composition formed on ML19 magnesium alloy during melting at protective gas atmospheres**

Currently the most common method of the magnesium alloys flux free melting is the melting under the gas protective atmosphere. This atmosphere consists of inert carrier gas with low addition of active gas. The ML19 casting magnesium alloy contains Y and Nd that enough active. The interaction of such alloys with gas protective atmospheres is poorly studied and has serious practical importance. Sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) has a great influence on the global warming and because of that its application is limited. As a result, the number of countries cross over to HFC-R134a as the active gas. This paper presents the investigation of the effect of gas protective mixtures consisting of carrier gas (argon or nitrogen) and active gas ( $\text{SF}_6$  or HFC-R134a) on the composition of protective layer formed on the surface of ML19 magnesium alloy melt. It was developed a special laboratory setup providing the contact of the protective gas mixture with the alloy during heating, melting and solidification of the samples and preventing the influence of the surrounding atmosphere. The loss of the alloying elements was negligible but in the case of using nitrogen as a carrier gas the Y and Nd content in alloy was lower

than if the argon is used. If SF<sub>6</sub> is used as an active gas, the Zr content in alloys was lower. Composition and thickness of oxide film that formed in both SF<sub>6</sub> and HFC-R134a protective atmospheres are mostly the same. The surface film is consist of magnesium fluoride (MgF<sub>2</sub>) with admixtures of oxides, fluorides and nitrides of zirconium, yttrium and magnesium. The key difference of protective layer phase composition if HFC-R134a used as an active gas is presence of the large amount carbon in the form of compounds and in a free state. Additionally, it was established that using of HFC-134a in protective atmosphere requires more careful dosage given the fact of its percentage in the gas mixture of more than 1 vol.% leads to severe corrosion of the crucible inner surface during the melting.

**Keywords:** magnesium alloy melting, protective gas atmospheres, oxide film, ML19, SF<sub>6</sub>, HFC-R134a.

**Bazhenov V.E.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

**Koltygin A.V.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.com.

**Titov A.Yu.** – Cand. Sci. (Tech.), assistant lect., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

**Rizhskiy A.A.** – laborat. assistant, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: andrei.r.a@mail.ru.

**Belov V.D.** – Doc. Sci. (Tech.), head of the Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: vdbelov@mail.ru.

**Citation:** *Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Titov A.Yu., Rizhskiy A.A., Belov V.D.* Examination of the surface layer composition formed on ML19 magnesium alloy during melting at protective gas atmospheres. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 56–66 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-56-66.

## Введение

Наиболее перспективным способом защиты магниевых расплава от окисления в ходе плавки является использование защитных газовых атмосфер. Чаще всего защитная атмосфера состоит из смеси двух газов — газа-носителя, обычно инертного по отношению к магниевому расплаву, и химически активного газа, который изменяет состав оксидной пленки магниевых расплава и тем самым повышает ее защитные свойства. В качестве газов-носителей обычно применяют аргон (Ar) [1–6], азот (N<sub>2</sub>) [7–13], углекислый газ (CO<sub>2</sub>) [13–18], сухой или синтетический воздух (20 об.% O<sub>2</sub> + 80 об.% N<sub>2</sub>) [19–28]. К активным газам, используемым при плавке магниевых сплавов, относят шестифтористую серу (SF<sub>6</sub>) [1–4, 19–21], диоксид серы (SO<sub>2</sub>) [7–12, 28], фреон HFC-R134a [22–26, 28, 29], BF<sub>3</sub> [13, 18], NF<sub>3</sub> [19] и другие соединения [13, 18, 19].

Литейный магниевый сплав МЛ19, применяемый для получения крупногабаритных литых деталей, содержит иттрий (Y) и неодим (Nd), повышающие температуру возгорания сплава [30–34]. Поведение подобных сплавов в газовых атмосферах мало исследовано и представляет значительный теоретический и практический интерес. Особенно перспективно изучение взаимодействия сплава МЛ19 с защитными газовыми атмосферами, где в качестве активного газа используется фреон HFC-R134a. Фреон HFC-R134a приобретает все большую популярность в мире как замена SF<sub>6</sub>, так как с 1 января 2018 г. в странах Евросою-

за запрещено применение SF<sub>6</sub> в защитных газах для плавки магниевых сплавов [35]. С экологической точки зрения SF<sub>6</sub> имеет очень сильное влияние на глобальное потепление (GWP — gas warming potential), которое превышает влияние CO<sub>2</sub> в 22800 раз [35]. Это привело к ряду предложений по использованию альтернативных активных газов — к ним можно отнести различные фторсодержащие соединения (HFC-R134a, HFE7100, Novac 612 и др.), из которых HFC-R134a используется чаще.

В большинстве случаев изучение взаимодействия с защитными газовыми атмосферами ведется для чистого магния [7–10, 19, 20] или для сплава AZ91 (МЛ5) [11–12, 23–25]. Публикаций, в которых были бы описаны подобные исследования для сплавов, одновременно легированных Y, Nd и Zr, не найдено.

Имеются отдельные работы, где рассмотрено окисление сплавов, содержащих легирующие элементы по отдельности [3, 4, 36, 37]. При плавке в атмосфере, содержащей HFC-R134a, на поверхности сплава Mg–3мас.%Nd образовывалась пленка MgO + MgF<sub>2</sub> + Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3]. Похожий результат был получен для сплава Mg–1мас.%Y, только вместо оксида неодима образовывался оксид иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Защитные свойства оксидной пленки можно оценить по значению коэффициента Пиллинга—Бэвордса — если оно больше 1, то формирующаяся на поверхности расплава пленка хорошо защищает расплав от дальнейшего окисления. Для оксида магния значение этого коэффициента составляет

0,81 [33], т.е. плотной пленки не образуется. В свою очередь, для  $Y_2O_3$  этот коэффициент равен 1,39 [33], а значит, при наличии оксидной пленки с преобладающим содержанием  $Y_2O_3$  она должна быть плотной и хорошо защищать расплав.

Плена, образовавшаяся на поверхности сплава ЗК60 при его выдержке в атмосфере «воздух—10б.%HFC-R134а», состояла из  $MgF_2$ , С,  $MgO$  и  $ZrF_4$ , и защитные свойства сплава были выше, чем у чистого магния, в плене которого отсутствовал фторид циркония [26]. Таким образом, состав оксидной пленки и способность газовой атмосферы создавать ее на поверхности расплава, зависят не только от состава атмосферы, но и от состава сплава.

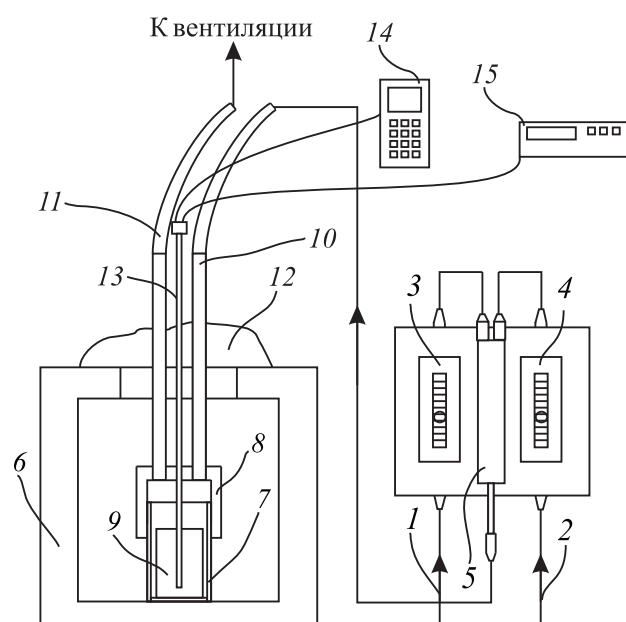
Цель работы — определение угара легирующих элементов, состава и толщины оксидной пленки при выдержке сплава МЛ19 в атмосферах, где в качестве активного газа используется  $SF_6$  или HFC-R134а, а газом-носителем служил аргон или азот, а также оценка влияния этих газов на материал тигля.

## Материалы и методика исследования

**Материалы.** В качестве шихты использовали готовый сплав МЛ19 (ГОСТ 2856-79) производства Соликамского опытно-металлургического завода. Содержание легирующих элементов в сплаве (по результатам микрорентгеноспектрального анализа (МРСА)), а также примесей (в соответствии с сертификатом качества на сплав) приведено в табл. 1.

В качестве газом-носителей применяли аргон (Ar) высокой чистоты марки 4,8 (99,998 об.%) и азот ( $N_2$ ) особой чистоты марки 5,0 (99,999 об.%). Шестифтористую серу ( $SF_6$ ) повышенной чистоты (99,88 об.%) и фреон HFC-R134а (96,9 об.%) фирмы «AuTech Ltd.» (Китай) использовали в качестве активных газов.

**Описание экспериментальной установки.** Схема экспериментальной установки для изучения взаимодействия магниевого расплава с газовыми атмосферами представлена на рис. 1. Активный газ 1 и газ-носитель 2 подавались через ротаметры 3 и 4 в смеситель 5. В печь сопротивления 6 устанавливался стальной тигель 7 со стальной крышкой 8. Использовалась сталь марки Ст3. В тигель помещалась шихтовая заготовка 9 из сплава МЛ19. Ее поверхность со всех сторон зачищалась на наждачном круге непосредственно перед плавкой. Масса шихтовой заготовки составляла 140–150 г. В стальную крышку были вварены две трубки 10 и 11 с диаметром канала 15 мм соответственно для



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки

1 — активный газ; 2 — газ-носитель; 3, 4 — ротаметры; 5 — смеситель; 6 — печь; 7 — стальной тигель; 8 — стальная крышка; 9 — шихтовая заготовка из сплава МЛ19; 10 — трубка для подвода смеси газов; 11 — трубка для отвода смеси газов; 12 — каолиновая вата; 13 — хромель-алюмелевая термопара; 14 — термоизмеритель; 15 — блок управления печью

Таблица 1

Состав сплава МЛ19, мас.%

Основные компоненты					Примеси, не более					
Mg	Nd	Y	Zn	Zr	Fe	Si	Al	Cu	Ni	Be
Согласно МРСА и сертификату на сплав										
Ост.	1,85	2,41	0,41	0,68	0,004	0,001	0,01	0,004	0,002	0,0005
ГОСТ 2856-79										
Ост.	1,60–2,30	1,40–2,20	0,10–0,60	0,40–1,00	0,01	0,03	0,03	0,03	0,005	0,001

Таблица 2

## Состав и расход газовых смесей при проведении экспериментов

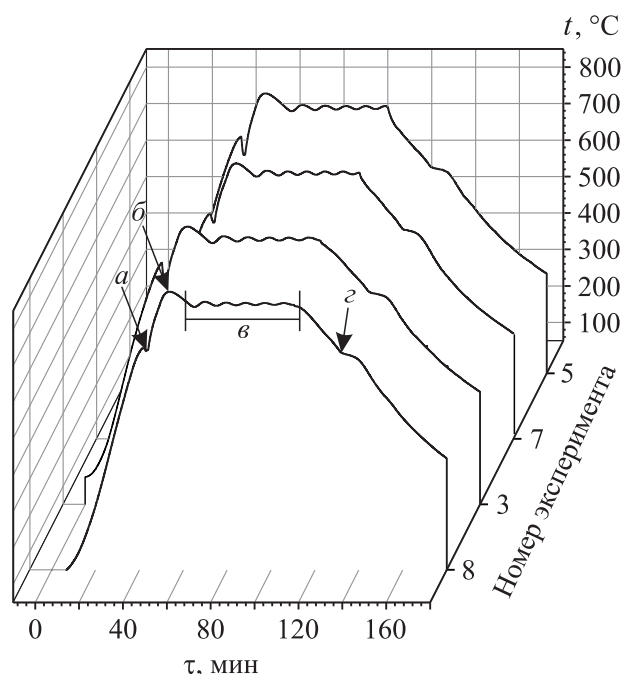
№ эксп-та	Газ-носитель			Активный газ		
	Наименование	Расход, мл/мин	Содержание, об.%	Наименование	Расход, мл/мин	Содержание, об.%
1	Ar	1000	Осн.	SF <sub>6</sub>	10	1
2	N <sub>2</sub>	1000	Осн.	SF <sub>6</sub>	10	1
3	N <sub>2</sub>	1000	Осн.	SF <sub>6</sub>	100	9
4, 5	Ar	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	10	1
6, 7	N <sub>2</sub>	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	10	1
8, 9	N <sub>2</sub>	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	100	9

подвода и отвода смеси газов (газа-носителя с активным газом). Отводимые через трубку II газы через шланг выбрасывались в атмосферу. Тигель герметично закрывался крышкой. Зазор между тиглем и крышкой дополнительно промазывали замазкой, приготовленной из смеси пылевидного кварца и жидкого стекла. Открытую часть печи закрывали каолиновой ватой 12. В тигле была установлена хромель-алюмелевая термопара 13 в стальном кожухе диаметром 5 мм и алундовом колпачке. Термопара была подключена к термоизмерителю 14 и блоку управления печи 15. Использовали термоизмеритель ВТМ-4208SD фирмы «Lutron» (Израиль).

**Порядок проведения эксперимента.** Эксперимент осуществлялся следующим образом. После включения нагрева печи сразу начиналась подача смеси активного газа и газа-носителя в тигель со сплавом. Состав и расход газовых смесей представлены в табл. 2. Содержание активных газов в смесях составляло 1 или 9 об.%. Для составов, где в качестве активного газа использовался фреон, эксперимент проводили дважды.

Нагрев сплава осуществлялся до температуры 780 °С. Как только она достигалась, производилась выдержка расплава в течение 1 ч, после чего печь выключали. Такая температура выдержки, выбранная в связи с наличием в составе сплава циркония, необходима для его растворения в расплаве и предотвращения выпадения богатых цирконием фаз на дно тигля. На рис. 2 представлены записанные с помощью термоизмерителя графики нагрева и охлаждения. Видно, что они практически идентичны для различных экспериментов. Средняя скорость нагрева составила ~22 °С/мин, а охлаждения ~6 °С/мин.

После остывания крышку отделяли от тигля. С помощью механической пилы отрезали дон-

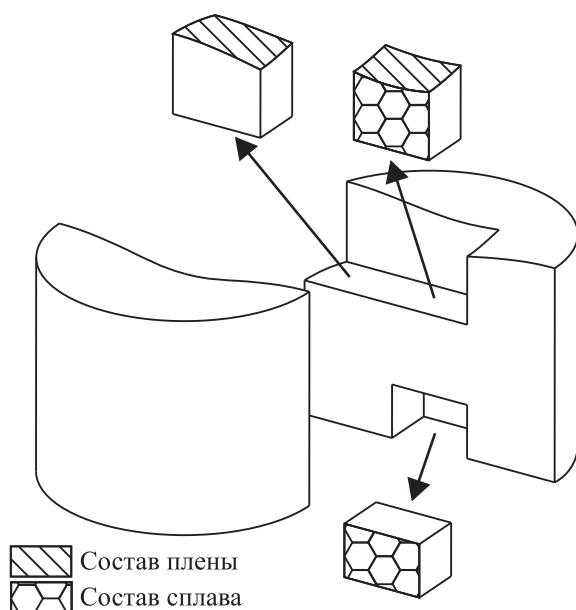


**Рис. 2.** Графики нагрева и охлаждения, записанные в ходе эксперимента

- a* – начало плавления заготовки (650–660 °С)
- б* – перегрев, связанный с инерционностью печи (до 820 °С)
- в* – стационарный режим, длящийся 1 ч (780 ± 10 °С)
- z* – выделение тепла при кристаллизации сплава (~630 °С, что близко к температуре ликвидуса сплава МЛ19)

ную часть тигля вместе со слитком. Для каждого эксперимента использовался новый тигель для исключения влияния продуктов взаимодействия газов с тиглем на результаты следующей плавки. Из каждого слитка вырезали 3 образца для анализа состава оксидной пленки и химического анализа (соответствующие поверхности на рис. 3 графически выделены).

Для анализа состава сплава и оксидной пленки использовали сканирующий электронный ми-



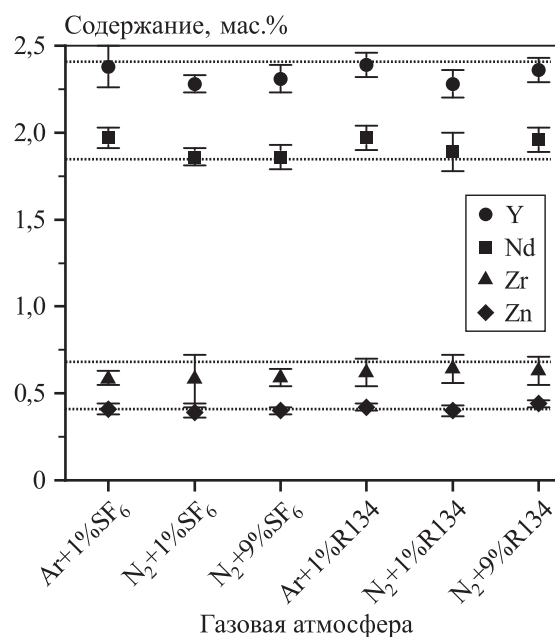
**Рис. 3.** Схема вырезки образцов из слитка  
Штриховкой показаны поверхности, на которых определяли состав сплава и состав оксидной пленки

кроскоп «Vega 3 SBH» (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа (Oxford Instruments, Великобритания). Анализировали участки с размерами 1×1 мм и вычисляли среднее значение.

## Результаты и их обсуждение

**Влияние состава газовых атмосфер на угар элементов сплава МЛ19 в ходе переплава.** На рис. 4 представлен химический состав образцов, вырезанных из слитков, полученных в ходе эксперимента. Пунктирной линией на графиках показано среднее содержание элементов в исходном сплаве (см. табл. 1). Видно, что, когда в газовых атмосферах в качестве газа-носителя используется азот, содержание в слитках Y и Nd ниже, чем в вариантах применения аргона. Содержание циркония было несколько меньше, когда в газовых атмосферах активным газом являлась SF<sub>6</sub>.

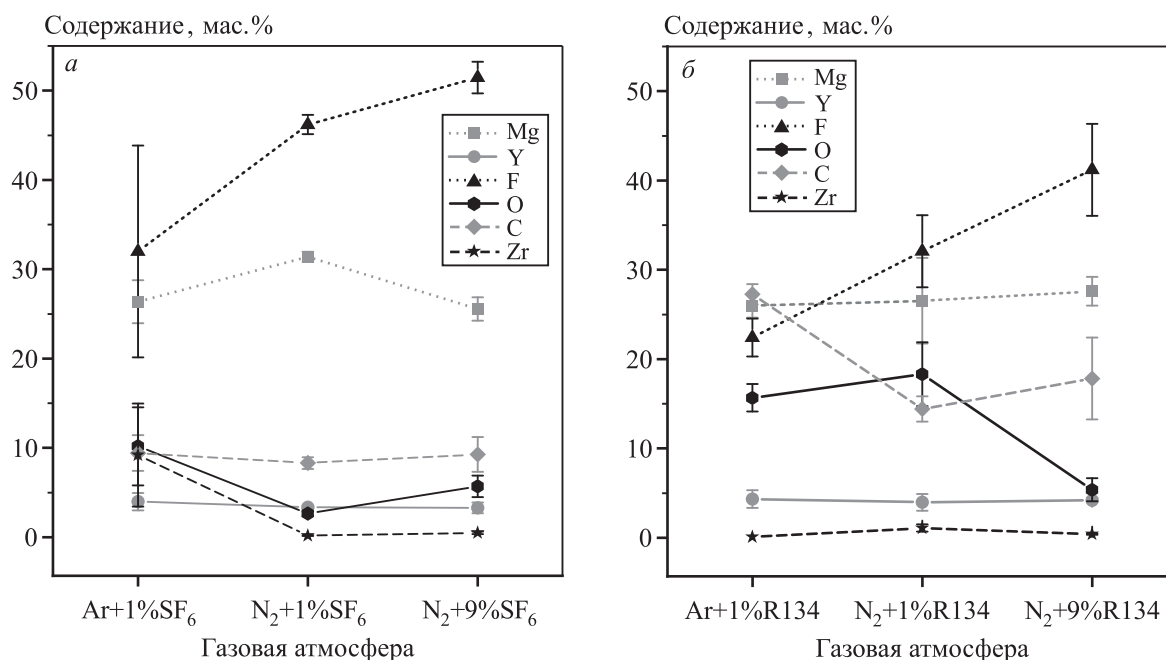
Можно сделать вывод, что использование всех сочетаний газовых смесей не приводит к значительному угару отдельных элементов при выдержке в них расплава в течение 1 ч при температуре 780 °С. В обычных условиях плавки происходит периодический разрыв поверхностной пленки, ее замешивание в расплав и восстановление в местах разрыва, по этой причине угар элементов в реальных условиях будет несколько выше.



**Рис. 4.** Содержание элементов в сплавах

**Состав оксидной пленки на поверхности слитков из сплава МЛ19 при выплавке в различных газовых атмосферах.** На рис. 5 представлен химический состав пленки на поверхности слитков, полученных при переплаве исходной заготовки из сплава МЛ19 в различных газовых атмосферах. Видно, что наиболее типичными элементами, содержащимися в оксидной пленке, являются Mg, O, F, C. Из легирующих элементов сплава в наибольшем количестве в состав пленки входят Y и Zr. В небольших количествах были обнаружены Fe, Nd, N, S (на рис. 5 их содержание не показано).

На рис. 5, а приведены составы оксидной пленки после выдержки расплава в газовых атмосферах, где активным газом была SF<sub>6</sub>. Видно, что в наибольшем количестве в пленке содержатся Mg и F, а значит, основной фазой является фторид магния MgF<sub>2</sub>. При этом после выдержки в атмосфере аргона с 1 об.% SF<sub>6</sub> содержание фтора в пленке составило 32 мас.%, а в случае, когда газом-носителем был азот, концентрация фтора в оксидной пленке находилась в пределах 46–51 мас.%. Доля кислорода в пленках невелика — в интервале 3–10 мас.%. Содержание Zr при выдержке расплава в атмосфере аргона с 1 об.% SF<sub>6</sub> составляет ~9 мас.%. В то же время цирконий практически отсутствует в составе плен, образовавшихся при выдержке в атмосферах, где газом-носителем являлся азот. Содержание углерода и иттрия в пленке практически



**Рис. 5.** Содержание элементов в оксидной плене после выдержки расплава МЛ19 в защитных газовых атмосферах *a* – газовые атмосферы с SF<sub>6</sub> в качестве активного газа; *б* – газовые атмосферы с HFC-R134a в качестве активного газа

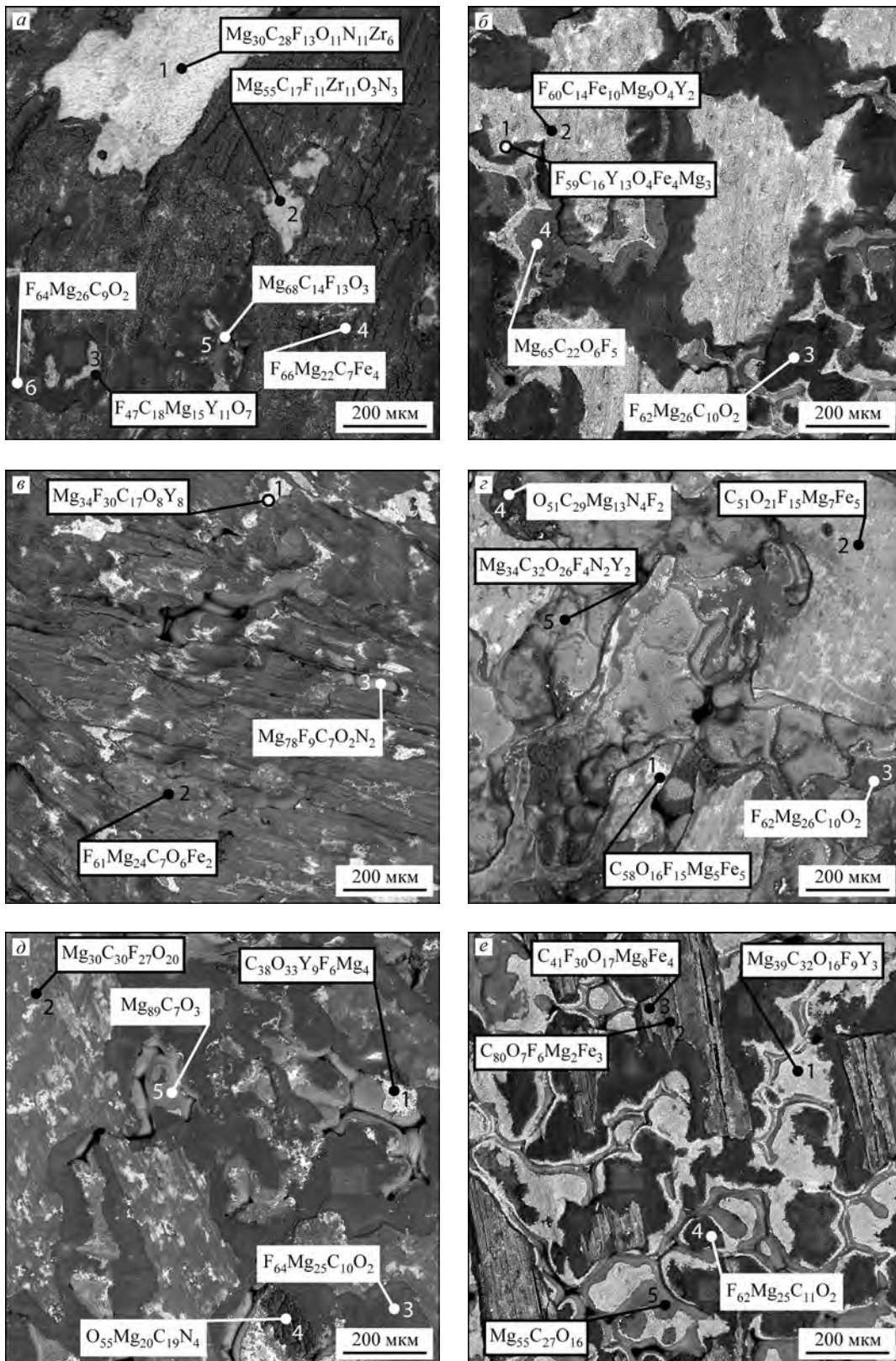
ки не зависит от используемого газа-носителя и доли активного газа.

На рис. 5, *б* представлены составы оксидной пленки после выдержки расплава в атмосферах с активным газом фреоном HFC-R134a. Видно, что основу пленки также составляет фторид магния. Содержание фтора в плене растет при увеличении доли фреона HFC-R134a в газовой смеси. Доля циркония в плене в данном случае – менее 1 мас.%, а иттрия ~4 мас.%. Главной отличительной особенностью при использовании атмосфер, содержащих фреон, является наличие в составе оксидной пленки значительного количества углерода. Содержание углерода максимально (27 мас.%) для пленки, образовавшейся на поверхности слитка, полученного в ходе выдержки расплава в атмосфере Ar + 1 об.% HFC-R134a. В случае атмосфер с азотом в качестве газа-носителя доля углерода снижается до 14–18 мас.%. Наличие углерода в плене связано с разложением фреона HFC-R134a, который имеет химическую формулу CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub>.

На рис. 6, *а–в* представлены микроструктуры оксидных плен, образовавшихся при выдержке расплава в атмосферах, содержащих SF<sub>6</sub>. Показано содержание элементов в фазах (учитывались только элементы в количестве более 1 ат.%), выраженное в ат.%. Видно, что на участках, где основной фазой является фторид магния, содержится

железо. По всей видимости, в ходе эксперимента имело место взаимодействие продуктов разложения активного газа с материалом тигля. Возможно, эти соединения образовались на поверхности слитка уже после его затвердевания и осаждались на его поверхность в ходе охлаждения из газовой фазы. Светлые участки в структуре сплава имеют различный состав. Они могут состоять из оксидов, фторидов и нитридов циркония, иттрия и магния, а также углеродсодержащих фаз. Следует отметить, что точно определить фазовый состав использованными методами не представляется возможным, так как в данном случае толщина того или иного участка оксидной пленки неизвестна и, возможно, анализируется не только видимая фаза оксидной пленки, но и сплав. Также следует учитывать значительную ошибку, возникающую при МРСА легких элементов.

На рис. 6, *г–е* представлены микроструктуры оксидных плен на поверхности слитков, полученных при выдержке расплава в атмосферах, содержащих фреон HFC-R134a. Цирконий в структуре плен не встречается, но присутствуют соединения с иттрием. Имеются участки с высоким содержанием углерода (до 80 ат.%). Темные области соответствуют карбонату магния MgCO<sub>3</sub>. Увеличение расхода фреона (до 10 об.%) приводит к повышению доли фаз, содержащих углерод, и исчезновению

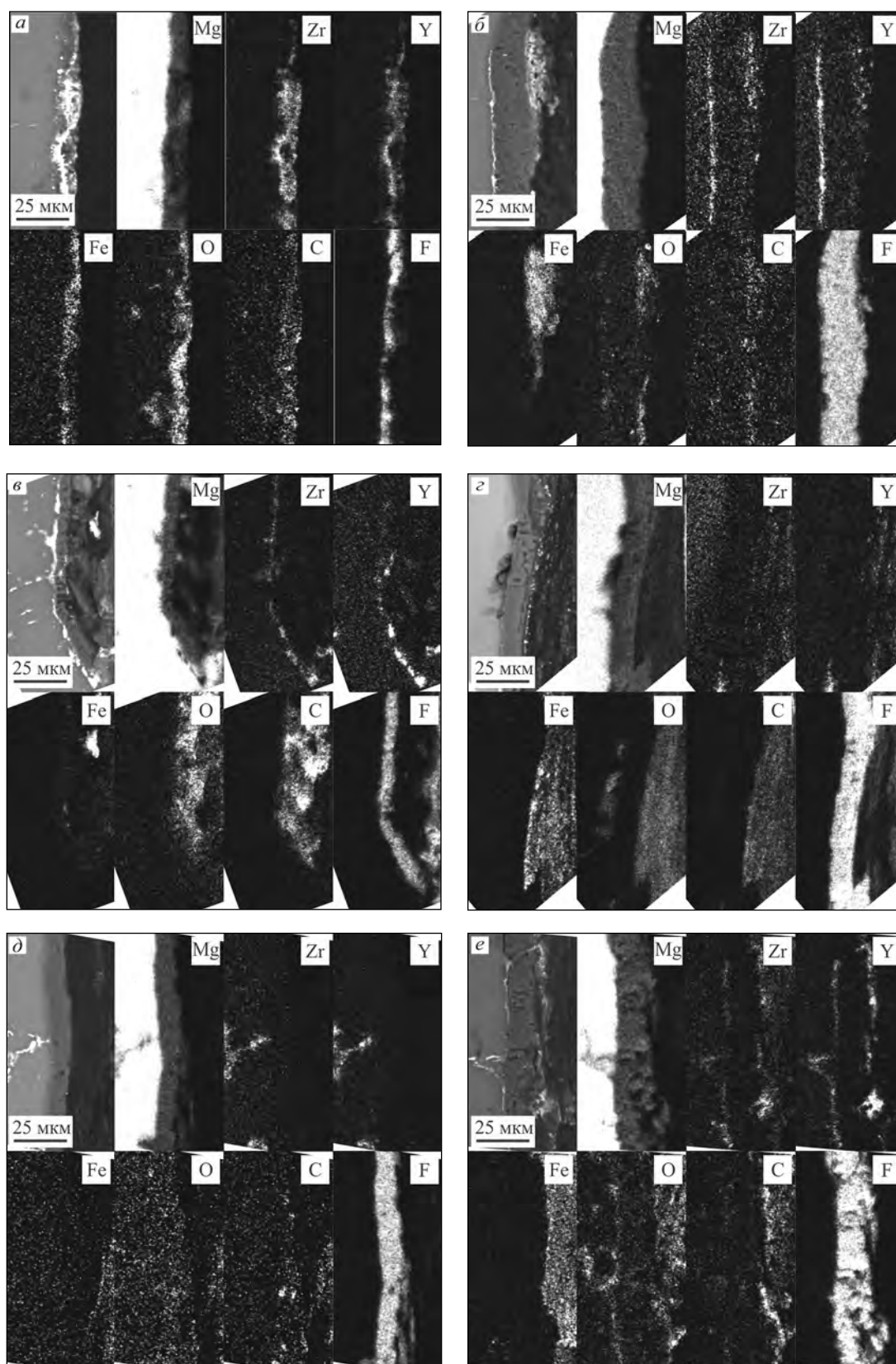


**Рис. 6.** Микроструктуры оксидных плен после выдержки расплава в различных газовых атмосферах

*a* – Ar + 1 об.% SF<sub>6</sub>; *б* – N<sub>2</sub> + 1 об.% SF<sub>6</sub>; *в* – N<sub>2</sub> + 9 об.% SF<sub>6</sub>; *г* – Ar + 1 об.% HFC-R134a

*д* – N<sub>2</sub> + 1 об.% HFC-R134a; *е* – N<sub>2</sub> + 9 об.% HFC-R134a

Цифры показывают содержание элемента в ат.% (показаны только элементы, содержание которых >1 ат.%)



**Рис. 7.** Карты распределения элементов в оксидных пленках при выдержке расплава в различных газовых атмосферах  
*a* – Ar + 1 об.% SF<sub>6</sub>; *б* – N<sub>2</sub> + 1 об.% SF<sub>6</sub>; *в* – N<sub>2</sub> + 9 об.% SF<sub>6</sub>; *г* – Ar + 1 об.% HFC-R134a  
*д* – N<sub>2</sub> + 1 об.% HFC-R134a; *е* – N<sub>2</sub> + 9 об.% HFC-R134a



карбоната магния ( $MgCO_3$ ). Следует отметить, что при разложении фреона выделяется значительное количество водорода, что должно привести к его переходу в расплав, но, к сожалению, МРСА не позволяет обнаружить водород в фазах.

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что при выдержке расплава МЛ19 в атмосферах с активными газами  $SF_6$  и фреоном HFC-R134a общим для образующихся оксидных плен является присутствие фторида магния  $MgF_2$ . Что же касается отличий, то при использовании  $SF_6$  в структуре пленки более явно выражено наличие различных соединений с такими активными компонентами сплава, как Y и Zr (оксиды, фториды, нитриды). В свою очередь, применение фреона HFC-R134a способствует повышению содержания углеродсодержащих фаз (C,  $MgCO_3$ ). Следует отметить, что вне зависимости от используемого активного газа в фазах пленки было обнаружено железо, а значит, имеет место взаимодействие активных газов или продуктов их разложения с материалом тигля.

На рис. 7, а–в показаны карты распределения элементов в оксидных пленках при выдержке расплава в газовых атмосферах с активным газом  $SF_6$ . В данном случае анализировали шлифы, приготовленные на поперечном сечении образца (см. рис. 3). При использовании аргона в качестве газоносителя можно видеть несколько слоев пленки (рис. 7, а). Светлый слой содержит в себе фазы, богатые цирконием, иттрием, углеродом, кислородом и железом. Более темный слой обогащен фтором и магнием и представляет собой  $MgF_2$ . Когда газом-носителем служит азот (рис. 7, б), на границе раздела между сплавом и толстым темным слоем пленки ( $MgF_2$ ) имеется тонкий светлый слой, богатый магнием, цирконием, иттрием и кислородом. На внешней поверхности слоя фторида магния имеются отдельные включения оксидов железа, циркония и иттрия. Также, по всей видимости, данные внешние участки содержат углерод. Повышение доли  $SF_6$  (рис. 7, в) в атмосфере не приводит к каким-либо значимым изменениям фазового состава пленки.

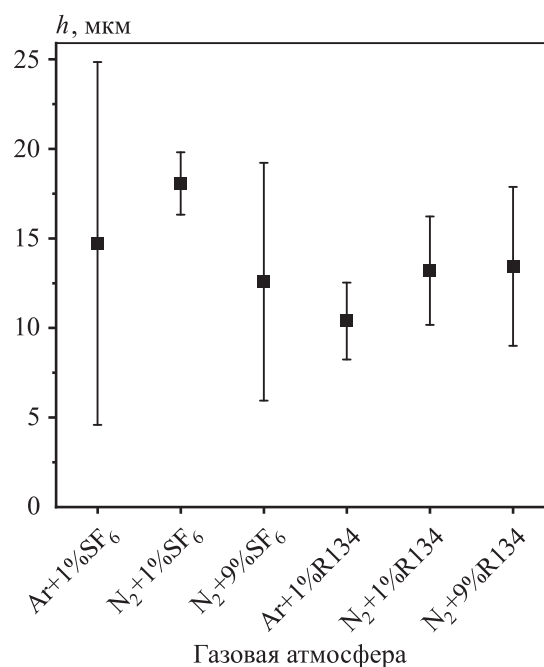
На рис. 7, г–е приведены карты распределения элементов в оксидных пленках при выдержке расплава в защитных атмосферах с активным газом HFC-R134a. Микроструктура пленки в случае применения в качестве газоносителя аргона представлена на рис. 7, г. Видно, что основу пленки составляет фторид магния ( $MgF_2$ ). Включения, содержащие Y и Zr, встречаются в малом

количестве. Над слоем фторида магния лежит тонкий слой, богатый углеродом, кислородом и железом. При использовании в качестве газоносителя азота и увеличении содержания активного газа (рис. 7, д, е) строение пленки такое же, как и описано ранее.

**Толщина оксидной пленки после выдержки расплава в различных газовых атмосферах.** Толщину пленки ( $h$ ) определяли на поперечных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа. Для каждого образца ее измерение производилось на 3–5 участках шлифа. На рис. 8 приведены значения  $h$  после выдержки расплава МЛ19 в различных атмосферах. Видно, что толщина составляет  $h = 10 \pm 20$  мкм. Большое значение доверительного интервала связано с тем, что оксидная пленка недостаточно хорошо удерживается на шлифе и частично разрушается после его изготовления.

**Взаимодействие фреона HFC-R134a с материалом тигля.** По окончании эксперимента, в котором в качестве защитной атмосферы использовали смесь азота и 9 об.% HFC-R134a, на поверхности тигля был обнаружен налет в виде темно-серых чешуек. По результатам МРСА чешуйки представляют собой оксид железа ( $Fe_2O_3$ ). Также в них, помимо железа и кислорода, присутствовало небольшое количество азота.

Полученные результаты показывают, что высокие содержания фреона в газовой смеси будут



**Рис. 8.** Толщина оксидной пленки при использовании различных газовых атмосфер

способствовать быстрому износу тигля. Это было отмечено и ранее [13]. В случае малых количеств фреона в смеси (не более 1 об.%) или применения SF<sub>6</sub> в качестве активного газа образование налета не наблюдалось.

## Выводы

1. Угар легирующих элементов при выдержке сплава МЛ19 в течение 1 ч при температуре 780 °С в защитных атмосферах на основе газов-носителей аргона или азота и активных газов SF<sub>6</sub> или фреона HFC-R134a оказался незначительным. Содержание Y и Nd было ниже в сплавах, когда в качестве инертного газа использовался азот, в отличие от варианта с газом-носителем аргоном. При выдержке расплава под газовыми атмосферами с активным газом SF<sub>6</sub> наблюдалась меньшая концентрация циркония в составе сплава, чем при выдержке в атмосфере с фреоном HFC-R134a.

2. Основной фазой в структуре пленки, формирующейся при взаимодействии расплава с газовыми атмосферами, содержащими как SF<sub>6</sub>, так и фреон HFC-R134a, является фторид магния (MgF<sub>2</sub>). Анализ также показал наличие оксидов, фторидов и нитридов циркония, иттрия и магния. При этом применение фреона HFC-R134a в качестве активного газа способствует появлению в пленках углеродсодержащих фаз (C, MgCO<sub>3</sub>). Толщина пленки на поверхности образцов составила 10–20 мкм для всех изученных газовых смесей.

3. При использовании смеси N<sub>2</sub> + 9 об.% HFC-R134a происходит взаимодействие продуктов разложения фреона с материалом тигля и наблюдается образование налета Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности тигля. По этой причине применять защитные газовые смеси с высоким содержанием фреона не рекомендуется.

Статья подготовлена при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор от 27 мая 2017 г. № 03.G25.31.0274).

## Литература/References

1. Aarstad K. Protective films on molten magnesium: Ph.D thesis. Trondheim: Norwegian university of science and technology, 2004.
2. Mirak A., Davidson C.J., Taylor J.A. Characterisation of fresh surface oxidation films formed on pure molten magnesium in different atmospheres. *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. Iss. 6. P. 1992–2000.
3. Mirak A.R., Davidson C.J., Taylor J.A. Characterisation of fresh surface films formed on molten Mg–Nd alloy protected by different atmospheres. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 301. P. 91–98.
4. Mirak A.R., Davidson C.J., Taylor J.A. Study on the early surface films formed on Mg–Y molten alloy in different atmospheres. *J. Magnes. Alloy.* 2015. Vol. 3. Iss. 3. P. 173–179.
5. Xiong S., Wang X. Protection behavior of fluorine-containing cover gases on molten magnesium alloys. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 2010. Vol. 20. Iss. 7. P. 1228–1234.
6. Wiese B., Mendis C.L., Ovri H., Reichel H.P., Lorenz U., Kainer K.U., Hort N. Role of CaO and cover gases on protecting the cast surface of Mg. In: *Proc. 10th Intern. conf. on magnesium alloys and their applications*. Jeju: The Korean Institute of Metals and Materials, 2015. P. 11–16.
7. Wang X.-F., Xiong S.-M. Characterization of surface films formed on molten magnesium in atmospheres containing SO<sub>2</sub>. *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 135. Iss. 2–3. P. 541–548.
8. Wang X.-F., Xiong S.-M. Oxidation behavior of molten magnesium in atmospheres containing SO<sub>2</sub>. *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. Iss. 12. P. 4050–4057.
9. Wang X.-F., Xiong S.-M. Oxidation behavior of molten magnesium in atmospheres containing SO<sub>2</sub> and air in a sealed furnace. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 66. P. 300–307.
10. Wang X., Xiong S. Protection behavior of SO<sub>2</sub>-containing cover gases to molten magnesium alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 2011. Vol. 21. Iss. 4. P. 807–813.
11. Wang X., Xiong S. Characterization of the protective surface films formed on molten AZ91D magnesium alloy in SO<sub>2</sub>/air atmospheres in a sealed furnace. *J. Mater. Sci. Technol.* 2014. Vol. 30. Iss. 4. P. 353–358.
12. Wang X.-F., Xiong S.-M. Characterization of the surface film formed on molten AZ91D magnesium alloy in atmospheres containing SO<sub>2</sub>. *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43. Iss. 11. P. 4406–4413.
13. Holtzer M., Bobrowski A. Magnesium melt protection by covering gas. *Arch. Foundr. Eng.* 2008. Vol. 8. P. 131–136.
14. Xiong S.-M., Liu X.-L. Microstructure, composition, and depth analysis of surface films formed on molten AZ91D alloy under protection of SF<sub>6</sub> mixtures. *Metall. Mater. Trans. A.* 2007. Vol. 38. Iss. 2. P. 428–434.
15. Lyon P., Rogers P.D., King J.F., Cashion S.P., Ricketts N.J. Magnesium melt protection at magnesium elektron using HFC-R134a. In: *2003 TMS Annual meeting on magnesium technology*. San Diego: TMS, 2003. P. 11–14.
16. Emami S., Sohn H.Y. Formation and evaluation of protective layer over magnesium melt under CO<sub>2</sub>/air mixtures. *Metall. Mater. Trans. B.* 2015. Vol. 46. No. 1. P. 226–234.

17. Yang S.-C., Lin Y.-C. Magnesium alloy melt protection by high-efficiency phase transition of carbon dioxide. *J. Clean. Prod.* 2013. Vol. 41. P. 74—81.
18. Balart M., Patel J., Fan Z. Melt protection of Mg—Al based alloys. *Metals*. 2016. Vol. 6. Iss. 6. P. 131.
19. Pettersen G., Illvrelid E., Tranell G., Fenstad J., Gjestland H. Characterisation of the surface films formed on molten magnesium in different protective atmospheres. *Mater. Sci. Eng.* 2002. Vol. A332. P. 285—294.
20. Emami S., Sohn H.Y., Kim H.G. Formation and evaluation of protective layer over magnesium melt under SF<sub>6</sub>/air atmospheres. *Metall. Mater. Trans. B.* 2014. Vol. 45. Iss. 4. P. 1370—1379.
21. Shih T.-S., Liu J.-B., Wei P.-S. Oxide films on magnesium and magnesium alloys. *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 104. Iss. 2—3. P. 497—504.
22. Chen H., Liu J., Huang W. Oxidation behavior of molten magnesium in air/HFC-R134a atmospheres. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. Iss. 23. P. 8017—8024.
23. Chen H. Effect of melt temperature on the oxidation behavior of AZ91D magnesium alloy in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *Mater. Charact.* 2010. Vol. 61. Iss. 9. P. 894—898.
24. Liu J.-R., Chen H.-K., Zhao L., Huang W.-D. Oxidation behaviour of molten magnesium and AZ91D magnesium alloy in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *Corros. Sci.* 2009. Vol. 51. Iss. 1. P. 129—134.
25. Zhao L., Liu J.-R., Chen H.-K., Huang W.-D. The characterization of surface films formed on molten magnesium and AZ91D alloy in air/1,1,1,2-tetrafluoroethane atmospheres. *J. Alloy. Compd.* 2009. Vol. 480. No. 2. P. 711—716.
26. Chen H., Gong Z. Oxidation behaviour of molten ZK60 and ME20 magnesium alloys with magnesium in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *Trans. Non-ferr. Metal. Soc.* 2012. Vol. 22. Iss. 12. P. 2898—2905.
27. Cashion S.P., Ricketts N.J., Hayes P.C. Characterisation of protective surface films formed on molten magnesium protected by air/SF<sub>6</sub> atmospheres. *J. Light Met.* 2002. Vol. 2. Iss. 1. P. 37—42.
28. Ha W., Kim Y.-J. Effects of cover gases on melt protection of Mg alloys. *J. Alloy. Compd.* 2006. Vol. 422. Iss. 1—2. P. 208—213.
29. Chen H., Liu J., Huang W. Characterization of the protective surface films formed on molten magnesium in air/HFC-R134a atmospheres. *Mater. Charact.* 2007. Vol. 58. Iss. 1. P. 51—58.
30. Huang Y.-B., Chung I.-S., You B.-S., Park W.-W., Choi B.-H. Effect of be addition on the oxidation behavior of Mg—Ca alloys at elevated temperature. *Met. Mater. Int.* 2004. Vol. 10. Iss. 1. P. 7—11.
31. Hort N., Wiese B., Dieringa H., Kainer K.U. Protecting molten magnesium and its alloys. *La Metall. Ital.* 2016. Vol. 11. Iss. 6. P. 105—108.
32. Prasad A., Shi Z., Atrens A. Influence of Al and Y on the ignition and flammability of Mg alloys. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 55. P. 153—163.
33. Tan Q., Atrens A., Mo N., Zhang M.-X. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review. *Corros. Sci.* 2016. Vol. 112. P. 734—759.
34. Czerwinski F. The reactive element effect on high-temperature oxidation of magnesium. *Int. Mater. Rev.* 2015. Vol. 60. Iss. 5. P. 264—296.
35. Regulation (EU) No. 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No. 842/2006 Text with EEA relevance. P. 36.
36. Fan J., Yang C., Xu B. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of magnesium alloys at high temperatures. *J. Rare Earth.* 2012. Vol. 30. Iss. 5. P. 497—502.
37. Fan J., Chen Z., Yang W., Fang S., Xu B. Effect of yttrium, calcium and zirconium on ignition-proof principle and mechanical properties of magnesium alloys. *J. Rare Earth.* 2012. Vol. 30. Iss. 1. P. 74—78.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 2019 г. **Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко, Е.А. Левашов**

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

*Статья поступила в редакцию 24.05.19 г., доработана 25.06.19 г., подписана в печать 27.06.19 г.*

Исследованы покрытия, полученные на подложках из стали 40Х методом электроискрового легирования с использованием электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Покрытия наносились с помощью установки «Alier-Metal 303» в среде аргона при нормальном давлении в режиме прямой и обратной полярности. Структура, элементный и фазовый составы электродов и покрытий были изучены посредством рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и оптической профилометрии. Механические и трибологические свойства покрытий определялись методом наноиндентирования и путем испытаний по схеме «стержень–диск», в том числе при повышенных температурах в диапазоне 20–500 °С. Проведены исследования на абразивный износ с использованием прибора «Calowear-tester», стойкость к динамическим воздействиям с помощью установки «CemeCon impact-tester» и стойкость к газовой и электрохимической коррозии. Полученные результаты показали, что электроды содержат карбид титана, твердый раствор никеля в хrome и оксид европия в случае допированного образца. Покрытия также включали данные фазы, однако твердый раствор формировался на основе железа. Покрытия с добавкой Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по структурным характеристикам, твердости, коэффициенту трения существенно не отличались, а по стойкости к абразивному износу и к циклическим ударным нагрузкам, жаро- и коррозионной стойкости превосходили базовые покрытия. Наблюдались увеличение стойкости к ударным нагрузкам в 1,2–2,0 раза, понижение тока коррозии более чем в 20 раз и уменьшение показателя окисления почти в 2 раза при переходе к допированным покрытиям.

**Ключевые слова:** электроискровое легирование, TiC–NiCr, оксид европия, покрытия, механические и трибологические свойства, абразивная износостойкость, ударопрочность.

**Кирюханцев-Корнеев Ф.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), вед. науч. сотр. Науч.-учеб. центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Сытченко А.Д.** – лаборант НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов Е.А. Сравнительное исследование электроискровых покрытий, полученных с использованием электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2019. No. 5. С. 67–78. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-67-78.

*Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A.*

### **Comparative study of coatings obtained by ESD method using TiC–NiCr and TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes**

The study covers coatings obtained on 40Kh steel substrates by electro-spark deposition (ESD) using TiC–NiCr and TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes. Coatings were deposited by the Alier-Metal 303 unit in argon environment under the normal pressure using direct and opposite polarity. The structure, elemental and phase composition of electrodes and coatings were studied using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, glow discharge optical emission spectroscopy, and optical profilometry. Mechanical and tribological properties of coatings were determined by nanoindentation and testing according to the «pin-disk» scheme including high-temperature conditions in the range of 20–500 °C. The tests conducted include abrasive wear tests using the Calowear tester, impact resistance tests using the CemeCon impact tester, and tests for gas and electrochemical corrosion resistance. Test results showed that electrodes contain titanium carbide, nickel-chromium solid solution, and europium oxide in case of a doped sample. Coatings exhibit the same phase composition but solid solution is formed on the iron base. Coatings with the Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive do not differ significantly in structural characteristics, hardness, friction coefficient, and exceed the base coatings in terms of their abrasive resistance, repeated impact resistance, heat and corrosion resistance. There was an increase in impact resistance by

1.2–2.0 times, a decrease in corrosion current by more than 20 times, and an oxidation index by almost 2 times during the transition to doped coatings.

**Keywords:** electro-spark deposition, doping, TiC–NiCr, europium oxide, coatings, mechanical and tribological properties, abrasive wear resistance, impact wear.

**Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4), leading researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Sytchenko A.D.** – laboratory assistant, Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Citation:** *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A. Comparative study of coatings obtained by ESD method using TiC–NiCr and TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2019. No. 5. P. 67–78 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-67-78.*

## Введение

Важной проблемой современного производства является износ деталей и металлических конструкций в процессе эксплуатации. Для увеличения износостойкости и срока службы достаточно модифицировать только поверхность изделий путем нанесения защитных покрытий. Перспективным методом осаждения является метод электроискрового легирования (ЭИЛ), который обладает существенными преимуществами — такими, как высокая адгезия, возможность локальной обработки поверхности, низкое термическое воздействие на подложку, отсутствие жестких требований к подготовке поверхности перед нанесением [1, 2].

В области создания защитных покрытий популярным направлением является разработка материалов на основе безвольфрамовых твердых сплавов TiC–Ni [3–6]. В таких материалах карбидные зерна обеспечивают высокую твердость и износостойкость, а никелевая матрица повышает прочность и коррозионную стойкость [7, 8]. При обработке стали электродами TiC–Ni в покрытии образуются карбид титана и твердый раствор никеля в железе, что ведет к формированию сплошного покрытия без микро- и макротрещин [4]. Стоит отметить, что легирование стали никелем приводит к увеличению ее твердости, прочности и пластичности [9, 10]. Дополнительное введение в металлическую связку хрома повышает механические и трибологические свойства, а также жаростойкость получаемых ЭИЛ-покрытий [5]. Введение в состав электродов TiC–Ni и TiC–NiCr добавок ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC, WC и др. позволяет увеличить скорость роста покрытий на 40–80 %, по-

высить микротвердость почти на 40 % [11], а жаростойкость на 25 % и снизить коэффициент трения практически в 2 раза [6]. Легирование покрытий редкоземельными металлами и их оксидами влияет на протекание газового разряда, увеличивает твердость покрытий на 30 % [12], вязкость разрушения на 35 % [13], коррозионную стойкость более чем на 80 % и снижает коэффициент трения на 30 % [14].

Ранее [15] нами было обнаружено, что введение 1 ат.% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в состав электрода TiC–NiCr положительно влияет на характеристики газового разряда и повышает скорость роста покрытия. Помимо влияния на закономерность горения газового разряда оксид европия улучшает механические и прочностные свойства электродных материалов [16]. Настоящее исследование направлено на детальное изучение структуры и свойств покрытий, нанесенных на подложки из стали 40X методом электроискрового легирования с применением электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Материалы и методы исследований

В качестве исходных компонентов для изготовления электродов использовали порошки карбида титана — 85,9 мас.% (81 мас.%), никеля — 5,4 мас.% (5,1 мас.%), хрома — 8,7 мас.% (8,2 мас.%) и оксида европия (5,7 мас.%). Смешивали порошки в планетарной центробежной мельнице «Активатор-2S» (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск) в атмосфере аргона в течение 5 мин. Прессование выполняли на гидравлическом прессе при давлении 7,5 МПа. Спекание полученных брикетов осуществля-

лось в засыпке из  $Al_2O_3$  в вакуумной печи ВЭ-3-16 (ООО «НПП ВакЭТО», г. Москва) при температуре  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Были получены электроды TiC—NiCr и TiC—NiCr— $Eu_2O_3$  размером  $4\times 4\times 50$  мм. В качестве подложек использовали полированные стальные диски 40X размером  $\varnothing 30\times 5$  мм. Перед нанесением покрытия подложки подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин на установке УЗДН-2Т (НПП «Укр-РосПрибор», г. Сумы, Украина).

Процесс электроискрового легирования покрытий проводили в атмосфере аргона при давлении  $10^5$  Па с применением установки «Alier-Metal 303» (SCINTI, г. Кишинев, Молдова), используя следующие параметры обработки: сила тока — 120 А, напряжение — 20 В, длительность импульса — 20 мкс, частота — 640 Гц, коэффициент заполнения — 1,3 %, время осаждения — 30 мин. Покрытия наносили в двух режимах: при прямой полярности (ПП), при которой электрод играет роль анода, и обратной полярности (ОП), когда электрод является катодом.

Морфологию, элементный и фазовый составы электродов и покрытий определяли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе S-3400N (Hitachi High-Technology Corp., США) с приставкой «Noran 7» (Thermo Scientific, США), рентгенофазового анализа (РФА) на приборе «AXS D8 Advance» (Bruker, Германия) с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения. Твердость электродов по Виккерсу устанавливали на цифровом твердомере HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке 5 кг. Механические свойства покрытий — такие, как твердость, модуль Юнга и упругое восстановление, исследовали с помощью нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария), оснащенного индентором Берковича, при нагрузке 4 мН. Трибологические испытания по определению коэффициента трения проводили на высокотемпературном трибометре (CSM Instruments, Швейцария) по схеме «стержень—диск». Образцы были испытаны в контакте с шариком из  $Al_2O_3$  диаметром 6 мм при следующих условиях:  $t = 23$  и  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , линейная скорость 10 см/с, нормальная нагрузка 5 Н. Для исследования дорожек износа и определения шероховатости электроискровых покрытий использовали оптический профилометр WYKO NT 1100 (Veeco Instruments Inc., США). Абразивную стойкость образцов оценивали с помощью прибора «Calowear-tester» (НИИТавтопром, г. Москва) [17] при нагрузке 10 Н

и скорости вращения 153 и 247 об/мин. В качестве контр-тела использовали стальной шарик 100Cr6 диаметром 27 мм. Суспензию, содержащую частицы алмаза размером 15 мкм, наносили на поверхность образца перед испытаниями. Продолжительность теста составляла 5 мин. Испытание на динамическое воздействие проводили на приборе «Impact Tester» (CemeCon, Германия, Греция). Во время испытания на удар контр-тело диаметром 5 мм периодически проникает в поверхность образца под действием установленной нагрузки. В момент нагружения возникает стадия пластической деформации, вследствие чего область контакта индентора с поверхностью не полностью восстанавливает свою первоначальную плоскую форму, образуя при этом постоянный отпечаток (кратер). Технические параметры прибора «Impact Tester» следующие:

Сила удара, Н .....	150—1300
Частота, Гц .....	50
Диаметр индентора, мм .....	5
Длительность цикла при 1 млн ударов, ч .....	5,5
Контроль процесса.....	Компьютерное управление
Програмное обеспечение .....	ITControl (CemeCon)



Рис. 1. Внешний вид установки «Impact Tester»

1 – поршень, 2 – держатель для контртела, 3 – столик для установки образцов, 4 – подвижный блок, 5 – пьезодатчик, 6 – воздуховод

Прибор «Impact Tester» состоит из поршня 1, на котором закреплен держатель 2 для контртела, двухпозиционного столика 3 для установки образцов, подвижного блока 4, пьезодатчика 5, системы воздушного охлаждения образца (рис. 1) и модуля компьютерного управления.

Этот модуль включает персональный компьютер, который оснащен пропорционально-интегральным и дифференциальным контролером, с помощью которого осуществляется управление установкой. Программное обеспечение ИТЕС позволяет определить усталостные свойства покрытий в форме диаграмм Смита и Велера в случае проведения компьютерного моделирования методом конечных элементов перпендикулярного процесса испытания на удар. Режим испытания задается с помощью программного обеспечения ITControl (CemeCon) прибора путем варьирования двух основных характеристик — силы удара и количества ударов.

Принцип действия прибора основан на ударном (однократном или циклическом) воздействии на исследуемую поверхность индентором (шариком) с фиксированными нагрузкой и частотой. В процессе испытания на подвижный блок подается переменное напряжение частотой 50 Гц. Перемещая весь блок по вертикальной оси, устанавливается необходимая максимальная нагрузка, которая контролируется с помощью пьезодатчика, в результате чего возникают колебательные движения в вертикальной плоскости с амплитудой 1 мм. При касании поверхности образца механические колебания переходят в импульсную нагрузку, т.е. кинетическая энергия переходит в энергию деформации.

С помощью прибора можно оценить следующие характеристики: скорость износа в условиях ударных воздействий, адгезионную и когезионную прочность покрытий, усталостную прочность и трещиностойкость материала [18, 19]. Для исследуемых покрытий выполняли цикл ударов с постоянной частотой 50 Гц с использованием шарика из твердого сплава WC—Co диаметром 5 мм. Каждый образец подвергался испытаниям, состоящим из 100 000 ударов в условиях сухого воздуха при приложенной нагрузке 1200 Н.

Для определения параметров износа использовали оптический профилометр WYKO NT 1100. Электрохимические свойства покрытий оценивались с помощью трехэлектродной ячейки с потенциостатом «VoltaLab 50» (Radiometer Analytical,

Франция). Испытания проводили в растворе 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с использованием эталонного электрода Ag/AgCl и вспомогательного электрода Pt. Все потенциалы были пересчитаны относительно стандартного водородного электрода. Плотность тока коррозии ( $i_{кор}$ ) была вычислена с помощью формулы Тафеля. Окисление покрытий изучали при влажности <30 %. Полученные покрытия загружали в предварительно нагретую печь SNOL 7.2/1200 (Umega, Литва) и отжигали на воздухе при  $t = 400, 500, 600, 700$  и  $800$  °C с изотермической выдержкой в течение 1 ч при каждой температуре. После отжига образцы покрытий, нанесенных при ПП, исследовали с применением оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда (ОЭСТР) «Profiler-2» (HORIBA Jobin Yvon, Франция). Покрытия, нанесенные в режиме ОП, из-за большой шероховатости не измерялись. Кинетику окисления покрытий изучали гравиметрическим методом на аналитических весах KERN 770 (Германия) после отжига в течение 10, 30, 60 и 180 мин при каждой температуре. Показатель окисления ( $\Delta m_s$ ) определяли по методике, указанной в [20].

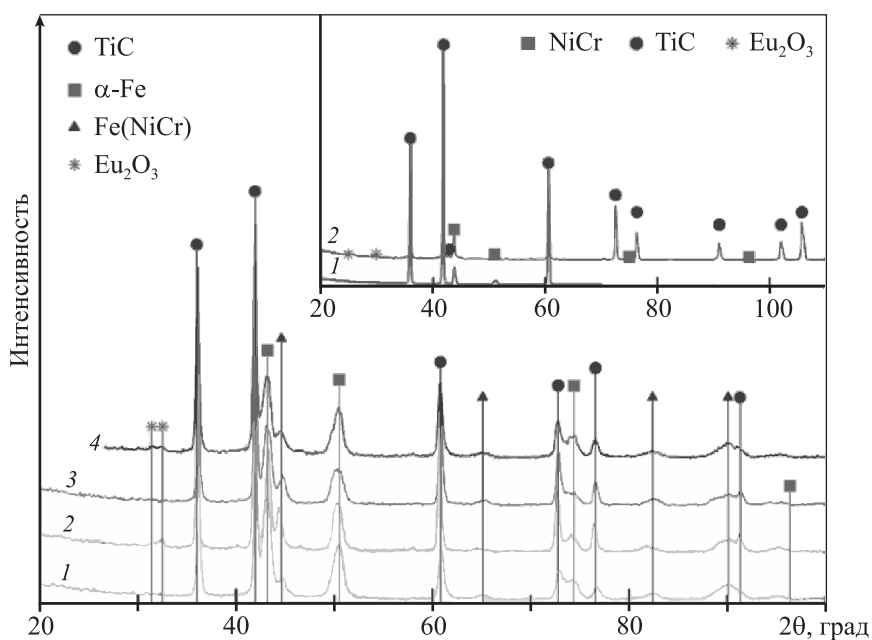
## Результаты и их обсуждение

### Структура и свойства электродов

Полученные с помощью ЭДС результаты показали, что электрод 1 имеет следующий состав, мас. %: Ti — 71,0, C — 19,0, Ni — 2,9, Cr — 7,1, а электрод 2: Ti — 69,5, C — 15,6, Ni — 2,5, Cr — 6,9, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 5,7. По данным РФА (рис. 2) видно, что в электродах присутствуют зерна TiC, твердый раствор никеля и хрома NiCr и европий в виде оксида Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

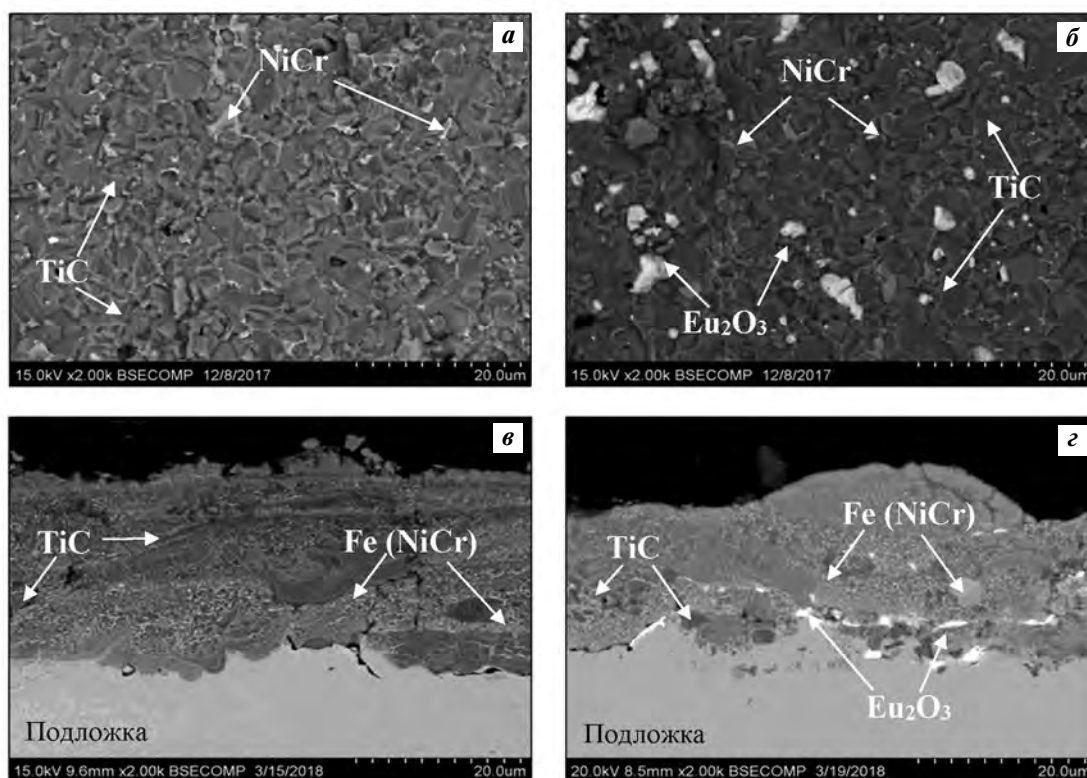
Большее количество пиков соответствуют плоскостям (111), (200), (311), (222), (400), (331) и (420) ГЦК-фазы на основе карбида титана. Также присутствуют пики твердого раствора NiCr, наблюдаемые при углах  $2\theta = 43,8, 50,8$  и  $72,6$  град, и пики Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $2\theta = 24,8$  и  $30$  град в случае электрода 2. Размеры кристаллитов карбида титана получали с использованием формулы Шеррера. Результаты показали, что их значения, определенные из уширения линий (111), (200) и (311), составляют 45, 46 и 35 нм соответственно. Для остальных линий размеры кристаллитов TiC находились в диапазоне 18—27 нм. Для пиков, соответствующих Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, размеры составили 44 нм (при  $2\theta = 24,8^\circ$ ) и 22 нм (при  $2\theta = 30^\circ$ ).

Снимки РЭМ электродов (рис. 3) подтвержда-



**Рис. 2.** Рентгенограммы покрытий 1–4

На вставке показаны рентгенограммы электродов TiC–NiCr (1) и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2)



**Рис. 3.** Микрофотографии (РЭМ) электродов TiC–NiCr (а) и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) и поперечных шлифов покрытий 3 (в) и 4 (г)

ют результаты, полученные методом РФА. Видно, что в составе электродов 1 и 2 присутствуют зерна TiC и прослойки из твердого раствора никеля и

хрома. В случае допированного электрода наблюдаются зерна Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (светлые участки на РЭМ-изображениях).



Таблица 1

**Состав (мас.%) и свойства покрытий 1–4**

Образец	Покрытие	Режим	Ti	C	Ni	Cr	Eu	Fe	H, ГПа	E, ГПа	W, %	f
1	TiC–NiCr	ПП	31,7	11,3	3,6	6,8	–	47,3	23,7	252	66	0,33
2	TiC–NiCr–Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ПП	34,4	11,0	4,3	6,9	6,5	36,9	20,8	230	62	0,36
3	TiC–NiCr	ОП	36,7	14,2	3,6	5,5	–	40,0	26,5	333	62	0,30
4	TiC–NiCr–Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОП	33,9	11,9	3,1	4,9	11,9	35,2	18,9	285	55	0,34

Согласно данным, полученным на микротвердомере, оксид европия оказывает влияние на механические свойства электродов. Твердость электрода 2 (18–20 ГПа) на 25 % выше значений для электрода без добавки Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14–16 ГПа). Анализ литературных данных показывает, что электрод TiC–Ni, полученный методом СВС, обладает твердостью 13,8 ГПа. Различные добавки (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC и др.) к базовому составу позволяют увеличить показатели твердости до 16,9 ГПа [21]. Введение Mo в состав электрода TiC–Ni ( $H = 13$  ГПа) увеличивает его твердость на 30 % [22].

**Элементный анализ покрытий**

Элементные составы ЭИЛ-покрытий на образцах 1–4, полученных с помощью электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при ПП и ОП, приведены в табл. 1.

Для покрытий 1 и 2 содержания Ti, C, Ni, и Cr отличались соответственно на 2,7, 0,3, 0,7 и 0,1 мас.%. Добавка Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> привела к закономерному уменьшению концентрации остальных элементов электрода, однако соотношение между ними при этом не изменилось. Содержание основного компонента подложки — Fe — при переходе от покрытия 1 к покрытию 2 снижалось на 22 %, что можно объяснить большей толщиной покрытия 2 с добавкой Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для покрытий 3 и 4 разница в содержании компонента подложки (Fe) составляла 12 %.

Анализ ОЭСТР показал, что в покрытиях присутствует четко выраженный градиент концентраций. Сигнал от Fe монотонно увеличивается в направлении от поверхности покрытия к подложке, тогда как концентрации компонентов электрода уменьшаются. Подобные результаты типичны для покрытий, получаемых методом ЭИЛ. Результаты ОЭСТР подтвердили присутствие Eu в покрытиях, полученных с использованием электрода TiC–NiCr–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Микроструктура и фазовый состав покрытий**

На рис. 2 показаны рентгенограммы покрытий 1–4. Для всех покрытий найдены пики, связанные с отражениями от плоскостей (111), (200), (220), (311), (222) ГЦК-фазы на основе карбида титана. Установлено, что пики, соответствующие плоскостям (110) и (211), принадлежат фазе  $\alpha$ -Fe. Также присутствуют пики твердого раствора Ni и Cr в железе Fe. В случае покрытий 2 и 4, полученных с использованием допированного электрода, на дифрактограммах выявляются пики в положениях  $2\theta = 31,4$  и  $32,4$  град, характерные для Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23, 24].

Размер кристаллитов карбида титана, определенный из уширения линий (111) для покрытий 1–4, одинаков и составляет 22 нм. Вычисления по самой сильной линии (200) показали, что при переходе от покрытия 1 к 2 размер кристаллитов TiC не изменился и составил 30 нм, а для линии (220) он уменьшился с 25 до 20 нм. Для покрытий 3 и 4 размер кристаллитов TiC, полученный по линии (200), также снизился при введении Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 30 до 18 нм. Отметим, что измельчение зерна основной фазы является характерной особенностью оксида европия [25]. Размер зерен Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для покрытий 2 и 4 составлял ~ 20 нм.

Параметр решетки недопированных покрытий находился в диапазоне 0,429–0,430 нм, а для покрытий с Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> его значения незначительно отличались (0,430–0,431 нм) и были несколько ниже, чем у объемного TiC (0,433 нм). Уменьшение параметра решетки можно объяснить наличием растягивающих напряжений [26] или отклонением состава фазы TiC от стехиометрического [27].

На снимках поперечных шлифов покрытий (см. рис. 3) видно, что в их составе присутствуют зерна карбида титана и прослойки из твердого раствора NiCr в Fe, а в случае покрытий 2 и 4 — еще и

зерна  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что оксид европия находится как на границе покрытия с подложкой, так и в объеме покрытия. Оцененный по микрофотографиям размер зерен TiC составлял от 10 до 70 нм. Существенных отличий в структуре между покрытиями, полученными при разной полярности, обнаружено не было. Согласно данным ЭДС состав фаз TiC и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  был близок к стехиометрическому. Содержания Ni и Cr в твердом растворе на основе железа составляли около 20 и 25 % соответственно.

Было установлено, что на шероховатость покрытий в основном влияет полярность. Для покрытий 1 и 2 параметр шероховатости  $R_a$  составлял 2,95 и 2,22 мкм, для покрытий 3 и 4 — 5,10 и 5,98 мкм соответственно. При переходе от ПП к ОП шероховатость покрытий увеличивается в 1,7—2,7 раза. Добавка  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  влияет на шероховатость покрытий в меньшей степени.

### Механические свойства покрытий

Испытания образцов методом наноиндентирования проводились на поперечных шлифах покрытий. Покрытие 1 обладало твердостью  $H = 23,7$  ГПа, модулем Юнга  $E = 252$  ГПа и упругим восстановлением  $W = 66$  % (см. табл. 1). При введении добавки эти характеристики для покрытия 2 снизились на 6—12 % и составили  $H = 20,8$  ГПа,  $E = 230$  ГПа и  $W = 62$  %. Покрытие 3 обладало самыми высокими твердостью (26,5 ГПа) и модулем упругости (333 ГПа). Образец 4 характеризовался небольшой твердостью и низким упругим восстановлением, равным 55 %. Стоит отметить, что твердость покрытий уменьшилась в результате введения оксида европия в состав электрода на 12—28 %. Однако твердость всех ЭИЛ-покрытий превосходила значения, полученные для подложки из стали 40X ( $H = 11$  ГПа), более чем в 1,7 раза. Понижение  $E$  связано с присутствием в составе покрытия компонента подложки. Отметим, что низкий модуль Юнга в комбинации с высокой твердостью может оказать положительное влияние на износостойкость покрытий [28]. Согласно литературным данным, ЭИЛ-покрытия, полученные с использованием электродов TiC—Ni, имеют твердость, равную 13,9 ГПа [29]. При введении в этот состав Cr она повышается до 15 ГПа [5]. После легирования базового состава TiC—Ni различными элементами (такими, как Mo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ ) твердость покрытий увеличивается до 17 ГПа [29]. Таким образом, полученные в представленной работе ЭИЛ-по-

крытия имеют более высокие механические свойства по сравнению с изученными ранее.

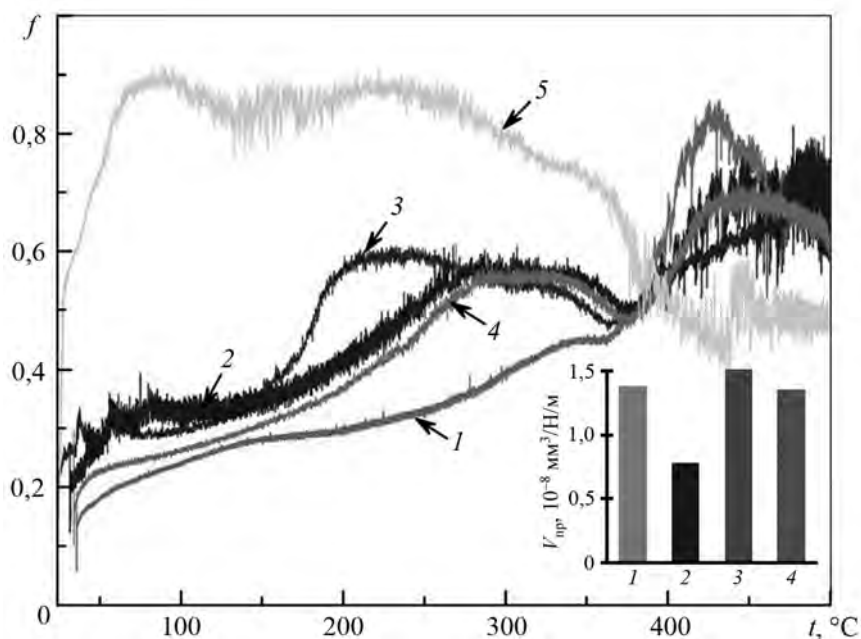
### Коэффициент трения и износостойкость покрытий

Согласно результатам трибологических испытаний, проведенных при комнатной температуре, покрытия 1 и 2 имели близкий начальный коэффициент трения ( $f$ ) на уровне 0,2. На протяжении всего испытания величина  $f$  постепенно повышалась, достигая ~0,4. Средние значения для покрытий 1 и 2 составляли 0,33 и 0,36 соответственно (см. табл. 1). Покрытие 3 демонстрировало самый низкий и стабильный  $f \sim 0,30$ . Коэффициент трения покрытия 4 до дистанции 100 м составлял 0,30, после чего его среднее значение возросло до 0,34. Износа покрытий 1—4 на дистанции 200 м обнаружено не было.

Результаты высокотемпературных трибологических испытаний в виде зависимостей коэффициента трения от температуры показаны на рис. 4.

Кривые  $f(t)$  для всех покрытий имели схожий характер: величина  $f$  плавно возрастает в интервале температур от 28—35 до 380 °C, а перегиб, наблюдаемый при  $t = 400$  °C, свидетельствует о выгорании углерода с поверхности покрытий [30], в результате чего коэффициент трения резко возрастает. Покрытие 1 до  $t = 380$  °C обладало низким значением  $f = 0,30$ . Коэффициент трения при переходе от покрытия 3 к допированному покрытию 4 снизился на 12 %. У стальной подложки уменьшение  $f$  после  $t = 300$  °C происходит в результате образования оксидов железа в зоне трибоконтакта, которые могут оказывать смазывающий эффект [31]. Все покрытия могут успешно применяться для улучшения трибологических свойств стали при температурах до 400 °C.

Анализ дорожек износа после высокотемпературных испытаний показал, что следы износа поверхности покрытий сложно обнаружить на оптическом и электронном микроскопе из-за их высокой шероховатости ( $R_a = 2\div 6$  мкм). Тем не менее скорость износа была оценена с помощью вычислений по профилограммам, полученным на оптическом бесконтактном профилометре. Скорость износа покрытий 1, 3 и 4 отличается незначительно и составляет  $V = (1,3\div 1,5) \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Н/м. Образец 2 обладает самой высокой износостойкостью ( $0,8 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Н/м) при минимальной шероховатости ( $R_a = 2,2$  мкм). Несмотря на то, что добав-



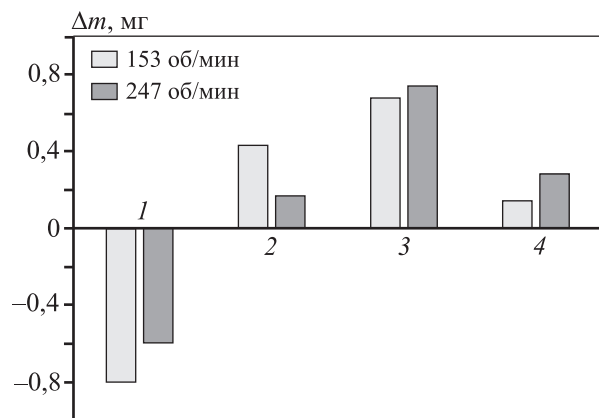
**Рис. 4.** Коэффициент трения покрытий 1–4 и подложки 5 в зависимости от температуры. На вставке показан приведенный износ покрытий 1–4

ка оксида европия не влияет на трибологические свойства покрытий при комнатной температуре, при высокотемпературных испытаниях образец с  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  показал лучшую износостойкость.

**Стойкость покрытий к абразивному износу**

На рис. 5 показаны результаты испытаний на абразивный износ покрытий при различной скорости вращения контр-тела. Покрытие 1 при  $V = 153$  об/мин показало уменьшение массы, которое напрямую обусловлено износом покрытия.

При увеличении скорости вращения контр-тела до 247 об/мин наблюдалось частичное наличие продуктов износа. Для покрытий 2–4 бы-



**Рис. 5.** Абразивный износ покрытий 1–4

ло характерно увеличение массы, которое может быть связано с уровнем шероховатости покрытий, наличием микротрещин и пор [32, 33]. Покрытие 2 показало наименьший износ при скорости вращения шарика 247 об/мин. В то же время покрытие 4 обладало лучшей износостойкостью при  $V = 153$  об/мин. Покрытия 2 и 4, полученные с использованием допированного электрода, имели лучшую стойкость к абразивному износу.

**Стойкость покрытий к циклическим ударным нагрузкам**

Геометрические параметры кратеров, образовавшихся после ударно-динамических испытаний, рассчитанные на основе 2D- и 3D-профилей (рис. 6), представлены в табл. 2.

В результате испытаний при приложенной нагрузке 1200 Н для покрытия 1 были характерны

Таблица 2  
**Диаметр (D) и глубина (h) кратеров**

Образец	Покрытие	Режим	1200 Н	
			D, мкм	h, мкм
1	TiC–NiCr	ПП	800	27,5
2	TiC–NiCr–Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ПП	760	14,0
3	TiC–NiCr	ОП	1030	22,5
4	TiC–NiCr–Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ОП	790	17,5

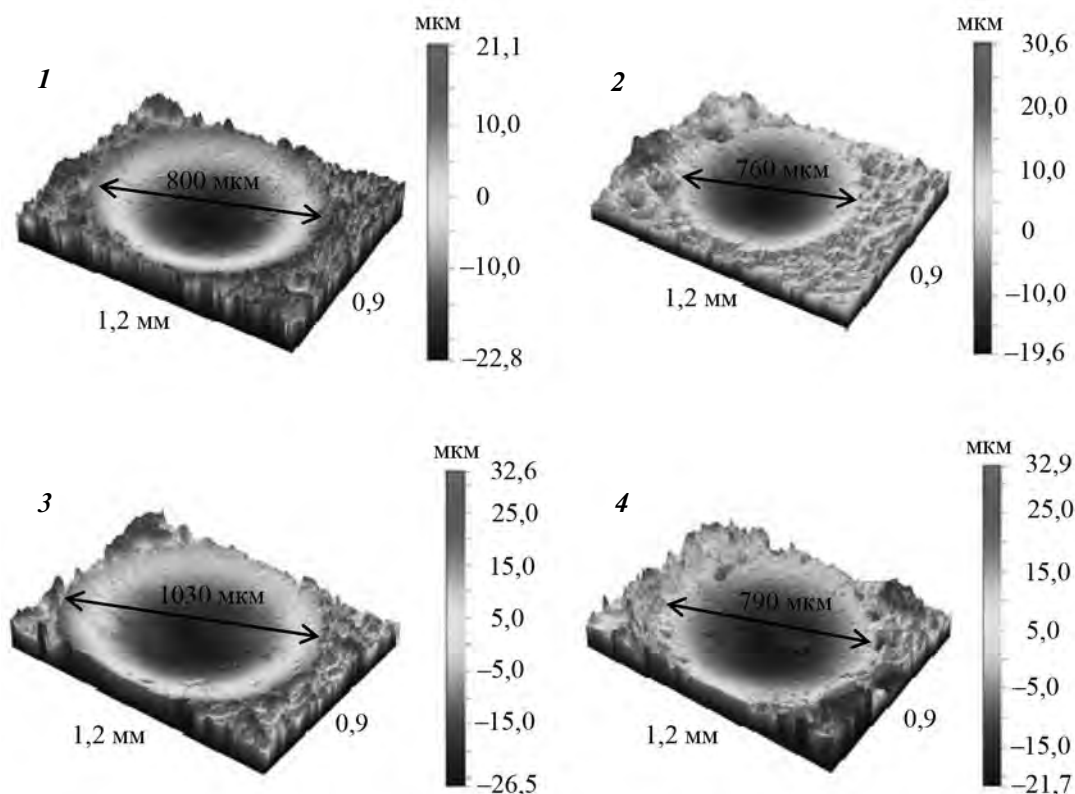


Рис. 6. 3D-профили кратеров, полученных в результате динамических испытаний образцов 1–4

следующие размеры кратера: диаметр 800 мкм и глубина 27,5 мкм (см. рис. 6).

Наименьшей глубиной кратера ( $h = 14$  мкм) обладало покрытие 2 с добавкой  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Образец 3 имел больший диаметр кратера после удара, но меньшую глубину по сравнению с образцом того же состава, полученным при ПП. Глубина кратера для покрытия 4 на 22 % меньше, чем у образца 3. Результаты показали, что покрытия, полученные с применением электрода  $\text{TiC-NiCr-Eu}_2\text{O}_3$ , продемонстрировали более высокую стойкость к ударным нагрузкам, а глубина кратеров не превышала толщины покрытий. Отметим, что ранее были изучены электроискровые покрытия  $\text{TiCNi}$ . После испытаний при нагрузке 1500 Н в этом случае глубина кратера составляла порядка 40 мкм [34].

### Электрохимические свойства покрытий

Результаты электрохимического анализа (потенциал коррозии  $\phi$ , плотность тока коррозии  $i_{\text{кор}}$ ) приведены в табл. 3.

Потенциалы коррозии всех покрытий, нанесенных на стальную подложку, соответствуют свободному потенциалу коррозии железа (190 В). Это связано с тем, что электролит через трещины

и дефекты покрытия доходит до подложки и происходит обильное растворение железа.

По поляризационным кривым (рис. 7) была определена плотность тока коррозии для всех покрытий.

Для покрытия 1 величина  $i_{\text{кор}}$  составила 0,84  $\text{mA/cm}^2$ , что на 42 % больше плотности тока коррозии покрытия 2 (0,49  $\text{mA/cm}^2$ ). Данный показатель для покрытия 3 (4,2  $\text{mA/cm}^2$ ) соответствовал плотности тока коррозии железа (4,5  $\text{mA/cm}^2$ ). Самой низкой плотностью тока коррозии (0,19  $\text{mA/cm}^2$ ) обладало покрытие 4. Это может быть связано как с его большей толщиной, так и с положительной

Таблица 3  
Электрохимическая и газовая коррозия покрытий и подложки

Образец	$\phi$ , мВ	$i_{\text{кор}}$ , $\text{mA/cm}^2$	$\Delta m_S$ , $\text{г/м}^2$ , при $t$ , °С		
			500	600	700
1	179	0,84	1,162	1,211	2,289
2	178	0,49	1,031	1,062	2,938
3	174	4,2	1,484	1,531	3,741
4	182	0,19	1,337	1,373	1,926

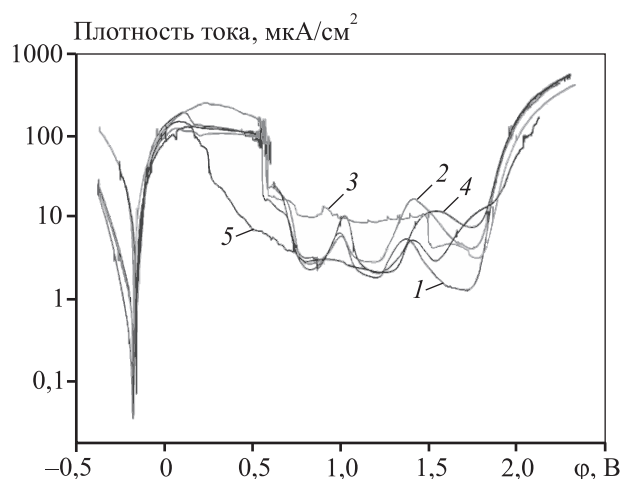


Рис. 7. Поляризационные кривые покрытий 1–4 и подложки 5

ролью добавки РЗМ [35, 36], концентрация которой в этом покрытии максимальна.

### Жаростойкость покрытий

Распространенным способом оценки жаростойкости является исследование кинетики процесса окисления [37, 38]. Однако при окислении может происходить выгорание С, В, N, которые образуют летучие соединения с кислородом. Поэтому в данной работе изучение жаростойкости проводилось двумя способами: по изменению массы и по изменению концентраций кислорода и углерода в покрытиях, определенных из элементных профилей отожженных покрытий.

Эксперименты, проведенные при  $t = 400$  °С, не позволили выявить механизм окисления из-за малых значений ( $<0,2$  г/м<sup>2</sup>) и большого разброса величины  $\Delta m_S$  в случае покрытий 2 и 4 с добавкой  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Покрытия 1 и 3 (без добавки) после форми-

рования на поверхности защитного оксида [39] в течение первых 10–30 мин далее практически не окислялись. Анализ кинетических зависимостей процесса окисления образцов при  $t = 500, 600$  и  $700$  °С позволил установить, что во всех случаях (покрытия 1–4) окисление протекает по закону, близкому к линейному. Данные по показателям окисления, определенным из кинетических кривых (рис. 8), показаны в табл. 3.

Видно, что добавка  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  снижает значения данной характеристики ( $\Delta m_S$ ) при  $t = 500$  и  $600$  °С на 10–13 %, причем положительный эффект в большей мере проявляется для покрытий, полученных при прямой полярности. При  $t = 700$  °С минимальным показателем окисления (1,926 г/м<sup>2</sup>) обладало покрытие 4 с добавкой  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

По данным ОЭСТР определяли глубину окисления покрытий. Глубина проникновения кислорода для образцов 1 и 2 после отжига при  $t = 500$  °С находилась в пределах 5–6 мкм, в то же время при  $t = 600$  и  $700$  °С добавка  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  приводила к снижению глубины окисления на 20 %. Таким образом, покрытия с  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  показали более высокую жаростойкость, чем покрытия без добавки в обоих типах испытаний, причем положительный эффект проявлялся в большей мере при более высоких температурах. Это может быть связано со способностью РЗМ стабилизировать оксидную фазу [40].

### Заключение

Методом ЭИЛ с использованием электродов TiC–NiCr и TiC–NiCr– $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в режимах прямой и обратной полярности были получены покрытия на стальной подложке 40Х. Покрытия содержали фазы карбида титана, твердого раствора никеля и

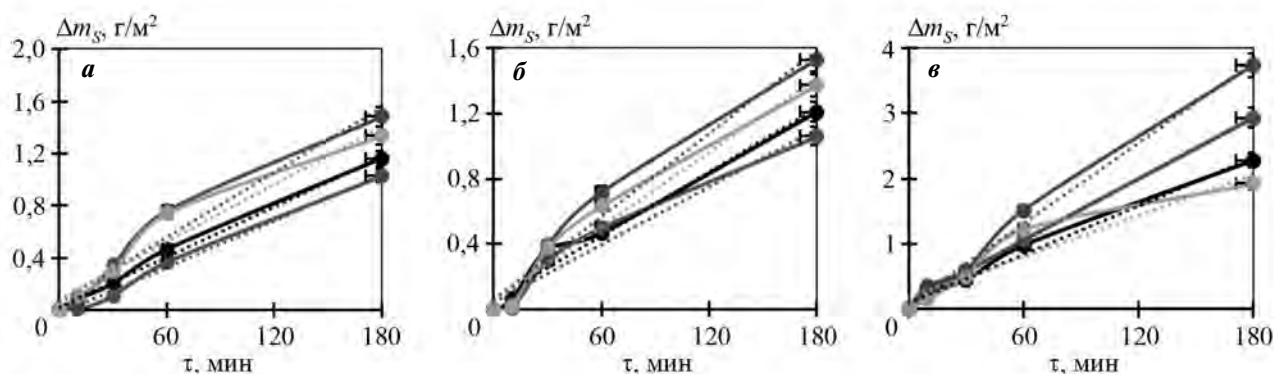


Рис. 8. Зависимость показателя окисления образцов 1–4 от времени отжига при  $t = 500$  (а),  $600$  (б) и  $700$  (в) °С. Пунктиром обозначены кривые, построенные из предположения линейного характера зависимостей

хрома в железе и оксид европия (при использовании электрода TiC—NiCr—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Добавка оксида европия в электродный материал TiC—NiCr способствовала увеличению его твердости и прочности на 25 %.

Введение Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводило к снижению твердости покрытия с 23—27 до 18—20 ГПа и не оказывало заметного влияния на коэффициент трения в широком диапазоне температур ( $t = 20 \div 500$  °C), однако наблюдалось увеличение стойкости к циклическим ударным нагрузкам на 20 % и абразивному износу на 60 %, повышение жаростойкости на 50 % и коррозионной стойкости покрытий на 95 %.

*Исследования стойкости к абразивному воздействию и ударно-динамическим нагрузкам, трибологические испытания при повышенных температурах выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-00203-П).*

*Авторы признательны А.Н. Шевейко и Н.В. Швындиной за помощь в проведении электрохимических и структурных исследований покрытий.*

## Литература/References

1. Kumar S., Singh R., Singh T.P., Sethi B.L. Surface modification by electrical discharge machining: A review. *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209. P. 3675—3687.
2. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings. Pt. I. Coating characterization. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1503—1510.
3. Nikolenko S.V., Verkhoturov A.D., Syui N.A., Kuz'michev E.N. Influence of electrospark discharge parameters on roughness and microabrasive wear of steel 45 surface after ESA by TiC-based electrodes. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. Vol. 52. P. 342—349.
4. Panteleenko F.I., Sarantsev V.V., Stolin A.M., Bazhin P.M., Azarenko E.L. Formation of composite coatings based on titanium carbide via electrospark alloying. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 47. P. 336—348.
5. Andreev A.V., Litovchenko I.Y., Korotaev A.D., Borisov D.P. Thermal stability of Ti—C—Ni—Cr and Ti—C—Ni—Cr—Al—Si nanocomposite coatings. *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. Vol. 652. Paper 012057.
6. Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Malochkin O.V., Gammel F., Suchentrunk R., Moore J.J. The prospect of nanodispersive powders application in surface technologies. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 180—181. P. 347—351.
7. Rajabi A., Ghazali M.J., Syarif J., Daud A.R. Development and application of tool wear: A review of the characterization of TiC-based cermets with different binders. *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 255. P. 445—452.
8. Zohari S., Sadeghian Z., Lotfi B., Broeckmann Ch. Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni—TiC nanocomposite clad layer. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 633. P. 479—483.
9. Hosseini Far A.R., Mousavi Anijdan S.H., Abbasi S.M. The effect of increasing Cu and Ni on a significant enhancement of mechanical properties of high strength low alloy, low carbon steels of HSLA-100 type. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 746. P. 384—393.
10. Baron C., Springer H. On the effect of Ni additions to Fe—Cr—B high modulus steels. *Mater. Des.* 2019. Vol. 167. Paper 107624.
11. Levashov E.A., Malochkin O.V., Kudryashov A.E., Suchentrunk R., Gammel F. Effect of nanosized powders on the structure and properties of electrospark alloyed coatings. *J. Mater. Synth. Process.* 2001. Vol. 9. No. 4. P. 199—206.
12. Fang Y., Cui X., Cai Z., Wang C., Jin G. Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on nano indentation hardness and residual stress of Stellite 6 coating prepared by plasma cladding. *J. Rare Earth.* 2018. Vol. 36. P. 873—878.
13. Li J., Wang H.P., Li M.P., Yu Z.S. Effect of yttrium on microstructure and mechanical properties of laser clad coatings reinforced by in situ synthesized TiB and TiC. *J. Rare Earth.* 2011. Vol. 29. P. 477—483.
14. Zhu R., Li Z., Li X., Sun Q. Microstructure and properties of the low-power-laser clad coatings on magnesium alloy with different amount of rare earth addition. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 353. P. 405—413.
15. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Kudryashov A.E., Levashov E.A., Shtansky D.V. The effect of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive to the TiCNiCr electrode on the formation of electrospark coatings. *Tech. Phys. Lett.* 2018. Vol. 44. P. 753—755.
16. Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sytchenko A., Sheveyko A., Vorotilo S. Deposited by pulsed cathodic arc evaporation in Ar, N<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> environments using the TiC—NiCr—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cathode. *Coatings.* 2019. Vol. 9. Paper 230.
17. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Phiri J., Гладков В.И., Ратников С.Н., Яковлев М.Г., Левашов Е.А. Эрозионная и абразивная стойкость, механические свойства и структура покрытий TiN, Ti—Cr—Al—N и Cr—Al—Ti—N, полученных методом CFUBMS. *Физико-химия пов-ти и защита материалов.* 2019. Т. 55. No. 5. С. 546—556

- chita materialov*. 2019. Vol. 55. No. 5. P. 546–556 (In Russ.).
18. Bouzakis K.-D., Vidakis N., David K. The concept of an advanced impact tester supported by evaluation software for the fatigue strength characterization of hard layered media. *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 355–356. P. 322–329.
  19. Bouzakis K.-D., Maliaris G., Makrimalakis S. Strain rate effect on the fatigue failure of thin PVD coatings: An investigation by a novel impact tester with adjustable repetitive force. *Int. J. Fatigue*. 2012. Vol. 44. P. 89–97.
  20. Bose S. High temperature coatings. Amsterdam: Elsevier, 2018.
  21. Levashov E.A., Mishina E.S., Malochkin O.V., Shtansky D.V., Moore J.J., Fadeev M.I. Structure and properties of dispersion-strengthened-with-nanosized particles refractory hard material TiC–Ni–alloy. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003. Vol. 4. No. 3. P. 221–228.
  22. Fu Z., Huey J., Sai K., Gajjala R., Koc R. Sintering, mechanical, and oxidation properties of TiC–Ni–Mo cermets obtained from ultra-fine TiC powders. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 751. P. 316–323.
  23. Ahlawat R., Rani N., Goswami B. Synthesis and characterizations of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanocrystallites and its effect on optical investigations of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ :  $\text{SiO}_2$  nanopowder. *J. Alloys Compd.* 2018 Vol. 743 P. 126–135.
  24. Niu T., Zhang P., Zheng G., Liu L., Deng J., Jin Y., Jiao Z., Sun X. Tuning the charge transition process of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanorods by coupling with Ag nanoparticles for enhanced photocatalytic performance. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. P. 2930–2936.
  25. Hui Y., Zhao S.M., Xu J.Y. Doping concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  as a fluorescence probe for phase transformation of zirconia. *J. Rare Earths*. 2015. Vol. 33. P. 717–725.
  26. Paustovskii A.V., Gubin Yu.V. Stresses in coatings obtained by electro-spark alloying and laser processing (review). *Mater. Sci.* 1997. Vol. 33. P. 770–776.
  27. Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electrospark deposited composite coatings: Pt. I. Coating characterization. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1503–1510.
  28. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior. *Wear*. 2000. Vol. 246. P. 1–11.
  29. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E., Rupasov S.I., Levina V.V. TiC–Ni-based composite materials dispersion-strengthened by nanoparticles for electro-spark deposition. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 397–403.
  30. Mu Y., Liu M., Zhao Y. Carbon doping to improve the high temperature tribological properties of VN coating. *Tribol. Int.* 2016. Vol. 97. P. 327–336.
  31. Hardell L., Hernandez S., Mozgovoy S., Pelcastre L., Courbon C., Prakasha B. Effect of oxide layers and near surface transformations on friction and wear during tool steel and boron steel interaction at high temperatures. *Wear*. 2015. Vol. 330–331. P. 223–229.
  32. Gheisari R., Polycarpou A.A. Three-body abrasive wear of hard coatings: Effects of hardness and roughness. *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 666. P. 66–75.
  33. Bagde P., Sapate S.G., Khatirkar R.K., Vashishtha N. Friction and abrasive wear behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $13\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $13\text{TiO}_2$  + Ni Graphite coatings. *Tribol. Int.* 2018. Vol. 121. P. 353–372.
  34. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of Ti–C–Ni–Al, Ti–C–Ni–Fe, and Ti–C–Ni–Al/Ti–C–Ni–Fe coatings produced by magnetron sputtering, electro-spark deposition, and a combined two-step process. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 7637–7646.
  35. Subbarao E.C. The science and technology of rare earth materials. N.Y.: Acad. Press, 1980.
  36. Ozgurluk Y., Doleker K.M., Ahlatci H., Karaoglanli A.C. Investigation of hot corrosion behavior of thermal barrier coating (TBC) systems with rare earth contents. *Arabian J. Geosci.* 2018. Vol. 11. Paper 267.
  37. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative investigation of structure, mechanical properties, and oxidation resistance of Mo–Si–B and Mo–Al–Si–B coatings. *Corros. Sci.* 2017. Vol. 123. P. 319–327.
  38. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kudryashov A.E., Levashov E.A. Recent achievements on oxidation-resistant Cr–(Al)–Si–B, Mo–(Al)–Si–B, Zr–(Al)–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering and pulsed electrospark deposition (Part 2). *Galvanotechnik*. 2018. Vol. 109 (5). P. 1044–1050.
  39. Lavrenko V.A., Glebov L.A., Pomitkin A.P., Chuprina V.G., Protsenko T.G. High-temperature oxidation of titanium carbide in oxygen. *Oxid. Met.* 1975. Vol. 9. P. 171–179.
  40. Navrotsky A., Lee W., Mielewczyk-Gryn A., Ushakov S.V., Anderko A., Wu H., Riman R.E. Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 88. P. 126–141.



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

## Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

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

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



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

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

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

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМиФП» (яч. 164)

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

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

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

Подписка: Агентство «Урал-пресс»  
Агентство «Роспечать» – индекс 80752  
Объединенный каталог  
«Пресса России» – индекс 44337

## БЕГУНОВУ АЛЬБЕРТУ ИВАНОВИЧУ – 85 ЛЕТ

30 октября 2019 г. исполняется 85 лет Альберту Ивановичу Бегуну – заслуженному деятелю науки и техники РФ, докт. техн. наук, профессору Иркутского национально-исследовательского университета (ИрНТУ), академику Международной академии высшей школы и Международной академии экологии природопользования.

А.И. Бегунов родился в селе Шангалы Устьянского района Архангельской области. В 1952 г. там же окончил с золотой медалью среднюю школу и поступил в Ленинградский политехнический институт на металлургический факультет. Одновременно учился на электромеханическом факультете. В 1958 г. начал трудовую деятельность электролизником на Богословском алюминиевом заводе. Потом работал старшим мастером там же и на Иркутском заводе в г. Шелехов. В 1965 г. защитил кандидатскую диссертацию. С 1968 по 2011 сорок три года заведовал в ИрНТУ кафедрой аналитической и физической химии, а также объединенной кафедрой химии. Работал деканом химико-технологического факультета. Является членом диссертационного совета по 5 металлургическим и машиностроительным специальностям в ИрНТУ, работал в диссертационном совете Иркутского государственного университета по таким специальностям, как физическая химия, органическая химия, химия топлив и газа.

Около 20 лет Альберт Иванович работал под флагом Координационного совета АН СССР по проблеме «Физическая химия ионных расплавов и твердых электролитов».

По результатам своих исследований А.И. Бегунов читал лекции в Праге и Братиславе, Шэньяне и Фушуне. Он был участником крупнейших международных конференций общества TMS (Minerals, metals and materials), в том числе в Сан-Франциско, Сан-Диего, Лас-Вегасе, Анахайме, Орlando, Сан-Антонио (США) и др.

Под руководством Альберта Ивановича выполнено 5 докторских и 25 кандидатских диссертаций. Им опубликовано 520 научных работ, в том числе 10 монографий и книг, более 200 статей, получено 120 патентов и авторских свидетельств. Изобретения и рекомендации автора успешно использованы при вводе в эксплуатацию 56 корпусов Иркутского, а также крупнейших Братского и Красноярского заводов. А.И. Бегуну удалось решить труднейшую проблему газогидродинамики и макрокинетики потерь металла в электролите при промышленном электролизе. Широко используя методы физического моделирования и физической химии, он создал новые представления о механизме взаимодействия металлической, солевой и газовой фаз. Им предложены пути реконструкции электролизеров с самообжигающимися анодами при сохранении типов токоподвода и геометрии посадочных мест для ванн в сериях. В последние годы А.И. Бегуну с сотр. удалось решить сложнейшую проблему создания новых металлотермических взаимосвязанных и экологически чистых технологий получения алюминия, магния, титана и кремния. Эти технологии защищены десятью патентами Российской Федерации, дальнейшая их реализация при подключении заинтересованных фирм и поддержке общественно-государственных структур может стать еще одним выдающимся достижением идей и работ юбиляра.

Ректорат ИрНТУ и редколлегия журнала поздравляют Альберта Ивановича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья и успехов во всех начинаниях.

