

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

**ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ**  
**ЦВЕТНАЯ**  
**МЕТАЛЛУРГИЯ** **4**  
**2020**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

Scientific and Technical Journal

No. 4. 2020



Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. № 4



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

# ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

# 4 • 2020

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

## Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) 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, НИТУ «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** Кудинова А.А.

**Дизайн и верстка** Легкая Е.А.

### Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,25

Подписано в печать 14.08.2020 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 10.06.2016 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

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

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

### Учредители

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

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

<http://www.misis.ru>

### ООО «Калвис» (издательство)

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

**Почтовый адрес:** 119049, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

### Главный редактор

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

### Заместитель главного редактора

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

### Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Немчинова Н.В.** — докт. техн. наук, проф., ИРНТУ, 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., СПбГУ, Санкт-Петербург

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

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

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

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

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

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

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

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

and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

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

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

Freiberg, Germany

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

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

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

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

Agia Paraskevi, Attica, Greece

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

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

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

IZVESTIYA VUZOV

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

# TSVETNAYA METALLURGIYA

# 4 • 2020

Scientific and Technical Journal  
Founded in 1958  
6 numbers per year

## Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

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

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

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

### Editorial Staff

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

**Address for correspondence:** «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), NUST «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** Kudinova A.A.

**Layout designer** Legkaya E.A.

### Subscription

Ural-Press Agency

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 9,25  
Signed print 14.08.2020

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



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2020

### Founders

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

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

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

### LLC «Kalvis» (Publisher)

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

**Address for correspondence:** p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119049 Russia

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

### Editor-in-Chief

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

### Deputy Editor

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

### Editorial Board

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

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

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

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

**Chekmarev A.M.** — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. 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 (MITHT), Moscow, Russia

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**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

- 4 Мамяченков С.В.**  
Кафедра металлургии цветных металлов УрФУ –  
90 лет

### Металлургия цветных металлов

- 7 Мамяченков С.В., Колмачихина Э.Б.,  
Блудова Д.И., Анисимова О.С.**  
Выбор сорбента для очистки сульфатных  
цинковых растворов от фторид-ионов
- 16 Колмачихина О.Б., Маковская О.Ю.,  
Лобанов В.Г., Польшгалов С.Э.**  
Двухстадийное солянокислородное выщелачивание  
окисленной никелевой руды Серовского  
месторождения
- 22 Соловьева Г.В., Колмачихина Э.Б.,  
Мамяченков С.В.**  
Термодинамический анализ стехиометрии процесса  
растворения сульфида цинка в сернокислом растворе  
с участием кислорода
- 29 Колмачихина Э.Б., Свиридов А.В., Наумов К.Д.**  
Изучение влияния лигносульфоната натрия,  
анионных поверхностно-активных веществ и их смесей  
на показатели цементации ионов меди цинком
- 36 Наумов К.Д., Лобанов В.Г., Колмачихина Э.Б.**  
Кинетические закономерности цементации золота  
с применением дендритных цинковых порошков

### Металловедение и термическая обработка

- 44 Амосов А.П., Луц А.Р., Рыбаков А.Д.,  
Латухин Е.И.**  
Применение различных порошковых форм углерода  
для армирования алюминоматричных композиционных  
материалов углеродом и карбидом титана. Обзор
- 65 Елисеев А.А., Утяганова В.Р., Воронцов А.В.,  
Иванов В.В., Рубцов В.Е., Колубаев Е.А.**  
Сравнительный анализ структуры и механических  
свойств аддитивных изделий, полученных  
электронно-лучевым методом и холодным переносом  
металла

### Хроника

- 74 Памяти Александра Михайловича Чекмарева**

## CONTENTS

- 4 Mamyachenkov S.V.**  
Non-Ferrous Metallurgy Department of the Ural Federal  
University celebrates its 90th anniversary

### Metallurgy of Nonferrous Metals

- 7 Mamyachenkov S.V., Kolmachikhina E.B.,  
Bludova D.I., Anisimova O.S.**  
Choosing sorbent for fluoride ion removal from zinc  
sulfate solutions
- 16 Kolmachikhina O.B., Makovskaya O.Yu.,  
Lobanov V.G., Polygalov S.E.**  
Two-stage hydrochloric leaching of oxidized nickel ore  
of the Serovsky deposit
- 22 Solovyeva G.V., Kolmachikhina E.B.,  
Mamyachenkov S.V.**  
Thermodynamic analysis of zinc sulfide  
dissolution stoichiometry in sulfuric acid solution  
with oxygen
- 29 Kolmachikhina E.B., Sviridov A.V., Naumov K.D.**  
Study into the effect of sodium lignosulfonate,  
anionic surfactants and their mixtures on the rate  
of copper ion cementation by zinc
- 36 Naumov K.D., Lobanov V.G., Kolmachikhina E.B.**  
Kinetic features of gold cementation using dendritic  
zinc powders

### Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 44 Amosov A.P., Lutz A.R., Rybakov A.D.,  
Latukhin E.I.**  
Application of different powdered forms of carbon  
for reinforcement of aluminum matrix composite materials  
by carbon and titanium carbide. A review
- 65 Eliseev A.A., Utyaganova V.R., Vorontsov A.V.,  
Ivanov V.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A.**  
Comparative analysis of structure  
and mechanical properties of parts produced  
by electron-beam additive manufacturing  
and cold metal transfer

### Chronicle

- 74 In memory of Alexander Mikhailovich Chekmarev**

## КАФЕДРЕ МЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ УрФУ – 90 ЛЕТ



В мае 2020 г. исполнилось 90 лет со дня основания кафедры металлургии цветных металлов Института новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Для обеспечения металлургической промышленности квалифицированными инженерными кадрами в 1930 г. при Уральском индустриальном институте создается кафедра металлургии тяжелых цветных металлов, которую возглавил молодой инженер Калатинского медеплавильного завода Василий Иванович Смирнов — выпускник Горного института (г. Петроград).

Выбор г. Свердловска (ныне — Екатеринбург) как одного из центров подготовки специалистов в области тяжелых цветных металлов не был случайным. В 1930-е годы строились новые заводы, а действующие реконструировались и расширялись. Дефицит специалистов-цветников на предприятиях Урала был особенно велик.

Кафедра начинала свою деятельность в предельно сложных условиях: не было не только учебных планов и программ, но и необходимой литературы. Все нужно было начинать с нуля. Большая заслуга в создании основных курсов металлургии тяжелых цветных металлов, разработке методичес-

ких материалов по лабораторным практикумам и заводским практикам принадлежит Николаю Николаевичу Барабошкину, Василию Ивановичу Смирнову, Андриану Лукьяновичу Цефту, Владиславу Дмитриевичу Мишину. В тяжелых условиях формировались учебно-лабораторная база, методическое обеспечение и педагогический коллектив. Первый большой выпуск (55 инженеров) состоялся в 1935 г., до начала Великой Отечественной войны было подготовлено более 200 инженеров.

Выпускники кафедры участвовали в проектировании и освоении Красноуральского, Среднеуральского, Медногорского медеплавильных заводов, Пышминского медеэлектролитного, Уфалейского, Южноуральского никелевых комбинатов и других предприятий цветной металлургии страны.

В.И. Смирнов много внимания уделял изданию специальной литературы: монография «Современные отражательные печи для плавки медных руд и концентратов» (1930 г.) переиздавалась трижды; первый учебник «Пирометаллургия меди» был издан в 1933 г., а затем вышли монографии «Обжиг медных концентратов» (1937 г.) и «Шахтная плавка медных и никелевых руд» (1939 г.). Все эти издания становятся настольными книгами инженерно-технических работников предприятий, проектных и исследовательских институтов.

В 1933 г. Василию Ивановичу постановлением ВАК было присвоено звание профессора, а в 1938 г. — ученая степень доктора технических наук (без защиты диссертации).

Первые исследовательские работы кафедры посвящены изучению теоретических основ обжига и отражательной плавки медных концентратов. В 1938 г. состоялась первая защита на соискание ученой степени кандидата технических наук (М.А. Абдеев).

В годы Великой Отечественной войны кафедра продолжала учебный процесс, усилила помощь предприятиям для увеличения выпуска стратегически важных металлов. Основные направления прикладных работ в это время:

- интенсификация шахтной плавки кобальт-содержащих шлаков;
- извлечение кобальта из медно-кобальтовых концентратов обогатительной фабрики;
- гидрометаллургическая схема извлечения никеля и кобальта из окисленных никелевых руд.

В.И. Смирнов участвовал в экспедициях АН СССР в Центральный Казахстан, Орско-Халиловский район, возглавил работу бригады АН СССР на Алтае по анализу использования местных сырьевых ресурсов для нужд обороны.

В 1941 г. многие выпускники кафедры, сотрудники и студенты были призваны в ряды Красной Армии. Далеко не все из них вернулись с фронтов Отечественной войны. Память о погибших выпускниках и студентах бережно хранится на кафедре.

В послевоенный период контингент студентов пополнился фронтовиками, которые стали образцом для подражания в учебе, быту и общественной деятельности. В конце 1940-х — начале 1950-х годов на кафедре обучались граждане из ряда стран народной демократии (Польша, Китай, Болгарии, Румынии, Кореи).

Продолжается совершенствование методики обучения, выпуск книг, среди которых учебные пособия «Металлургия меди и никеля» (Смирнов В.И., 1950 г.); «Металлургия меди, никеля, кобальта» (Смирнов В.И., Цейдлер А.А., Худяков И.Ф., Тихонов А.И., 1964—1966 гг.) и монографии «Гидрометаллургия меди» (Смирнов В.И., 1948 г.), «Шахтная плавка в металлургии тяжелых цветных металлов» (Смирнов В.И., 1955 г.), «Извлечение кобальта из медных и никелевых руд и концентратов» (Смирнов В.И., Худяков И.Ф., Деев В.И., 1980 г.).

Формируется научное направление кафедры, связанное с комплексным использованием сырья цветной металлургии. В 1946 г. впервые на кафедре состоялась защита докторской диссертации Цефтом А.Л. (впоследствии — академиком АН КазССР). Под руководством Худякова И.Ф. проведены результативные работы (1960—1964 гг.) по усовершенствованию переработки окисленных никелевых руд на Режском никелевом заводе, закончившиеся внедрением с высоким экономическим эффектом.

Сотрудники кафедры помогли в организации работ по цветной металлургии в институтах Казахской ССР. В начале 1960-х годов под руководством Смирнова В.И. успешно защитили докторские диссертации Гецкин Л.С. (ВНИИцветмет) и Онаев И.А. (ИМЕТ).

С 1959 г. начаты исследования по автоклавной технологии. Кандидатские диссертации по переработке полиметаллического сырья с использованием автоклавных процессов защитили Ярославцев А.С., Набойченко С.С., Ключева А.В., Сапры-

гин А.Ф., Елисеев Е.И., Пискунов В.М., Залазинский М.Г., Воложанин А.А., Кляйн С.Э., Пинигин В.К., Богдашев В.Ф., Неустроев В.И., Лебедь А.Б., Болатбаев К.Н., Халемский О.А., Эргашев У.А., Батсайхан Ш. Эта же тема отражена в докторских диссертациях Худякова И.Ф. (1966 г.), Ярославцева А.С. (1978 г.) и Набойченко С.С. (1980 г.).

С середины 1970-х годов начаты работы по очистке растворов никель-кобальтового производства, извлечению редких элементов, обезвреживанию сточных вод с применением сорбционной технологии.

Проф. Смирнов В.И. возглавлял кафедру в течение 40 лет. Это был крупный ученый, инженер, педагог. Его научное наследие включает более 350 статей, около 40 монографий, учебников, пособий, брошюр. Он подготовил сотни инженеров, десятки кандидатов и докторов наук. С полным основанием Василий Иванович был избран действительным членом АН КазССР, удостоен почетного звания Заслуженный деятель науки и техники РСФСР.

С 1971 по 1988 г. кафедру возглавлял ее выпускник (1944 г.) проф. Худяков И.Ф. — участник Великой Отечественной войны. Вернувшись в институт после тяжелого ранения в 1942 г., он в 1949 г. после получения диплома остается на кафедре ассистентом, затем доцентом. В период 1954—1956 гг. он работал преподавателем в Шеньянском политехническом институте (Китай).

Под его руководством переоборудованы учебные и исследовательские лаборатории по пирометаллургии, внедрены инструментальные методы анализа, вычислительная техника. В этот период усилилась исследовательская деятельность студентов, изобретательская активность сотрудников. Начались научно-исследовательские работы, посвященные переработке вторичного сырья, что сопровождалось написанием монографий и учебников. Вышли в свет «Гидрометаллургия меди» (Набойченко С.С., Смирнов В.И., 1974 г.), 2-е издание альтернативного курса «Металлургия меди, никеля, кобальта» (Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С., 1977 г.), «Технология вторичных металлов» (Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э., 1981 г.), «Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов» (Каковский И.А., Набойченко С.С., 1986 г.), «Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов» (Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В., 1987 г.).

Профессор Худяков И.Ф. удостоен высокого звания Заслуженный деятель науки и техники РСФСР (1977 г.), он — лауреат премии Совета министров СССР (1985 г.). В 1968—1978 гг. он работал проректором института по научной работе.

С 1988 по 2018 г. кафедру возглавлял проф. Набойченко С.С. Выпускник кафедры (1963 г.), после окончания аспирантуры и почти 10-летней работы в институте Унипромедь он вернулся на кафедру и работал в должности доцента, ученого секретаря, впоследствии избран деканом металлургического факультета, секретарем парткома института, а с декабря 1986 г. — ректором УГТУ—УПИ. Он является председателем Совета ректоров Уральского федерального округа, почетным гражданином Свердловской обл., награжден многочисленными орденами и медалями. Также он — почетный доктор Монгольского и Оренбургского технического университетов, почетный профессор Улан-Баторского технического университета (1993 г.) и Карагандинского химико-технологического института (2008 г.), член Президиума УрО РАН (1990—2013 гг.).

С.С. Набойченко опубликовал 43 учебника и монографии, более 400 научных статей в центральных журналах, имеет 49 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Он подготовил 41 кандидата технических наук, консультировал работу 14 докторантов. Научная школа, основанная и возглавляемая С.С. Набойченко, стала авторитетным в России и мире научным и образовательным центром.

Кафедра продолжает традиции, заложенные Смирновым В.И. и Худяковым И.Ф., — трудолюбие, ответственность, тесная связь с производством, развитие прогрессивных направлений науки. За 90 лет своего существования были подготовлены более 2000 инженеров, в том числе для стран ближнего и дальнего зарубежья, более 100 кандидатов и 32 доктора технических наук. Среди выпускников кафедры 3 Героя Социалистического Труда (Каллистов А.Н., Громов Б.В., Власов П.С.), 2 лауреата Ленинской премии (Гецкин Л.С., Заха-

ров М.И.), 12 лауреатов Государственной премии и премии Совета министров СССР.

Сотрудниками кафедры выполнено более 300 значимых научно-исследовательских работ, получено свыше 170 авторских свидетельств СССР и патентов РФ. Кафедра участвовала в реализации 15 государственных научно-технических программ.

Мы с благодарностью помним педагогов кафедры, участвовавших в ее становлении и развитии: Барабошкина Н.Н., Цефта А.Л., Яблонского Ю.А., Худякова И.Ф., Тихонова А.И., Мишина В.Д.

С 1996 г., после объединения кафедр МТЦМ и МТБМ, осуществляется подготовка студентов по специализации «Металлургия благородных металлов». В 2014 г. произошло объединение с кафедрой металлургии легких металлов, и коллектив пополнился авторитетными учеными и преподавателями в области металлургии алюминия и титана. С 2016 г. наша кафедра носит название «Кафедра металлургии цветных металлов».

Коллектив кафедры уделяет большое внимание совершенствованию методов подготовки специалистов-металлургов, модернизации учебного процесса в соответствии с требованиями времени.

В настоящее время на кафедре трудятся 39 человек, из них научно-педагогических работников 25 человек, в том числе 5 докторов и 15 кандидатов наук. Однако наши усилия по подготовке специалистов для цветной металлургии были бы недостаточны без поддержки заводов. Полноценная производственная практика, участие в решении реальных производственных проблем — лучшая основа дальнейшей профессиональной деятельности для наших учеников. Мы благодарны предприятиям и их руководителям — нашим выпускникам — за системную помощь в этой работе.

Дальнейшее свое развитие коллектив кафедры МЦМ усматривает в подготовке высококвалифицированных научных кадров, проведении значимых фундаментальных исследований и укреплении деловых связей с предприятиями отрасли.

Кафедра МЦМ гордится успехами своих выпускников и очень им благодарна!

*Зав. кафедрой металлургии цветных металлов УрФУ,  
проф., докт. техн. наук С.В. Мамяченков*

## ВЫБОР СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СУЛЬФАТНЫХ ЦИНКОВЫХ РАСТВОРОВ ОТ ФТОРИД-ИОНОВ

© 2020 г. С.В. Мамяченков, Э.Б. Колмачихина, Д.И. Блудова, О.С. Анисимова

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

Статья поступила в редакцию 18.03.20 г., доработана 11.04.20 г., подписана в печать 16.04.20 г.

Процесс очистки сульфатных цинковых растворов определяет технологические, экономические и экологические результаты производства. Поскольку в последнее время наблюдается постоянный рост содержания галогенидов в продуктивных растворах цинкового производства вследствие переработки техногенного цинксодержащего сырья, то становится особо актуален поиск способов очистки цинковых растворов от галогенидов, в частности от фтора, с помощью разнообразных методов. Цель данной работы состояла в исследовании эффективности акаганеита в качестве сорбента для очистки сульфатных растворов цинкового производства от фторид-ионов. При этом особенно важно выбрать носитель для сорбента, поскольку из-за наноразмерности частиц акаганеита фильтрация раствора от сорбента проблематична. По поверхностным характеристикам и физико-химическим свойствам наиболее подходящими носителями для этих целей являются гипс и красный шлам глиноземного производства. В экспериментах использовали сульфатный цинковый раствор ( $100 \text{ г/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ ), содержащий  $26,8\text{--}111,4 \text{ мг/дм}^3 \text{ F}^-$ . Максимальное значение емкости по фторид-иону показал красный шлам вследствие образования  $\text{F-Al}$ -комплексов. Наибольшее извлечение фтора продемонстрировал красный шлам с импрегнированным акаганеитом при повышенной температуре, позволяющей проявить свойства сорбента и ускорить поверхностный процесс обмена  $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$ . Сорбент на основе гипса успешно удалял фтор за счет высвобождения активных ионов кальция и образования фторида кальция. Количество удаленного фтора зависит от материала сорбента, его расхода, продолжительности и температуры сорбции. Определены оптимальные условия обработки (при  $\text{pH} = 5,5$ ): температура –  $60^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса – 120 мин, расход композитного сорбента –  $20\text{--}30 \text{ г/дм}^3$ . Показано, что для очистки цинковых растворов от галогенидов наиболее подходящими являются композитные сорбенты на основе красного шлама или гипса с импрегнированным акаганеитом ( $\beta\text{-FeOOH}$ ). Их применение позволяет достичь в реальном диапазоне  $\text{pH}$  технологических растворов высоких значений емкости и глубины очистки от ионов фтора (до 98–99 %). Указанные сорбенты могут быть подвергнуты регенерации в растворе щелочи, после чего использованы повторно (до 3–4 циклов).

**Ключевые слова:** сульфатный цинковый раствор, сорбция, фторид-ион, композитные сорбенты, гипс, красный шлам, регенерация.

**Мамяченков С.В.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru.

**Колмачихина Э.Б.** – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Блудова Д.И.** – инженер-исследователь кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: dana.bludova@urfu.ru.

**Анисимова О.С.** – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: osanis@mail.ru.

**Для цитирования:** Мамяченков С.В., Колмачихина Э.Б., Блудова Д.И., Анисимова О.С. Выбор сорбента для очистки сульфатных цинковых растворов от фторид-ионов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 4. С. 7–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-7-15.

*Mamyachenkov S.V., Kolmachikhina E.B., Bludova D.I., Anisimova O.S.*

### Choosing sorbent for fluoride ion removal from zinc sulfate solutions

The process of zinc sulfate solution purification determines process, economic and environmental production results. Since recently there has been a constant increase in the content of halides in pregnant solutions of zinc production due to the processing of technogenic zinc-containing raw materials, it is relevant to search for methods for removing halides, in particular fluorine, from zinc solutions using a variety of materials. The purpose of this paper was to investigate the effectiveness of akaganeite as a sorbent for fluoride ion removal from zinc sulfate solutions. When using akaganeite, it is especially important to choose a carrier for the sorbent since the nanosized particles of akaganeite make it difficult to clean the solution from the sorbent. Most suitable carriers for this purpose in terms of surface characteristics and physicochemical properties are gypsum and red mud of alumina production. Experiments used a zinc sulfate solution ( $100 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$ ,  $\text{pH} = 4.5$ ) containing  $26.8\text{--}111.4 \text{ mg/dm}^3 \text{ F}^-$ . The maximum fluoride ion capacity was shown



by red mud due to the formation of F–Al complexes. The highest fluorine recovery was demonstrated by red mud with impregnated akaganeite at elevated temperature that facilitates showing akaganeite properties and accelerates the surface  $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$  exchange process. The gypsum-based adsorbent successfully removed fluorine due to calcium ions released and calcium fluoride formed. The amount of fluorine removed depends on the sorbent material, its consumption, sorption duration and temperature. The optimal processing conditions were (at pH = 5.5): temperature – 60 °C, process duration – 120 min, composite sorbent consumption – 20±30 g/dm<sup>3</sup>. It was shown that composite sorbents based on red mud or gypsum with impregnated akaganeite ( $\beta$ -FeOOH) are most suitable for cleaning zinc solutions from halides. These adsorbents make it possible to achieve the greatest capacity and degree of fluoride ion removal (up to 98–99 %) in the actual pH range of process solutions. The abovementioned sorbents can be regenerated in an alkali solution, and then reused (up to 3–4 cycles).

**Keywords:** zinc sulfate solution, sorption, fluoride ion, composite sorbents, gypsum, red mud, regeneration.

**Mamyachenkov S.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of metallurgy non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: s.v.mamyachenkov@urfu.ru.

**Kolmachikhina E.B.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of MNFM, UrFU. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Bludova D.I.** – Research engineer, Department of MNFM, UrFU. E-mail: dana.bludova@urfu.ru.

**Anisimova O.S.** – Cand. Sci. (Eng.), Associated prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: osanis@mail.ru.

**Citation:** Mamyachenkov S.V., Kolmachikhina E.B., Bludova D.I., Anisimova O.S. Choosing sorbent for fluoride ion removal from zinc sulfate solutions. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 4. P. 7–15 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-7-15.

## Введение

В настоящее время процесс электроэкстракции цинка из сульфатных растворов является наиболее распространенным способом получения металлического цинка. Для этого процесса крайне важна чистота используемого сульфатного цинкового раствора, поскольку от нее зависят состав, поверхность и структура катодного цинка, а также коэффициент использования тока, расход электроэнергии и другие показатели, определяющие себестоимость металла. Поэтому передел очистки электролита является одним из наиболее важных процессов в гидрометаллургии цинка.

В последнее десятилетие наблюдается постоянный рост содержания галогенидов в продуктивных растворах цинкового производства, что связано в первую очередь с вовлечением в переработку техногенного цинкосодержащего сырья, например пылей электродуговых сталеплавильных печей, которые характеризуются высоким содержанием галогенидов из-за присутствующих в сырье хлор- и фторорганических соединений (в виде полимерных изделий, лакокрасочных покрытий и т.п.) [1].

При подготовке подобных цинкосодержащих промпродуктов широко применяют вельц-процесс [2]. При этом в обогащенном цинком продукте в значительной степени концентрируются легко возгоняемые галогениды. Типичный состав вельц-возгонов после вельцевания пыли электродуговых печей следующий, мас. %: 78 Zn, 10 Cl, 6 Pb и 1 Fe [3].

Допустимая концентрация фторид-ионов в цинковом электролите при применении катодосдирочных машин не должна превышать 30 мг/дм<sup>3</sup>. В результате присутствия сверхлимитного количества ионов F<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> в электролите происходит коррозия цинкового осадка и особенно алюминиевых матриц [4]. Повышенное содержание фтора оказывает крайне негативное влияние на процесс электроэкстракции, проявляющееся в эффекте прилипания осаждающегося цинка к алюминиевым катодам [5], что нарушает режим работы электролизного цеха. Часть катодного цинка, не поддающегося отделению от алюминиевой основы, подвергают растворению и повторной электроэкстракции, а это снижает экономические показатели работы электролизного цеха.

В последние годы многие исследования посвящены разработке методов очистки цинковых растворов от галогенидов с использованием разнообразных материалов и реагентов. Вследствие высокой электроотрицательности и малого размера фторид-иона он обладает сильным сродством к ионам многовалентных металлов, включая Al (III), Fe (III) и Zr (IV) [6].

Из-за токсического воздействия фтора на здоровье человека были разработаны различные методы удаления избыточных ионов фтора из питьевой воды, традиционными из которых являются известкование и сопутствующее осаждение

флюорита [7]. Высокой осаждающей способностью обладает гипс, оптимальное значение pH для формирования фторида кальция составляет 4–5. Согласно результатам исследований большинство содержащих гипс материалов не могут эффективно удалять  $F^-$  при низких значениях pH, а следовательно, не все из них подходят для очистки сульфатных цинковых растворов, содержащих фторид-ион.

Широко исследованы процессы соосаждения с соединениями железа (III) [8], активированным глиноземом [9], глиноземным шламом [10] и оксидом кальция [11]. Кроме того, для удаления избыточного количества фтора из питьевой воды также были изучены ионный обмен [12–15], обратный осмос [16, 17] и электродиализ [18]. Однако недостатками большинства этих технологий являются высокие эксплуатационные расходы, образование токсичных осадков и сложная процедура обработки. Методы коагуляции обладают высокой эффективностью при дефторировании воды, но они не позволяют довести концентрацию фторид-иона до необходимого уровня ( $<30 \text{ мг/дм}^3$ ) [19]. Мембранные процессы не требуют добавок реагентов, но они относительно дороги в эксплуатации, в том числе из-за частого разрушения мембран [19]. Электрохимические способы, как правило, затратны из-за высокой стоимости обслуживания и удельного расхода электроэнергии [19].

Сорбционная очистка от фтора возможна с применением анионообменных смол [20], однако их использование в масштабах действующего крупнотоннажного производства не только экономически не рентабельно, но и сопряжено с образованием большого количества слабоконцентрированных промывных вод, требующих утилизации.

Среди различных методов, используемых для извлечения фтора из воды, наиболее удовлетворительные результаты дает процесс сорбции. Кроме того, он является более привлекателен с точки зрения стоимости и простоты эксплуатации [21, 22]. Доказано, что сорбционные методы удаляют до 90 % фтора из воды [20, 23], однако при использовании комплексных сорбентов их отдельные составляющие положительно влияют на общую эффективность очистки [24, 25].

Емкость различных сорбентов зависит от величины pH, наличия конкурентно сорбирующихся анионов, ионной силы раствора, температуры, начальной концентрации фтора и т.д. [23]. При этом pH является ключевым параметром, влияющим

на сорбцию ионов фтора на границе раздела сорбент–вода [26]. Наиболее эффективное удаление ионов фтора происходит при  $\text{pH} = 2\div 8$  [27, 28].

Стоимость сорбента — значимый фактор при осуществлении процессов очистки промышленных растворов, поэтому важной задачей является изучение новых доступных технологических материалов как альтернативы для реализации высокоэффективного и недорогого способа удаления фтора.

Из анализа литературных источников можно заключить, что для очистки цинковых растворов от галогенидов наиболее эффективными являются сорбенты на основе соединений железа, среди которых особый интерес представляет акаганеит ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), позволяющий достичь наибольших емкости и глубины очистки от ионов фтора при  $\text{pH} = 4\div 5$ . Его химическая формула может быть записана как  $\text{FeOOH}[\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}]_{0,25}$ . В отличие от других форм оксигидрата железа, таких как гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) или лепидокрокит ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), акаганеит содержит туннельные структуры, в которых ионы  $\text{Cl}^-$  стабилизированы водородной связью и при определенных условиях могут быть замещены на  $\text{OH}^-$ -группу [29, 30].

Акаганеит — естественный продукт коррозии железа в хлорсодержащих средах. Синтезированные мезопористые частицы  $\beta\text{-FeOOH}$  имеют высокую площадь поверхности с иерархической древоподобной структурой за счет объединения и срастания наностержней акаганеита, что делает  $\beta\text{-FeOOH}$  особенно интересным материалом в области катализа и ионного обмена. Кроме того, акаганеит может быть подвергнут регенерации в растворе  $\text{NaOH}$  при  $\text{pH} = 11$ , после чего использован повторно.

Важным аспектом сорбционной очистки растворов с применением акаганеита является выбор носителя, на котором возможно получить устойчивый слой сорбента, поскольку из-за наноразмерности частиц акаганеита отделение насыщенного фтором сорбента от раствора является проблематичным. В качестве наиболее подходящего по своим физико-химическим свойствам носителя для акаганеита рационально использовать материалы, содержащие оксиды и гидроксиды железа, в том числе техногенные отходы, например красный шлам — крупнотоннажный отход глиноземного производства, являющийся перспективным сырьем для извлечения металлов, получения катализаторов и новых сорбентов [31].



Целью данной работы являлось исследование эффективности акаганеита в качестве сорбента для очистки сульфатных растворов цинкового производства от фторид-ионов.

## Материалы и методы исследования

### Материалы

Согласно данным предварительных исследований наиболее подходящими по поверхностным характеристикам и физико-химическим свойствам для использования в качестве носителя для акаганеита при очистке сульфатных цинковых растворов от фтора являются гипс и красный шлам глиноземного производства.

Гипс готовили следующим образом: увеличивали концентрацию серной кислоты (ХЧ) до 90 г/дм<sup>3</sup>, добавляли к полученному раствору суспензию Са(ОН)<sub>2</sub> (37 г/дм<sup>3</sup>), все перемешивали в течение 8 ч, фильтровали, промывали и сушили гипсовый осадок. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) частицы гипса имеют неправильную столбчатую форму с моноклинными кристаллами [32, 33].

Химический состав красного шлама — продукта производства глинозема одного из уральских заводов — приведен ниже, мас. %:

Fe.....	58,71	Si .....	2,57
Cr.....	0,2	S .....	0,04
Ti .....	4,84	Ca .....	0,30
Al.....	4,23	K.....	0,19
Mn.....	0,83	O.....	27,96
V.....	0,13		

Во всех опытах использовали сульфатный цинковый раствор (100 г/дм<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup>, pH = 4,5), содержащий 26,8–49,0 мг/дм<sup>3</sup> F<sup>-</sup> и 500 мг/дм<sup>3</sup> Cl<sup>-</sup>. В отдельной серии экспериментов концентрацию фторид-ионов в исследуемых растворах увеличивали до 111,4 мг/дм<sup>3</sup> путем добавления NaF (ЧДА).

Для приготовления растворов, используемых при синтезе акаганеита, применяли FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ч) и бидистиллированную воду.

### Синтез, регенерация акаганеита и композитного сорбента

Для синтеза акаганеита готовили 0,2 М раствор FeCl<sub>3</sub>, который выдерживали на водяной бане в течение 12 ч при температуре 90 °С и постоянном

перемешивании. Полученный осадок многократно центрифугировали, промывали дистиллированной водой для удаления кислоты и сушили при 90 °С в течение 5 ч. В результате синтеза из 1 дм<sup>3</sup> раствора FeCl<sub>3</sub> получали 3,8 г акаганеита.

Полученный образец исследовали на фазовый состав с помощью дифрактометра ДРОН-3М (НПП «Буревестник», Россия). Микроструктуру акаганеита изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV (Япония) с приставкой для микроанализа Oxford Inca (Великобритания).

При синтезе акаганеита отмечено преимущественное формирование продолговатых кристаллов длиной 300–400 нм и около 100 нм в поперечнике (рис. 1).

Также был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 2), в результате которого было подтверждено образование оксигидратов железа — преимущественно акаганеита (FeOОН[Н<sub>2</sub>О,Сl]<sub>0,25</sub>) и ферроксигита (FeOОН).

Для импрегнирования акаганеита в структуру красного шлама и гипса (носителей) проводили синтез следующим образом. В раствор 0,2 М FeCl<sub>3</sub> вводили навеску красного шлама или гипса из расчета 10 г носителя на 1 дм<sup>3</sup> раствора. Полученный материал промывали от избытка кислоты и сушили при 90 °С в течение 5 ч.

Регенерацию акаганеита и импрегнированных сорбентов «акаганеит — красный шлам» и «акаганеит — гипс» осуществляли путем распульповывания промытого образца в 0,1 М NaOH в течение 1 ч при соотношении Ж : Т = 10 : 1. Регенерированные сорбенты многократно промывали дистил-

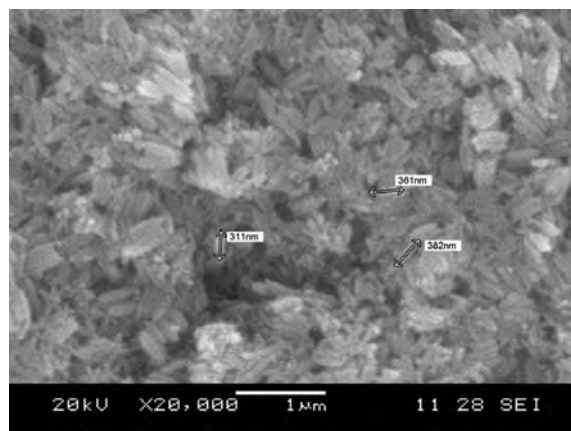


Рис. 1. Микрофотография синтезированного образца акаганеита, полученная методом сканирующей электронной микроскопии

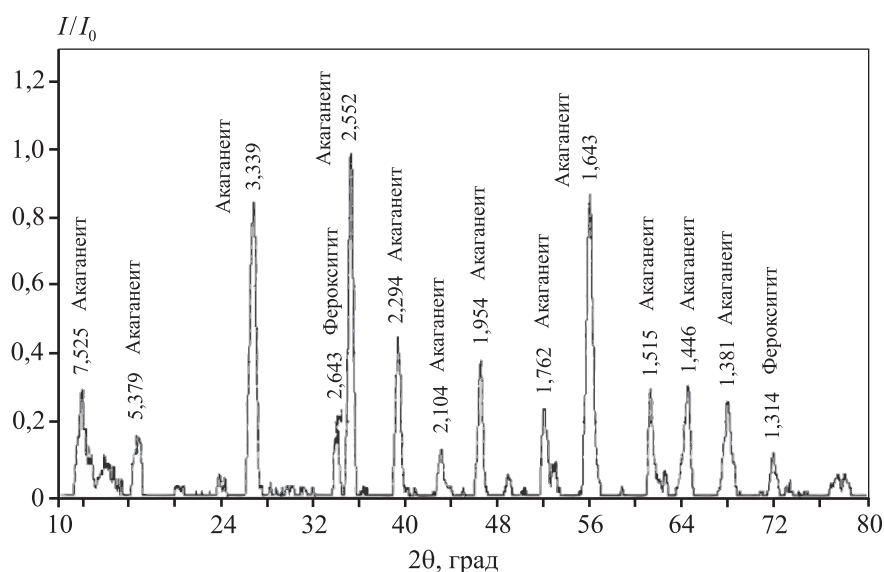


Рис. 2. Рентгенограмма образца акаганеита

лированной водой для удаления избытка щелочи, сушили и использовали в следующих опытах по сорбции фторид-иона.

### Методика экспериментов

Исследование по удалению фтора из сульфатного цинкового раствора выполняли следующим образом: раствор ( $V_{p-p} = 50 \text{ см}^3$ ) нагревали до заданной температуры ( $25\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), предварительно установив холодильник для сбора конденсата, затем добавляли навеску сорбента и включали перемешивание. По завершении эксперимента пульпу фильтровали и охлаждали.

Для оптимизации условий извлечения фтора опыты по очистке раствора проводили при различных температурах (в диапазоне  $t = 25\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), продолжительности сорбции ( $\tau = 30\text{--}120$  мин) и расходе сорбентов (от 5 до  $55,6 \text{ г/дм}^3$  раствора). При этом анализировали влияние различных параметров процесса на степень удаления фтора, сохраняя постоянный объем раствора при  $\text{pH} = 5,5\text{--}5,6$ .

Растворы до и после сорбции исследовали на содержание ионов фтора с помощью фторселективного электрода на иономере И-160 М по методике ПНД Ф 14.1:2.4.270-2012.

### Результаты и их обсуждение

Применение чистого акаганеита при комнатной температуре в качестве сорбента фтора из технологических растворов (с начальной концентрацией фторид-иона  $C_{\text{F}}^{\text{нач}} = 25\text{--}111 \text{ мг/дм}^3$  показало доста-

точно низкое извлечение ( $E_{\text{F}} \leq 11 \%$ ) и емкость по фтору ( $q_{\text{F}} = 0,31\pm 0,5 \text{ мг/г}$ ). Помимо неудовлетворительных параметров возникла также проблема с фильтрацией раствора по окончании процесса сорбции. Отделение раствора от сорбента затруднялось ввиду мелкодисперсности полученного акаганеита ( $100\text{--}300 \text{ нм}$ ), что неприменимо в условиях производства. Поэтому последующие испытания проводили с разными типами композитных сорбентов на основе красного шлама и гипса с импрегнированным акаганеитом, с учетом данных литературного анализа.

Увеличение температуры сорбции до  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  при использовании композитного сорбента с импрегнированным акаганеитом позволило извлечь до  $98 \%$  фтора при емкости до  $2 \text{ мг/г}$ . Значительное влияние температуры на показатели сорбции отмечено также авторами работы [19].

Часть опытов проводили с искусственным введением дополнительных ионов фтора в раствор до  $C_{\text{F}}^{\text{нач}} = 111 \text{ мг/дм}^3$ , чтобы смоделировать опасную для производства ситуацию — скачкообразное повышение концентрации  $\text{F}^-$  в растворе, гарантированно приводящее к затруднению сдирки катодного цинка и, в худшем случае, — к остановке линии механической сдирки. В случае данной «аварийной» ситуации вывод части электролита на очистку от фтора с использованием композитного сорбента с импрегнированным акаганеитом позволит (при емкости адсорбента около  $3 \text{ мг/г}$  и его расходе  $20\text{--}30 \text{ г/дм}^3$ ) в короткое время нейтрализовать вредное влияние фтора на



процесс сдирки катодных листов и стабилизировать ситуацию.

Что касается работы электролизного производства в «штатном» режиме, то при  $C_F^{\text{нач}} \sim 30 \text{ мг/дм}^3$  очистку части электролита от фтора можно проводить в непрерывном режиме со значительно меньшими расходами сорбента. Например, при исходном содержании фтора в растворе  $C_F^{\text{нач}} = 30 \text{ мг/дм}^3$  добавка  $10 \text{ г/дм}^3$  сорбента гарантированно обеспечит постоянную концентрацию фтора в конечном растворе (электролите)  $C_F^{\text{кон}} < 10 \pm 15 \text{ мг/дм}^3$ , что сохранит удовлетворительную сдирку катодов.

### Выбор типа сорбента

Эксперименты по очистке цинковых растворов от фтора проводили с использованием в качестве сорбентов различных материалов:

- красного шлама,
- красного шлама с импрегнированным акаганеитом,
- гипса,
- гипса с импрегнированным акаганеитом.

Результаты исследований, представленные в табл. 1, показали эффективность использования акаганеита для очистки цинковых растворов от фтора. Использование в качестве носителя (для улучшения фильтрации пульпы) красного шлама может быть сопряжено с опасностью перехода в раствор на операции очистки микропримесей (например, ионов хрома или мышьяка), не характерных для

цинкового производства и способных негативно повлиять на качество катодного металла и технико-экономические показатели электролизного производства. Однако развернутый анализ красного шлама и данные литературных источников [23–28, 34] не подтверждают такую возможность.

Для исключения вероятности загрязнения электролита, особенно при непостоянстве состава красного шлама после недостаточной его отмычки, были проведены исследования с применением в качестве инертного носителя для акаганеита образующегося в технологической схеме цинкового завода гипсового осадка. Такое решение позволяет исключить переход инородных примесей в раствор. Кроме того, полезно использовать нетоварный гипс, тем самым значительно удешевить (или полностью исключить) операцию регенерации сорбента и получать гипсовые осадки, пригодные для длительного хранения.

Сорбент на основе гипса продемонстрировал отличные характеристики по удалению фтора. При его смешивании с раствором частично высвобождаются активные ионы кальция, которые объединяются с фтором с образованием фторида кальция. Остаточный фтор в растворе уменьшается с увеличением дозы сорбента с гипсом до достижения равновесия между осаждением и растворением фторида кальция, когда происходит наибольшее удаление фтора, а его концентрация в растворе уменьшается до минимума.

Таблица 1

**Параметры сорбции фторид-ионов различными типами сорбентов при изменении их расхода ( $\tau = 60 \text{ мин}$ )**

Сорбент	Расход, г/дм <sup>3</sup>	$C_F^{\text{нач}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_F^{\text{кон}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$E_F$ , %	$q_F$ , мг/г
$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$					
Красный шлам	10	111,4	74,1	33,5	3,7
	20	111,4	58,8	47,3	2,6
	40	111,4	59,8	46,4	1,3
$t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$					
Красный шлам + акаганеит	5	26,8	19,1	28,9	1,5
	20	26,8	12,3	54,0	0,7
	50	26,8	1,0	96,4	0,5
$t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$					
Гипс + акаганеит	10	49,0	23,8	51,4	2,5
	20	49,0	13,0	73,4	1,8
	30	49,0	2,2	95,5	1,6
	40	49,0	0,9	98,2	1,2

### Влияние расхода сорбента

Как видно из табл. 1, для всех материалов характерно снижение емкости по фтору при увеличении расхода сорбента с одновременным повышением извлечения. Максимальное значение  $q_F = 3,7$  мг/г достигнуто при использовании красного шлама при его расходе  $10$  г/дм<sup>3</sup> и температуре процесса  $25$  °С, что, вероятно, вызвано активным образованием дополнительно F—Al-комплексов. Во всех случаях увеличение дозировки сорбента снижало его емкость по фтору.

Наиболее высокие показатели извлечения фтора продемонстрировали эксперименты с использованием в качестве сорбентов смесей красного шлама с акаганеитом и гипса с акаганеитом при  $t = 60$  °С, что объясняется повышенной температурой, позволяющей в полной мере проявить свойства сорбента и ускорить поверхностный процесс обмена  $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$ .

Остальные условия процесса очистки растворов, фильтрации и других операций были одинаковыми во всех сериях экспериментов.

### Влияние продолжительности процесса

В табл. 2 приведены параметры сорбции фторид-иона различными композитными сорбентами (красного шлама и гипса с импрегнированным акаганеитом) в зависимости от продолжительности процесса  $\tau = 20\div 160$  мин при  $t = 60$  °С. Видно, что при использовании красного шлама с акаганеитом увеличение времени эксперимента практически не оказало влияния на повышение извлечения

Таблица 2  
Параметры сорбции фторид-ионов различными типами сорбентов при изменении продолжительности процесса

Сорбент	$\tau$ , мин	$C_F^{\text{кон}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$E_F$ , %	$q_F$ , мг/г
Красный шлам + акаганеит	20	10,6	60,4	0,8
	40	10,2	61,8	0,8
	60	10,5	60,8	0,8
	120	10,7	60,1	0,8
Гипс + акаганеит	30	14,3	70,8	1,7
	60	9,0	81,6	2,0
	120	4,9	89,9	2,2
Примечание. $t = 60$ °С, расход сорбента $20$ г/дм <sup>3</sup> , $C_F^{\text{нач}} = 26,8$ мг/дм <sup>3</sup> .				

фтора. В случае же применения гипса и акаганеита процент извлечения и емкость по фтору возрастают линейно: максимальные значения  $E_F = 89,9$  %, а  $q_F = 2,2$  мг/г при длительности опытов  $120$  мин.

### Влияние температуры процесса

В табл. 3 приведены параметры сорбции фтора красным шламом с акаганеитом в зависимости от температуры процесса при нагревании раствора от  $25$  до  $60$  °С; продолжительность процесса составила  $60$  мин. Замечено, что извлечение фтора выросло незначительно — с  $37,5$  до  $54,0$  %, в то время как емкость по фтору изменилась только с  $0,5$  до  $0,7$  мг/г. Как было отмечено в первой серии опытов, повышение температуры благоприятно влияет на процесс сорбции фтора из раствора данным типом сорбента.

Таблица 3  
Параметры сорбции фторид-ионов композитным сорбентом красный шлам + акаганеит при изменении температуры раствора

$t$ , °С	$C_F^{\text{кон}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$E_F$ , %	$q_F$ , мг/г
25	16,7	37,5	0,5
40	15,9	40,8	0,5
60	12,3	54,0	0,7
Примечание. $\tau = 60$ мин, расход сорбента $20$ г/дм <sup>3</sup> , $C_F^{\text{нач}} = 26,8$ мг/дм <sup>3</sup> .			

### Способность сорбента к регенерации

Экспериментально исследована способность к регенерации композитного сорбента — красного шлама с импрегнированным акаганеитом. Данные по глубине извлечения фтора из раствора после нескольких циклов показаны в табл. 4. Установлено, что значения  $E_F$  существенно снижаются на 2-м цикле регенерации — с  $98,8$  до  $74,3$  %, после 3 циклов этот показатель уменьшился почти в 2 раза от исходного (нулевой цикл — опыт со свежеприготовленным сорбентом). Подобная тенденция наблюдалась и применительно к емкости сорбента по фтору.

Повторив испытания с использованием в качестве сорбента красного шлама, получены аналогичные показатели. Начиная с 3-го цикла регенерации извлечение фтора значительно уменьшилось, как и емкость сорбента по фтору, что свидетельствует о необратимой химической реак-



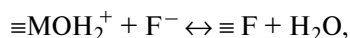
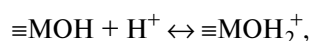
Таблица 4

**Параметры сорбции фторид-ионов композитным сорбентом и красным шламом после регенерации**

Сорбент	Цикл регенерации	$C_F^{\text{кон}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$E_F$ , %	$q_F$ , мг/г
Красный шлам + акаганеит	0	0,8	96,8	0,6
	1	0,3	98,8	0,6
	2	6,7	74,3	0,5
	3	11,4	56,7	0,4
Красный шлам	1	13,7	79,6	1,0
	2	13,6	79,7	1,0
	3	34,1	49,2	0,6
	4	39,8	40,7	0,5
	5	30,5	54,6	0,7

Примечание.  $\tau = 60$  мин,  $t = 60$  °С, расход сорбента 40 г/дм<sup>3</sup>,  $C_F^{\text{нач}} = 26,2$  мг/дм<sup>3</sup>.

ции между ионами фтора и компонентами красного шлама с образованием фторсодержащих соединений по следующим реакциям [35]:



где М — Si, Fe или Al.

**Заключение**

Процесс очистки сульфатного цинкового раствора от галогенидов, в частности от фторид-ионов, играет важную роль, связанную с технологическими, экономическими и экологическими преимуществами в цинковом производстве. Этот процесс зависит от нескольких параметров, которые необходимо тщательно контролировать для улучшения показателей последующего электролитического получения цинка.

Метод очистки сульфатных цинковых растворов с помощью сорбции фтора на акаганеите, импрегнированном на определенный носитель, прост и показал свою эффективность для удаления ионов фтора из технологических растворов цинкового производства. Обнаружено, что количество удаленного фтора зависит от материала сорбента, его расхода, начальной концентрации фторида, продолжительности сорбции и температуры. Были конкретизированы условия очистки растворов

(при pH = 5,5): температура — 60 °С, время процесса — 120 мин, расход сорбента — 20±30 г/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, из анализа результатов лабораторных исследований можно заключить, что для очистки цинковых растворов от галогенидов наиболее подходящими являются композитные сорбенты на основе красного шлама или гипса с импрегнированным акаганеитом ( $\beta$ -FeOOH), которые позволяют достичь в реальном диапазоне pH = 4÷5 технологических Zn-растворов наибольшие емкость и глубину очистки от ионов фтора (до 98—99 %). Немаловажно, что подобные сорбенты с акаганеитом могут быть подвергнуты регенерации в растворе щелочи, после чего использованы повторно (до 3—4 циклов).

**Литература/References**

1. Панышин А.М., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Дюбанов В.Г., Затонский А.В., Ивакин Д.А. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельцкомплексе ОАО «ЧЦЗ». *Экология и пром-сть России*. 2012. No. 11. С. 4—6.
2. Panshin A.M., Leontyev L.I., Kozlov P.A., Dyubanov V.G., Zatonsky A.V., Ivakin D.A. Reprocessing technology of electric arc furnace dust Join Stock Company «Severstal» in Waelz treating of complex Join Stock Company «Chelyabinsk Zink Plant». *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2012. No. 11. P. 4—6. (In Russ.)
3. Guezennec A.-G., Huber J.-C., Patisson F., Sessieq P., Birrat J.-P., Ablitzer D. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles. *Powder Technology*. 2005. Vol. 157. No. 1-3. P. 2—11.
4. Toporkova Y., Mamyachenkov S., Anisimova O., Prodanova D. Ammonia leaching research of EAF dusts after Wealz-process. In: *Metal 2019: Mater. 28<sup>th</sup> Inter. Conf. on Metallurgy and Materials* (Brno, 22—24 May 2019). P. 1387—1392.
5. Nyirenda R.L. The processing of steelmaking flue-dust: A review. *Miner. Eng.* 1991. Vol. 4. No. 7-11. P. 1003—1025.
6. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 166. No. 2-3. P. 1030—1042.
7. Luo F., Inoue K. The removal of fluoride ion by using metal (III) — loaded Amberlite resins. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2004. Vol. 22. P. 305—322.
8. Sollo Jr. F.W., Larson T.E., Mueller H.F. Fluoride removal from potable water supplies. University of Illinois, 1978.
9. Alain Tressaud (Ed.). *Advances in fluorine science, fluorine and the environment, agrochemicals, archaeology*. In: *Green Chem. Water*. Vol. 2. Elsevier, 2006.

9. Ghorai S., Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separat. Purific. Technol.* 2005. Vol. 42. No. 3. P. 265–271.
10. Sujana M.G., Thakur R.S., Rao S.B. Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge. *J. Colloid. Interface Sci.* 1998. Vol. 206. P. 94–101.
11. Huang C.J., Liu J.C. Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. *Water Res.* 1999. Vol. 33. P. 3403–3412.
12. Popat K.M., Anand P.S., Dasare B.D. Selective removal of fluoride ions from water by the aluminium form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger. *React. Polym.* 1994. Vol. 23. P. 23–32.
13. Solangi I.B., Memon S., Bhangar M.I. Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 171. P. 815–819.
14. Meenakshi S., Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 308. P. 438–450.
15. Viswanathan N., Meenakshi S. Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162. P. 920–930.
16. Simons R. Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis. *Desalination.* 1993. Vol. 89. P. 325–341.
17. Sehn P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination.* 2008. Vol. 223. P. 73–84.
18. Adhikary S.K., Tipnis U.K., Harkare W.P., Govindan K.P. Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis. *Desalination.* 1989. Vol. 71. P. 301–312.
19. Ayoob S., Gupta A.K., Bhat V.T. A conceptual overview on sustainable technologies for defluoridation of drinking water and removal mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 38. P. 401–470.
20. Samadi M.T., Zarrabi M., Sepehr M.N., Ramhormozi S.M., Azizian S., Amrane A. Removal of fluoride ions by ion exchange resin: Kinetic and equilibrium studies. *Environ. Eng. Managem. J.* 2014. Vol. 13. No 1. P. 205–214.
21. Mohapatra M., Anand S., Mishra B. K., Giles D. E., Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Managem.* 2009. Vol. 91. No 1. P. 67–77.
22. Miretzky P., Cirelli A.F. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *J. Fluorine Chem.* 2011. Vol. 132. P. 231–240.
23. Bhatnagar A., Kumar E., Sillanpää M. Fluoride removal from water by adsorption: A review. *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 171. No. 3. P. 811–840.
24. Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorno V., Lofrano G. Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. In: *Emerging Compounds Removal from Wastewater, Springer Briefs in Molecular Science.* Netherlands, Dordrecht: Springer, 2012. P. 15–37.
25. Daëbrowski A. Adsorption—from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 93. No. 1-3. P. 135–224.
26. Vardhan V.M.C., K.J. Removal of fluoride from water using low cost materials. In: *Proc. Fifteenth Intern. Water Technol. Conf. (IWTC-15).* 2011.
27. Xu X., Li Q., Cui H., Pang J., An H., Wang W., Zhai J. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnetite-loaded fly ash cenospheres. *Desalination.* 2011. Vol. 272. No. 1-3. P. 233–239.
28. Chen N., Zhang Z., Feng C., Li M., Zhu D., Chen R., Sugiyara N. An excellent fluoride sorption behavior of ceramic adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 183. No. 1-3. P. 460–465.
29. Narena G., Ohashi H., Okauea Y., Yokoyama T. Adsorption kinetics of silicic acid on akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 399. P. 87–91.
30. Мамяченков С.В., Немчинова Н.В., Егоров В.В., Пазылхан Р.Н. Обзор перспективных способов выведения фторид- и хлорид-ионов из растворов для подготовки цинкового электролита к стадии электроэкстракции. *Вестник ИргТУ.* 2016. Т. 111. No. 4. С.155–169.  
*Mamyachenkov S.V., Nemchinova N.V., Egorov V.V., Pazylykhan R.N.* Review of promising methods of fluoride and chloride ions removal from the solutions for zinc electrolyte preparation for the electroextraction stage. *Vestnik IrGTU.* 2016. Vol. 111. No. 4. P. 155–169. (In Russ.).
31. Trushko V.L., Utkov V.A., Bazhin V.Y. Topicality and possibilities for complete processing of red mud of aluminous production. *J. Mining Institute.* 2017. Vol. 227. P. 547–553.
32. Lei D., Guo L., Sun W., Liu J., Miao C. Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials. *Constr. Build. Mater.* 2017. Vol. 153. P. 765–773.
33. Sun M., Hou J., Cheng G., Baig S.A., Tan L., Xu X. The relationship between speciation and release ability of mercury in flue gas desulfurization (FGD) gypsum. *Fuel.* 2014. Vol 125. P. 66–72.
34. Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J. Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 263. No. 1. P. 29–34.
35. Tor A., Danaoglu N., Arslan G., Cengeloglu Y. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol 164. P. 271–278.



## ДВУХСТАДИЙНОЕ СОЛЯНОКИСЛОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ СЕРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2020 г. **О.Б. Колмачихина, О.Ю. Маковская, В.Г. Лобанов, С.Э. Польшгалов**

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

*Статья поступила в редакцию 12.03.20 г., доработана 20.03.20 г., подписана в печать 23.03.20 г.*

В Уральском регионе сосредоточены значительные запасы окисленных никелевых руд как в крупных, так и в небольших месторождениях, которые разрабатываются открытым способом. Руда достаточно рыхлая, что делает стоимость добычи относительно невысокой. В то же время технологии, используемые на уральских никелевых заводах, не удовлетворяют требованиям энергосбережения и экологии и являются убыточными. В работе предложена двухстадийная гидрометаллургическая технология переработки окисленных никелевых руд Серовского месторождения. Исследована руда следующего состава, мас. %: 1,01 Ni, 0,031 Co, 15,32 Fe<sub>общ</sub>, 8,51 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,76 MgO, 43,97 SiO<sub>2</sub>. Фазовый состав пробы установлен методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 («Shimadzu», Япония). Основными никельсодержащими минералами идентифицированы серпентин Mg<sub>6</sub>[Ni, Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub> и нимит (Ni, Mg, Al)<sub>6</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>. Никель входит в кристаллическую решетку силикатов, изоморфно замещая магний и железо, что существенно затрудняет вскрытие таких минералов гидрометаллургическим способом. Приведены результаты лабораторных исследований атмосферного выщелачивания руды соляной кислотой (на первой стадии) и автоклавного выщелачивания полученной пульпы (на второй) в зависимости от температуры, продолжительности выщелачивания и расхода кислоты. Суммарное (по двум стадиям) извлечение в раствор составило, мас. %: 82 Ni, 73,6 Co, 22 Fe, 22 Mg, 50,4 Al. Соляная кислота в данных условиях расходуется практически полностью — ее остаточная концентрация составила около 3 г/дм<sup>3</sup>. Автоклавная пульпа обладает хорошей фильтруемостью. Состав кека после автоклавного выщелачивания, следующий, мас. %: 0,35 Ni, 0,01 Co, 12 Fe<sub>общ</sub>, 10,63 Mg, 1,2 Al, 55 SiO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** окисленная никелевая руда, соляная кислота, автоклавное выщелачивание.

**Колмачихина О.Б.** — канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru.

**Маковская О.Ю.** — канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: o.i.makovskaia@urfu.ru.

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

**Польшгалов С.Э.** — ассистент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: sergey.polygalov@urfu.ru.

**Для цитирования:** Колмачихина О.Б., Маковская О.Ю., Лобанов В.Г., Польшгалов С.Э. Двухстадийное солянокислотное выщелачивание окисленной никелевой руды Серовского месторождения. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 4. С. 16–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-16-21.

*Kolmachikhina O.B., Makovskaya O.Yu., Lobanov V.G., Polygalov S.E.*

### **Two-stage hydrochloric leaching of oxidized nickel ore of the Serovsky deposit**

Significant reserves of oxidized nickel ores are concentrated in the Ural region, in the deposits of various sizes that are mined by open-pit method. Ore is rather loose, which makes the cost of production relatively low. At the same time, the technologies employed at Ural nickel plants fail to meet the energy conservation requirements, and they are environmentally unfriendly and unprofitable. The paper proposes a two-stage hydrometallurgical technology for processing oxidized nickel ores from the Serovsky deposit. The composition of investigated ore is, wt. %: 1.01 Ni, 0.031 Co, 15.32 Fe<sub>total</sub>, 8.51 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21.76 MgO, 43.97 SiO<sub>2</sub>. The phase composition of the sample was determined by powder diffraction on the XRD-7000 X-ray diffractometer (Shimadzu, Japan). Serpentine Mg<sub>6</sub>[Ni, Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub> and nimit (Ni, Mg, Al)<sub>6</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> were identified as the main nickel-containing minerals. Nickel enters the crystal lattice of silicates and replaces magnesium and iron isomorphically, which significantly complicates the disintegration of such minerals by the hydrometallurgical method. The paper provides the results of laboratory studies into atmospheric ore leaching with hydrochloric acid at the first stage and autoclave leaching of the obtained slurry at the second stage depending on temperature, leaching time and acid consumption. The total (in two stages) extraction into the solution was, wt. %: 82 Ni, 73.6 Co, 22 Fe, 22 Mg, 50.4 Al. Hydrochloric acid is almost completely consumed under these conditions with residual

acid concentration of about 3 g/dm<sup>3</sup>. The autoclave slurry has good filterability. Cake composition after autoclave leaching is as follows, wt.%: 0.35 Ni, 0.01 Co, 12 Fe<sub>total</sub>, 10.63 Mg, 1.2 Al, 55 SiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** oxidized nickel ore, hydrochloric acid, high-pressure leaching.

**Kolmachikhina O.B.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail o.b.kolmachikhina@urfu.ru.

**Makovskaya O.Yu.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail o.i.makovskaia@urfu.ru.

**Lobanov V.G.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail v.g.lobanov@urfu.ru.

**Polygalov S.E.** – Assistant lecturer, Department of MNFM, UrFU. E-mail: sergey.polygalov@urfu.ru.

**Citation:** Kolmachikhina O.B., Makovskaya O.Yu., Lobanov V.G., Polygalov S.E. Two-stage hydrochloric leaching of oxidized nickel ore of the Serovsky deposit. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 4. P. 16–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-16-21.

## Введение

Спрос на никель ежегодно повышается на 4–5 % за счет роста производства аккумуляторных батарей, в том числе для электромобилей. На аккумуляторы приходится около 5 % мирового потребления металла. Несмотря на стремительное развитие сегмента электромобилей, основной отраслью потребления никеля пока остается производство нержавеющей стали, обеспечивающей 2/3 спроса на него. Традиционно для производства нержавеющей стали используют никель, полученный из окисленных руд.

Более 99 % разведанных и эксплуатируемых мировых запасов никелевых руд представлены месторождениями двух геолого-промышленных типов: сульфидного медно-никелевого и силикатно-железоникиелевого (железокобальт-никелевого). На долю латеритных кобальт-никелевых месторождений приходится более 60 % подтвержденных и свыше 80 % общих мировых запасов никеля [1]. В то же время его производство из этого сырья не превышает 45 % общемирового объема.

В России месторождения окисленных никелевых руд (ОНР) сосредоточены на Урале. Российские силикатные никелевые руды по своему качеству сильно уступают аналогичным рудам зарубежных стран. Если в России добывают руды со средним содержанием никеля 0,9 %, то в других странах — от 1,2 % (Греция) до 2,1 % (Новая Каледония).

На уральских заводах была принята пирометаллургическая технология получения никеля, требующая большого расхода дорогостоящего кокса [2]. Себестоимость выплавляемого металла была слишком высока, что делало его неконкурентоспособным. Это привело к полной или частичной остановке производства на ведущих предприяти-

ях РФ, производящих ферроникель из окисленных никелевых руд: ПАО «Комбинат Южуралникель» (г. Орск, Оренбургская обл.), ОАО «Уфалейникель» (г. Верхний Уфалей, Челябинская обл.), ЗАО «ПО «Режникель» (г. Реж, Свердловская обл.).

Тем не менее имеющиеся запасы окисленных никелевых руд весьма значительны, и создание рентабельной технологии даст толчок возобновлению производства никеля в регионе.

Основной рудной базой Режского никелевого завода и Уфалейского никелевого комбината являлось Серовское месторождение, характеризующееся значительными запасами ОНР — около 3 % от всех запасов никеля в России. Оно расположено на Северном Урале в Серовском, Краснотурьинском и Ново-Лялинском районах Свердловской обл. Среднее содержание никеля в его рудах составляет 1,09 %, кобальта — 0,065 % [3]. Их особенностью является повышенное содержание оксида магния, что затрудняет плавку в шахтной печи — основной операции на уральских заводах в технологии получения никеля. Кроме того, руды разрабатываемого участка № 7 Серовского месторождения имеют повышенное содержание железа [4].

Таким образом, окисленные никелевые руды уральских месторождений при большом объеме разведанных запасов сейчас не используются. Эффективных методов обогащения подобного сырья пока не найдено, и разработка рентабельных металлургических технологий осложняется низким содержанием никеля (0,7–1,5 %) и высоким — железа (20–30 %), а также высокой влажностью руд (более 10–15 %).

Гидрометаллургические схемы являются более гибкими по сравнению с пирометаллургическими. Ключевым моментом в гидрометаллургической

технологии является выбор растворителя. Так, в известном процессе Карон используется аммиак [5, 6]. Также весьма распространено применение серной кислоты [7–10]. В работе [11] показано, что при автоклавном выщелачивании серная кислота может быть заменена более дешевой элементной серой. При этом достигается извлечение 90–97 % никеля и 88–98 % кобальта при сниженных значениях основных параметров процесса: температуре 190–200 °С и общем давлении 1,8–2,3 МПа. Известны примеры успешного использования азотной кислоты [12–15].

Однако все эти технологии применяют для латеритовых руд, характерных для зарубежных месторождений. Такие руды образуются в тропическом климате при так называемом латеритовом выветривании — процессе разложения первичных минералов в условиях жаркого и теплого климата. В этом случае происходят формирование и накопление в коре выветривания свободных оксидов железа, что и приводит к возникновению латеритов — глиноподобной кирпично-красной или светло-бурой горной породы с высоким содержанием железа (до 45 %) и низким — MgO (1–4 %). Основные минералы этих руд — железистые с общей формулой  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . Никель при разрушении первичных минералов высвобождается и изоморфно замещает железо в железистых минералах или находится в адсорбированном виде [16].

Для месторождений Урала характерны силикатные руды, образовавшиеся в результате выветривания серпентинитовых пород. Основные минералы уральских руд — магнезиевые, алюмомагнезиевые и алюможелеземагнезиевые силикаты, кварц. Никель входит в кристаллическую решетку силикатов, изоморфно замещая магний и железо, что существенно затрудняет вскрытие таких минералов гидрометаллургическим способом с использованием традиционных растворителей. В этой связи рассмотрение альтернативных растворителей является перспективным направлением гидрометаллургии ОНР Урала.

Идея использования солянокислого выщелачивания рассматривалась многими исследователями как в России, так и за рубежом [17–20]. Полученные данные свидетельствуют о том, что применение соляной кислоты для выщелачивания никеля из ОНР вполне эффективно. Лучшие результаты достигнуты при  $t = 80$  °С в 4 М растворе соляной кислоты в течение 1 ч.

Одной из главных проблем солянокислого вы-

щелачивания является заметное растворение железа. С учетом того, что его содержание в руде значительно больше, чем никеля (13–15 % Fe и 0,6–1,4 % Ni), формируется большой расход кислоты и получение растворов, загрязненных железом. Полностью предотвратить переход железа в раствор не удастся, поэтому более рационально выводить его из полученного раствора в виде дополнительного товарного продукта [21].

В настоящей работе в качестве варианта переработки уральских руд предложена двухстадийная гидрометаллургическая технология с использованием соляной кислоты. На первой стадии при атмосферном выщелачивании в раствор переводили никель из легковскрываемых минералов, на второй — при автоклавном выщелачивании полученной пульпы растворяли никель из трудновскрываемых соединений. Такая технология, по нашему мнению, позволит сократить расходы на фильтрацию, снизить потери никеля и в целом удешевить автоклавный передел.

## Материалы и методы исследований

Окисленные никелевые руды Серовского месторождения отличаются непостоянством состава по содержанию как ценных компонентов, так и пустой породы [22]. По этой причине в работе использовали усредненную пробу руды, полученную в результате сокращения исходных проб руды, отобранных на участке № 7 (Еловском) указанного месторождения.

Для проведения исследований пробу руды подвергали сушке и последующему дроблению. Сначала сухую руду 2 раза пропускали через шектовую дробилку. Крупность полученной фракции составляла  $-6+2$  мм. После перемешивания полученного материала методом квартования отобрали пробу для дальнейших исследований, из которой, в свою очередь, выделили образец для химического анализа. Оставшуюся руду фракции  $-6+2$  мм подвергали тонкому измельчению до 100 % фракции  $-44$  мкм.

Состав усредненной пробы был следующим, мас. %: 1,01 Ni, 0,031 Co, 15,32 Fe<sub>общ</sub>, 8,51 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,76 MgO и 43,97 SiO<sub>2</sub>. Фазовый состав пробы определяли с помощью метода порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 («Shimadzu», Япония). Основными никельсодержащими минералами, по данным анализа, идентифицированы серпентин  $Mg_6[Ni, Si_4O_{10}](OH)_8$  и



нимит  $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , что совпадает с данными работы [23].

На первой стадии руду обрабатывали 4 М раствором  $\text{HCl}$  в открытом реакторе, затем пульпу помещали в титановый автоклав и довыщелачивали. Для оценки эффективности солянокислого выщелачивания ОНР при атмосферном давлении были проведены опыты с различным расходом кислоты (от 50 до 100 % от массы руды) при температуре автоклавной обработки 120–180 °С и рецикле раствора автоклавного выщелачивания.

Расход кислоты на первой стадии выщелачивания варьировали в интервале 50–100 % (32 %  $\text{HCl}$ ) от массы руды, температуру — от 20 до 100 °С, продолжительность выщелачивания — от 15 до 75 мин.

Полученную после первой стадии выщелачивания пульпу (50 % твердого, 34 г/дм<sup>3</sup>  $\text{HCl}$ ) помещали в титановый автоклав. Варьировали продолжительность и температуру процесса. Опыты проводили с выводом части полученного раствора в оборот — на первую стадию выщелачивания. В ходе процесса отбирали пробы пульпы, их анализировали на никель, железо и кислоту, а также определяли фильтруемость конечной пульпы, поскольку при автоклавном выщелачивании возможно образование геля кремниевой кислоты, затрудняющего фильтрацию. При обработке в автоклаве пульпы с высокой остаточной кислотностью (50–150 г/дм<sup>3</sup>) получали очень труднофильтруемый продукт. При охлаждении фильтрат через несколько часов приобретал желеобразную консистенцию, что осложняло его дальнейшую переработку.

## Результаты и их обсуждение

После изучения результатов атмосферного солянокислого выщелачивания были определены оптимальные параметры для первой стадии: продолжительность выщелачивания  $\tau = 40$  мин, температура — 60 °С, расход кислоты — 50 % от массы загруженной руды. С повышением температуры свыше 80 °С растворение алюминия, магния и железа возрастало, при этом в диапазоне  $t = 60\text{--}80$  °С заметного роста извлечения никеля в раствор не наблюдалось (рис. 1).

Увеличение расхода  $\text{HCl}$  свыше 50 % от массы руды привело к резкому повышению остаточной концентрации кислоты (до ~160 г/дм<sup>3</sup>) и переходу в раствор значительного количества железа. Извлечение в раствор никеля при этом повысилось всего лишь на 5–8 %. После 1-й стадии выщелачивания

при оптимальных условиях получен раствор следующего состава: г/дм<sup>3</sup>: 3,1 Ni, 0,17 Co, 48 Fe, 22 Mg и 10 Al.

Для стадии автоклавного выщелачивания были определены следующие оптимальные параметры: продолжительность процесса — 1 ч,  $t = 160$  °С, соотношение Ж : Т = 1 : 1. Проведение процесса в таких условиях дало возможность извлечь в раствор дополнительно 15 % никеля и 8 % кобальта.

Суммарное (по двум стадиям) извлечение в раствор составило, мас. %: 82 Ni, 73,6 Co, 22 Fe, 22 Mg и 50,4 Al. Соляная кислота в данных условиях расходуется практически полностью — остаточная ее концентрация составила около 3 г/дм<sup>3</sup>. Автоклавная пульпа обладает хорошей фильтруемостью. Состав кека после автоклавного выщелачивания

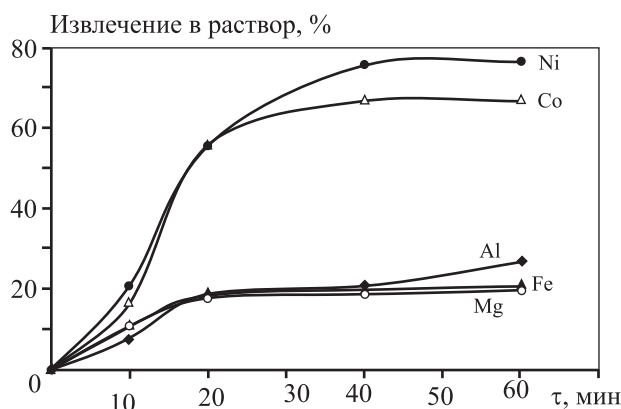


Рис. 1. Зависимость извлечения металлов в раствор из исходной руды от продолжительности выщелачивания на первой стадии

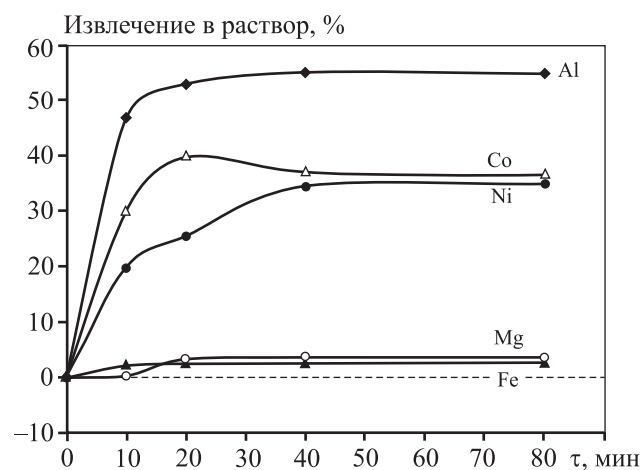


Рис. 2. Зависимость извлечения металлов в раствор из пульпы первой стадии выщелачивания от продолжительности выщелачивания на второй стадии

был следующим, мас. %: 0,35 Ni, 0,01 Co, 12 Fe<sub>общ</sub>, 10,63 Mg, 1,2 Al и 55 SiO<sub>2</sub>. Один из вариантов его использования — производство строительных материалов.

## Выводы

1. При двухстадийном выщелачивании (расход HCl — 50 % от массы руды, продолжительность 1-й стадии процесса — 40 мин при  $t = 60$  °C, время автоклавного выщелачивания пульпы, полученной на первой стадии, — 60 мин при 160 °C) в раствор было извлечено, мас. %: 82 Ni, 73,6 Co, 22 Fe, 22 Mg и 50,4 Al.

2. Раствор после 1-й стадии выщелачивания при оптимальных условиях содержит, г/дм<sup>3</sup>: 3,1 Ni, 0,17 Co, 48 Fe, 22 Mg и 10 Al. Автоклавная обработка, наряду с доизвлечением в раствор 15 % Ni и 8 % Co, позволяет снизить содержание в растворе железа. Состав конечного раствора следующий, г/дм<sup>3</sup>: 3,7 Ni, 0,18 Co, 11 Fe, 32 Mg и 5,4 Al.

3. Выход кека после двухстадийного выщелачивания достигал 67 %. Состав кека, мас. %: 0,15 Ni, 0,01 Co, 12 Fe, 22 MgO, 1,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 55 SiO<sub>2</sub>.

4. Показано, что применение автоклавного выщелачивания позволяет перерабатывать никелевую руду с выходом кека от выщелачивания ~70 % при потерях с кеком ~1,0±0,8 кг Ni на 1 т переработанной руды.

## Литература/References

1. Mudd G.M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geol. Rev.* 2010. Vol. 38, P. 9—6. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2010.05.003.
2. Леонтьев Л.И., Жучков В.И., Жданов А.В., Дашевский В.Я. Современное состояние ферросплавного производства в России. *Сталь.* 2015. No. 10. С. 21—25. Leont'ev L.I., Zhuchkov V.I., Zhdanov A.V., Dashevskii V.Y. Ferroalloy production in Russia. *Steel in Translation.* 2015. Vol. 45. No. 10. P. 773—777.
3. Вершинин А.С. Месторождения никеля на Урале. *Горный журн.* 1996. No. 8-9. С. 23—57. Vershinin A.S. Nickel deposits in the Urals. *Gorniy Zhurnal.* 1996. No. 8-9. P. 23-57 (In Russ.).
4. Мищенко В.Н., Книсс В.А., Кобелев В.А., Авдеев А.С., Полянский Л.И. Подготовка окисленных никелевых руд к плавке. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. Mishchenko V.N., Kniss V.A., Kobelev V.A., Avdeev A.S., Poljanski L.I. Preparation of oxidized nickel ores for smelting. Ekaterinburg: Ural'skoe otделение RAN, 2005.
5. Caron M.H. Fundamental and practical factors in ammonia leaching of nickel and cobalt ores. *J. Metals.* 1950. Vol. 188. P. 67—90.
6. Rhamdhani M. A., Chen J., Hidayat T., Jak E., Hayes P. Advances in research on nickel production through the Caron process. *Proc. EMC.* 2009. P. 899—913.
7. Panda L., Rao D.S., Mishra B.K., Das B. Characterization and dissolution of low-grade ferruginous nickel lateritic ore by sulfuric acid. *Mining, Metallurgy & Exploration.* 2014. Vol. 31. P. 57—65. DOI: 10.1007/BF03402349.
8. Ucyildiz A., Girgin I. High pressure sulphuric acid leaching of lateritic nickel ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* 2017. Vol. 53. Iss. 1. P. 475—488. DOI: 10.5277/ppmp170137.
9. Dry M., Harris B. Nickel laterite and three mineral acids. *Proc. of ALTA Nickel and Cobalt Conf.* Perth, Australia, 2012. P. 20—35.
10. Kaya S., Topkaya Y. High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore. *Miner. Eng.* 2011. Vol. 24. Iss. 11. P. 1188—1197. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.05.004.
11. Нафтали М.Н., Дьяченко В.Т., Серова Н.В., Брюквин В.А., Лысых М.П. Окисленные никелевые руды — перспективный источник минерального сырья для повышения объемов производства никеля и кобальта в ОАО «ГМК «Норильский никель». *Цвет. металлы.* 2012. No. 6. С. 25—28. Naftal M.N., Dyachenko V.T., Serova N.V., Bryukvin V.A., Lysykh M.P. The oxidized nickel ores are the prospective source of mineral raw material for the increasing of nickel and cobalt production on OJSC «MMC «Norilsk Nickel». *Tsvetnye Metally.* 2012. No. 6. P. 25—28 (In Russ.).
12. Stopic S.R., Friedrich B.G. Hydrometallurgical processing of nickel lateritic ores. *Vojnotehnički glasnik.* 2016. Vol. 64. No. 4. P. 1033—1047. DOI: 10.5937/vojtehg64-10592.
13. Mccarthy F., Brock G. Direct nickel process — breakthrough technology. *Proc. of Conf. «Processing of Nickel Ores & Concentrates '15».* Karawara, 2015. P. 1—10.
14. Ma B., Wang C., Yang W., Yang B., Zhang Y. Selective pressure leaching of Fe (II)-rich limonitic laterite ores from Indonesia using nitric acid. *Miner. Eng.* 2013. Vol. 45. P. 151—158. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.02.009.
15. Ma B., Yang W., Yang B., Wang C., Chen Y., Zhang Y. Pilot-scale plant study of the innovative nitric acid pressure leaching technology for laterite ores. *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 155. P. 88—94. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.04.016.
16. Kyle J. Nickel laterite processing technologies — where to next? *Proc. of ALTA Nickel/Cobalt/Copper Conf.* Perth, Australia, 2010. <http://researchrepository.murdoch.edu.au/4340>.

17. Калашникова М.И., Цымбулов Л.Б., Набойченко С.С., Колмачихина О.Б. Перспективные направления переработки окисленных никелевых руд применительно к рудам уральских месторождений. *Цвет. металлы*. 2019. No. 8. С. 4—12. DOI: 10.17580/tsm.2019.08.01.  
*Kalashnikova M.I., Tsybulov L.B., Naboychenko S.S., Kolmachikhina O.B.* Innovative processing applicable to the oxidized nickel ores found in the Urals region. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 8. P. 4—12 (In Russ.).
18. Rice N.M. A hydrochloric acid process for nickeliferrous laterites. *Miner. Eng.* 2016. Vol. 88. Iss. 15. P. 28—52. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.09.017.
19. Дюивестейн В., Ластра М.Р., Лиу Х. Способ извлечения никеля из Ni—Fe—Mg-латеритной руды с высоким содержанием магния: Пат. 2149910C1 (РФ). 1996.  
*Djuivesteyn V., Lastra M., Liu Kh.* Method of nickel recovery from Ni—Fe—Mg laterite ore with high content of magnesium: Pat. 2149910C1 (RF). 1996 (In Russ.).
20. Колмачихина О.Б., Колмачихин В.Н., Набойченко С.С. Исследование солянокислого выщелачивания окисленной никелевой руды Серовского месторождения. *Металлург*. 2015. No. 1. С. 91—93.  
*Kolmachikhina O.B., Kolmachikhin V.N., Naboychenko S.S.* Study of hydrochloric leaching of oxidized nickel ore of the Serovskoye deposit. *Metallurgist*. 2015. Vol. 59. No. 1-2. P. 87—89.
21. Whittington B.I., Muir D. Pressure acid leaching of nickel laterites: A review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2000. Vol. 21. P. 527—599. DOI: 10.1080/08827500008914177.
22. Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Удоева Л.Ю., Панкратов А.А. Распределение никеля по фазовым составляющим окисленной никелевой руды Серовского месторождения. *Обогащение руд*. 2012. No. 5. С. 46—50.  
*Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Udoyeva L.Yu., Pankratov A.A.* Nickel distribution in the Serovskoye deposit oxide nickel ore phase constituents. *Obogashcheniye rud*. 2012. No. 5. P. 46—50 (In Russ.).
23. Молодых А.С., Вайтнер В.В., Никоненко Е.А., Габдуллин А.Н., Катышев С.Ф. Способ получения никелевого концентрата из никелевой руды Серовского месторождения. *Бутлеровские сообщения*. 2016. Т. 47. No. 9. С. 67—72.  
*Molodykh A.S., Vaytner V.V., Nikonenko E.A., Gabdullin A.N., Katyshev S.F.* A method of producing nickel concentrate from Serov's nickel ore deposit. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2016. Vol. 47. No. 9. P. 67—72 (In Russ.).



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТЕХИОМЕТРИИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА

© 2020 г. Г.В. Соловьева, Э.Б. Колмачихина, С.В. Мамяченков

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

Статья поступила в редакцию 18.12.19 г., доработана 09.01.20 г., подписана в печать 15.01.20 г.

Проведено термодинамическое исследование высокотемпературного окислительного выщелачивания сульфида цинка. При растворении сульфидов металлов под действием окислителей в кислом растворе возможно одновременное протекание нескольких процессов. С целью выявления соотношения возможных реакций термодинамические расчеты проводились по стехиометрическим уравнениям с одинаковым расходом окислителя. Кроме того, стехиометрические коэффициенты выбирались таким образом, чтобы реагенты обменивались 1 молем электрических зарядов. Такой подход способен обеспечить сравнение эффективности использования разных окислителей для выщелачивания сульфидов. Полученные результаты термодинамического анализа совпали с экспериментальными данными, подтверждающими, что преобладающими при растворении сульфида цинка в растворе серной кислоты под действием кислорода являются реакции окисления до серы и сульфат-ионов. Исследовано влияние расхода кислорода и начальной концентрации серной кислоты на соотношение этих реакций и на равновесную концентрацию катионов цинка в растворе. Термодинамический анализ показал, что при недостаточной концентрации кислоты, ограничивающей максимальное продвижение реакции окисления сульфида цинка до серы, кислород будет расходоваться также на процесс окисления до сульфат-ионов, менее эффективно расходующий кислород, так как при этом в раствор переходят в 4 раза меньше катионов цинка. Проведенные термодинамические расчеты позволили, не прибегая к трудоемким экспериментам, выявить оптимальные соотношения расхода кислорода и начальной концентрации серной кислоты, обеспечивающие достижение максимальной равновесной концентрации цинка в растворе при более эффективном расходе окислителя. При оптимальной концентрации кислоты наблюдаются прямо пропорциональные зависимости равновесной концентрации катионов цинка в растворе от начальной концентрации кислоты и образования катионов цинка от расхода кислорода.

**Ключевые слова:** выщелачивание, термодинамика, продвижение реакции, сульфид цинка, равновесие.

**Соловьева Г.В.** – канд. хим. наук, доцент кафедры общей химии УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).  
E-mail: g.v.solovyeva@urfu.ru.

**Колмачихина Э.Б.** – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ.  
E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Мамяченков С.В.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой МЦМ УрФУ. E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru.

**Для цитирования:** Соловьева Г.В., Колмачихина Э.Б., Мамяченков С.В. Термодинамический анализ стехиометрии процесса растворения сульфида цинка в сернокислом растворе с участием кислорода. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 4. С. 22–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-22-28.

*Solovyeva G.V., Kolmachikhina E.B., Mamyachenkov S.V.*

### **Thermodynamic analysis of zinc sulfide dissolution stoichiometry in sulfuric acid solution with oxygen**

A thermodynamic study of zinc sulfide high temperature oxidation leaching was conducted. Several processes can run simultaneously while metal sulfides are dissolved by oxidants in acidic solutions. Thermodynamic calculations were made using stoichiometric equations with equal oxidant consumption in order to identify the proportion of potential reactions. Moreover, stoichiometric coefficients were chosen in such a way as to reagents could exchange 1 mole of electric charge. This approach ensures a comparison of different oxidants in terms of their effectiveness in sulfides leaching. Thermodynamic analysis results obtained agree with experimental data confirming that oxidizing reactions with the formation of sulfur and sulfate ions prevail in zinc sulfide dissolution in sulfuric acid solutions under the oxygen effect. The effect of oxygen consumption and initial sulfuric acid concentration on the proportion of these reactions and equilibrium concentration of zinc cations in the solution was studied. Thermodynamic analysis showed that if the acid concentration is insufficient and limits the maximum progress of zinc sulfide oxidation with sulfur formation, oxygen is also consumed for the oxidation reaction with the formation of sulfate ions spending oxygen less effective due to 4 times less zinc cations

passing to the solution. Thermodynamic calculations made it possible to find out the optimal proportions of oxygen consumption and initial sulfuric acid concentration to achieve the maximum zinc equilibrium concentration in the solution with more effective oxidant consumption without any labor-intensive experiments. The equilibrium concentration of zinc cations in the solution is in direct proportion to the initial acid concentration, and zinc cation formation is in direct proportion to oxygen consumption at the optimal acid concentration.

**Keywords:** leaching, thermodynamic, reaction progress, zinc sulfide, equilibrium.

**Solovyeva G.V.** – Cand. Sci. (Chem.), Assistant prof., Department of general chemistry, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: g.v.solovyeva@urfu.ru.

**Kolmachikhina E.B.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFМ), UrFU. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Mamyachenkov S.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of MNFM, UrFU. E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru.

**Citation:** Solovyeva G.V., Kolmachikhina E.B., Mamyachenkov S.V. Thermodynamic analysis of zinc sulfide dissolution stoichiometry in sulfuric acid solution with oxygen. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 4. P. 22–28 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-22-28.

## Введение

Автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) сульфидных материалов находит широкое применение в связи с его высокой производительностью, возможностью гибкого управления процессом и экологичностью [1–3]. Первым цинковым предприятием, внедрившим в 1981 г. прямое автоклавное выщелачивание цинковых концентратов, стал цинковый завод в г. Трейл (Канада) [4, 5].

За прошедшие десятилетия был накоплен большой опыт реализации АОВ цинковых концентратов [3, 6], получены данные о кинетике процесса, влиянии состава концентратов [7–19] и добавок на эффективность выщелачивания [20, 21].

Однако современные термодинамические исследования ограничиваются установлением конечных продуктов реакций и не рассматривают вопросы прогнозирования наиболее вероятных путей протекания процессов, влияния расходов реагентов (окислителей, кислоты) на образование тех или иных продуктов реакций и полноту протекания реакций растворения сульфидов.

Цель данной работы состояла в проведении термодинамического анализа, позволяющего без трудоемких экспериментов выявить преобладающие продукты окислительного выщелачивания сульфида цинка, оценке продвижения реакций, приводящих к образованию серы и сульфат-ионов, а также подборе оптимальных условий для более эффективного ведения процесса автоклавного окислительного выщелачивания цинковых концентратов.

## Методика термодинамических исследований

Катионы  $Zn^{2+}$  из труднорастворимого сульфида можно перевести в раствор благодаря способности аниона  $S^{2-}$  окисляться и присоединять катионы  $H^+$ . Продуктами окисления иона  $S^{2-}$  потенциально могут быть  $S$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_2 \cdot H_2O$  и  $SO_4^{2-}$ . Очевидно, что чем больше константа равновесия реакции ( $K$ ), тем большее продвижение она может совершить до достижения состояния равновесия и тем большей концентрации цинка в растворе можно достичь. Неудобство применения константы равновесия в качестве количественной характеристики реакции состоит в том, что ее величина зависит от того, с какими стехиометрическими коэффициентами записано уравнение, поэтому значения  $K$  всегда должны быть привязаны к химическому уравнению.

Для удобства сопоставления разных реакций их стехиометрические уравнения удобно записывать определенным образом. Обратим внимание на то, что анион  $S^{2-}$  не только в окислительно-восстановительных реакциях, но и при присоединении водорода обменивается с реагентом заряженными частицами — электронами или катионом  $H^+$ . Поэтому для сопоставления различных реакций удобно записывать их уравнения со стехиометрическими коэффициентами, соответствующими обмену 1 моле элементарных электрических зарядов между реагентами. Это позволяет сопоставлять реакции с разными окислителями (кислородом, способным присоединять 4 электрона, или, например, катионом  $Fe^{3+}$ , который в кислотном

растворе может присоединить только 1 электрон). Кроме того, можно сопоставлять между собой окислительно-восстановительные и протолитические процессы, в частности реакцию образования  $\text{H}_2\text{S}$ .

Продвижение любой реакции можно оценивать по изменению количества ( $\xi_r$ ) и концентрации ( $\xi'_r$ ) реагентов:

$$\xi_r = \Delta n_R / \nu_R, \quad \xi'_r = \Delta C_R / \nu_R, \quad (1)$$

где  $\Delta n_R$  и  $\Delta C_R$  — соответственно изменение количества и концентрации любого реагента;  $\nu_R$  — стехиометрический коэффициент при этом реагенте (может быть положительным для продуктов реакции и отрицательным для исходных веществ). Исходные вещества (реагенты) и продукты реакции можно объединить единым термином «реагенты».

Константы равновесия реакций рассчитывали по уравнению

$$\lg K_T = -\Delta_r G_{T,P}^0 / (2,3RT), \quad (2)$$

где  $\Delta_r G_{T,P}^0$  — изменение энергии Гиббса в системе стандартного состава за счет данной реакции  $r$  при постоянных температуре и давлении ( $T$  и  $P$ );  $R = 8,31$  Дж/(моль·К). Величину  $\Delta G^0$  рассчитывали по справочным значениям изменения энергии Гиббса в реакциях образования 1 моля реагента ( $\Delta G_{f(R)}^0$ ) [22] по формуле

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu_R \Delta G_{f(R)}^0. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены значения логарифмов констант равновесия реакций, которые следует учитывать при обсуждении процесса растворения  $\text{ZnS}$  в сернокислом растворе для температур 298 и 418 К. Как видно, значения  $\lg K$  реакций с участием

кислорода ( $r1-r3$ ,  $r6$ ) значительно больше, чем без него, поэтому продвижением реакций  $r5$ ,  $r5'$  и  $r4$  в стехиометрических расчетах можно в большинстве случаев пренебречь. Отметим, что реакция  $r4$  потенциально может протекать и при недостатке кислорода.

Если кислорода достаточно, чтобы обеспечить окисление  $\text{ZnS}$ , стехиометрию процесса следует описывать двумя базисными уравнениями, учитывающими возможность окисления  $\text{S}^{2-}$  до  $\text{S}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , т.е. либо реакциями  $r1$  и  $r2$ , либо  $r1$  и  $r3$ . Последний набор более удобен для стехиометрических расчетов по двум причинам:

- катион  $\text{Zn}^{2+}$  образуется только в реакции  $r1$ ;
- при описании растворения сульфидов других металлов будут изменяться компоненты только  $r1$ , а реагенты  $r3$  останутся прежними.

Далее будет показано, что, используя стехиометрические соотношения реагентов, можно перейти от одного набора реакций к другому.

Чтобы оценить возможное продвижение реакций  $r1-r4$  до достижения в системе равновесия, запишем уравнения, связывающие величину  $K$  с равновесными концентрациями реагентов  $[R]$ , а также стехиометрические соотношения, связывающие значения  $[R]$  с продвижением реакций:

$$\lg K_{r1} = 1/2 \lg [\text{Zn}^{2+}] - \lg [\text{H}^+] + c, \quad (4)$$

$$\lg K_{r2} = 1/8 \lg [\text{Zn}^{2+}] + 1/8 \lg [\text{SO}_4^{2-}] + c, \quad (5)$$

$$\lg K_{r3} = 1/6 \lg [\text{SO}_4^{2-}] + 1/3 \lg [\text{H}^+] + c, \quad (6)$$

$$\lg K_{r4} = 1/2 \lg [\text{Zn}^{2+}] - 4/3 \lg [\text{H}^+] - 1/6 \lg [\text{SO}_4^{2-}], \quad (7)$$

где  $c = -1/4 \lg p_{\text{O}_2}^*$ ,  $p_{\text{O}_2}^*$  — равновесное парциальное давление кислорода.

Таблица 1  
Значения констант равновесия реакций окисления  $\text{ZnS}$  при температурах 298 и 418 К

Обозначение	Уравнения реакций	$\lg K_{298}$	$\lg K_{418}$
$r1$	$1/2 \text{ZnS} + 1/4 \text{O}_2 + \text{H}^+ = 1/2 \text{Zn}^{2+} + 1/2 \text{S} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	16,29	10,66
$r2$	$1/8 \text{ZnS} + 1/4 \text{O}_2 = 1/8 \text{Zn}^{2+} + 1/8 \text{SO}_4^{2-}$	15,21	9,66
$r3$	$1/6 \text{S} + 1/4 \text{O}_2 + 1/6 \text{H}_2\text{O} = 1/6 \text{SO}_4^{2-} + 1/3 \text{H}^+$	14,85	9,33
$r6$	$1/4 \text{S} + 1/4 \text{O}_2 + 1/4 \text{H}_2\text{O} = 1/4 (\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	13,21	8,88
$r4$	$1/2 \text{ZnS} + 1/6 \text{SO}_4^{2-} + 4/3 \text{H}^+ = 1/2 \text{Zn}^{2+} + 2/3 \text{S} + 2/3 \text{H}_2\text{O}$	1,44	1,33
$r5$	$1/2 \text{ZnS} + \text{H}^+ = 1/2 \text{Zn}^{2+} + 1/2 \text{H}_2\text{S} (\text{p})$	-2,55	-1,68
$r5'$	$1/2 \text{ZnS} + \text{H}^+ = 1/2 \text{Zn}^{2+} + 1/2 \text{H}_2\text{S} (\text{r})$	-2,02	-0,89



По уравнениям

$$\begin{aligned} (\lg K_{r1} - \lg K_{r2}) \cdot 8 &= (10,66 - 9,663) \cdot 8 = \\ &= 3 \lg[\text{Zn}^{2+}] - \lg[\text{SO}_4^{2-}] - 8 \lg[\text{H}^+] = \\ &= 6 \lg K_{r4} = 1,33 \cdot 6 = 7,98, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} (\lg K_{r1} - \lg K_{r3}) \cdot 6 &= (10,66 - 9,33) \cdot 6 = \\ &= 3 \lg[\text{Zn}^{2+}] - \lg[\text{SO}_4^{2-}] - 8 \lg[\text{H}^+] = \\ &= 6 \lg K_{r4} = 7,98 \end{aligned} \quad (9)$$

можно получить выражение, связывающее равновесные концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  при  $T = 418 \text{ K}$ :

$$3 \lg[\text{Zn}^{2+}] - \lg[\text{SO}_4^{2-}] - 8 \lg[\text{H}^+] = 7,98. \quad (10)$$

Стехиометрические соотношения, связывающие равновесные концентрации реагентов с продвижением реакций для их базисных сочетаний, представлены ниже:

— для реакций  $r1$  и  $r2$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1}{2}\xi'_{r1} + \frac{1}{8}\xi'_{r2}, \quad (11)$$

$$[\text{H}^+] = 2C_{\text{к}}^0 - \xi'_{r1}, \quad (12)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C_{\text{к}}^0 + \frac{1}{8}\xi'_{r2}; \quad (13)$$

где  $C_{\text{к}}^0$  — начальная концентрация серной кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;

— для реакций  $r1$  и  $r3$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1}{2}\xi^+_{r1}, \quad (14)$$

$$[\text{H}^+] = 2C_{\text{к}}^0 - \xi^+_{r1} + \frac{1}{3}\xi'_{r3}, \quad (15)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C_{\text{к}}^0 + \frac{1}{6}\xi'_{r3}; \quad (16)$$

— для реакций  $r1$  и  $r4$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1}{2}(\xi^+_{r1} + \xi'_{r4}), \quad (17)$$

$$[\text{H}^+] = 2C_{\text{к}}^0 - \xi^+_{r1} - \frac{4}{3}\xi'_{r4}, \quad (18)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C_{\text{к}}^0 - \frac{1}{6}\xi'_{r4}. \quad (19)$$

Следует обратить внимание, что  $\xi^+_{r1} > \xi'_{r1}$ . Равновесная концентрация катионов  $\text{Zn}^{2+}$  не зависит от выбора реакций поэтому из выражений (11) и (14) следует, что  $\xi^+_{r1} = \xi'_{r1} + \frac{1}{4}\xi'_{r2}$ . Значения равновесных концентраций должны удовлетворять всем константам равновесия, т.е. соответствовать урав-

нениям (4)–(7), обеспечивая одинаковые коэффициенты  $c = -\frac{1}{4}\lg p^*_{\text{O}_2}$ .

Переход от набора реакций  $r1$  и  $r3$  к  $r1$  и  $r2$  можно осуществить по уравнениям

$$\xi'_{r1} = \xi^+_{r1} - \frac{1}{3}\xi'_{r3}, \quad (20)$$

$$\xi'_{r2} = \frac{4}{3}\xi'_{r3}. \quad (21)$$

Протекание реакций  $r1$ – $r3$  обеспечивается определенным расходом кислорода. Суммы  $\xi'_{r1} + \xi'_{r2}$  и  $\xi^+_{r1} + \xi'_{r3}$  обозначим  $b$ , а расход кислорода на каждый 1 дм<sup>3</sup> раствора —  $\Delta n_{\text{O}_2}$ . В соответствии со стехиометрическими уравнениями

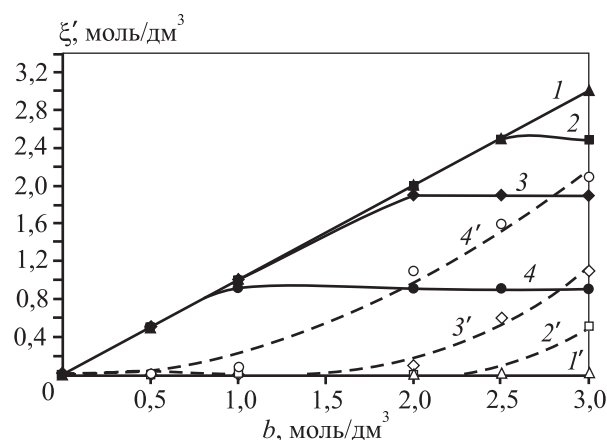
$$\xi'_{r1} + \xi'_{r2} = \xi^+_{r1} + \xi'_{r3} = b = 4\Delta n_{\text{O}_2}.$$

Значения  $\xi^+_{r1}$  и  $\xi'_{r3}$  определяются решением системы уравнений (10), (14), (15), (16), а  $\xi'_{r1}$  и  $\xi'_{r2}$  — по формулам (20), (21).

## Результаты термодинамических расчетов и их обсуждение

Зависимость продвижения реакций  $r1$  и  $r2$  от расхода  $\text{O}_2$ , заданного значениями  $b$ , при различных начальных концентрациях серной кислоты ( $C_{\text{к}}^0$ ) иллюстрирует рис. 1. Видно, что недостаточное количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ограничивает максимально возможное продвижение  $r1$ . При этом кислород начинает расходоваться в реакции  $r2$ . При достаточно высоком значении  $C_{\text{к}}^0$  зависимость  $\xi'_{r1}(b)$  становится практически прямой (см. рис. 1).

Поскольку реакция  $r1$  приводит к увеличению



**Рис. 1.** Зависимость продвижения реакций  $r1$  и  $r2$  от значений  $b$  при различных начальных концентрациях кислоты

Сплошные кривые соответствуют  $\xi'_{r1}$ , штриховые —  $\xi'_{r2}$   
 $C_{\text{к}}^0$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 — 1,6; 2 — 1,3; 3 — 1,0; 4 — 0,5

Таблица 2

**Оптимальные значения (моль/дм<sup>3</sup>) концентрации кислоты, продвижения реакции *r1* и равновесных концентраций реагентов в зависимости от *b***

<i>b</i>	$\Delta n_{O_2}/V_p$	$C_{к\text{ опт}}^0$	$\xi_{r1}$	$[Zn^{2+}]$	$[H^+]$	$[SO_4^{2-}]$
0,5	0,125	0,285	0,50	0,250	0,070	0,285
1,0	0,250	0,542	1,00	0,500	0,0835	0,542
2,0	0,500	1,050	2,00	1,000	0,0996	1,050
2,5	0,625	1,300	2,50	1,250	0,1052	1,300
3,0	0,750	1,555	3,00	1,500	0,1102	1,555

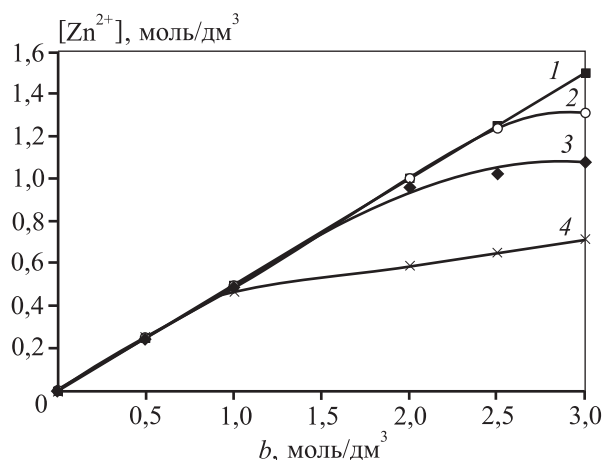
концентрации  $Zn^{2+}$ , в 4 раза большему, чем реакция *r2*, то в последней окислитель расходуется менее эффективно, т.е. расходование кислорода более интенсивно, если значения  $\xi'_{r3}$  и  $\xi'_{r2} = 0$ .

Стехиометрические расчеты позволяют найти оптимальные значения концентрации кислоты при заданном расходе кислорода. Например, расход  $O_2$  на 1 дм<sup>3</sup> раствора составил 0,5 моль, т.е.  $b = 2,0$ , тогда при  $\xi'_{r3} = 0$ , значение  $\xi'_{r1}$  должно быть равно 2, а  $[Zn^{2+}] = 1$  моль/дм<sup>3</sup>. Предположим в качестве начального приближения, что  $[H^+] = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, тогда в соответствии с соотношением (15)  $C_k^0 = 1/2([H^+] + \xi'_{r1}) = 1,05$ . Уточняя значение  $[H^+]$  по уравнению (10), получим, что  $[H^+] = 0,0996$  моль/дм<sup>3</sup>, и этому значению соответствуют концентрации, моль/дм<sup>3</sup>:  $[Zn^{2+}] = 1$ ,  $[SO_4^{2-}] = 1,05$  и  $C_k^0 = 1,05$ .

В табл. 2 приведены рассчитанные значения оптимальной начальной концентрации серной кислоты ( $C_{к\text{ опт}}^0$ ) для разных значений расхода кислорода.

На рис. 2 показана зависимость концентрации катионов  $Zn^{2+}$ , которые могут быть накоплены в растворе за счет реакций *r1* и *r2* в зависимости от значений *b* при различных начальных концентрациях кислоты. При оптимальных ее значениях эта зависимость носит прямо пропорциональный характер. Понижение концентрации кислоты ограничивает протекание реакции *r1* и накопление в растворе ионов  $Zn^{2+}$ , а при ее повышении сверх оптимального значения реакции *r1*—*r3* не могут обеспечить достижения равновесия в растворе, и в этом случае должна участвовать реакция *r4*.

Поскольку продвижение реакции *r1* ограничивается начальной концентрацией кислоты, при ее недостатке кислород начинает расходоваться по реакции *r2*. При избытке кислорода он может расходоваться в реакциях *r3* и *r6*. Расчеты показывают, что продвижение *r3* заметно больше, чем *r6*,



**Рис. 2.** Зависимость концентрации катионов  $Zn^{2+}$ , образующихся в реакциях *r1* и *r2*, от значений *b* при различных начальных концентрациях кислоты  
1 –  $C_k^0 = 1,6$  моль/дм<sup>3</sup>;  
2–4 –  $C_{к\text{ опт}}^0 = 1,3$  (2), 1,0 (3) и 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (4)

поскольку  $K_{r3} > K_{r6}$ . При этом чем больше расход кислорода, тем больше вклад реакции *r2*. Рис. 3 демонстрирует зависимость продвижения реакций *r1* и *r2* от начальной концентрации кислоты при разных доступных значениях *b*.

Для любой заданной концентрации кислоты можно рассчитать оптимальные значения *b*, указывающие на необходимый расход кислорода. Эти результаты, а также равновесные концентрации реагентов приведены в табл. 3.

Рассчитанные равновесные концентрации реагентов, подставленные в уравнения (4)–(6), приводят к одинаковым во всех случаях значениям  $c = -1/4 \lg p_{O_2}^*$ .

На рис. 4 приведены графики зависимости концентрации катионов  $Zn^{2+}$ , образуемых в реакциях *r1* и *r2*, от начальной концентрации кислоты при разных значениях *b*. Видно, что при оптимальных значениях расхода кислорода катионы  $Zn^{2+}$  образуются только по реакции *r1*, и их концентрация прямо про-

Таблица 3

Оптимальные значения (моль/дм<sup>3</sup>) величины  $b$ , продвижения реакции  $r1$  и равновесных концентраций реагентов в зависимости от концентрации кислоты

$C_{к\text{о}}^0$	$b_{\text{опт}}$	$\Delta n_{\text{O}_2}/V_p$	$\xi'_{r1}$	$[\text{Zn}^{2+}]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$
0,5	0,92	0,230	0,92	0,46	0,0815	0,50
1,0	1,90	0,475	1,90	0,95	0,0981	0,95
1,3	2,50	0,625	2,50	1,25	0,1052	1,30
1,6	3,09	0,772	3,09	1,545	0,110	1,60

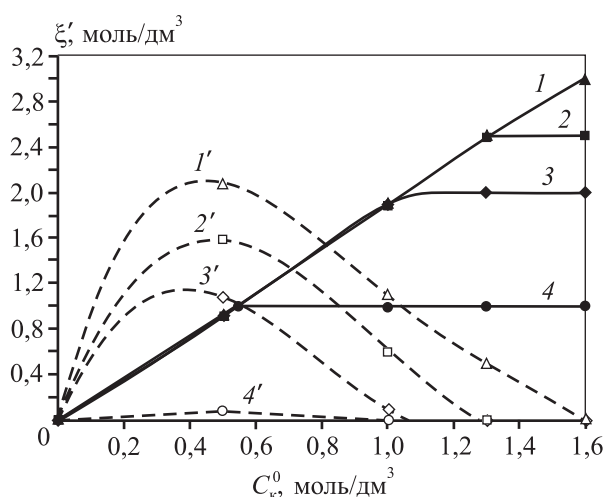


Рис. 3. Зависимость продвижения реакций  $r1$  и  $r2$  от начальной концентрации кислоты при разных значениях  $b$

Сплошные кривые соответствуют  $\xi'_{r1}$ , штриховые –  $\xi'_{r2}$   
 $1 - b = 3,0$ ,  $2 - 2,5$ ,  $3 - 2,0$  и  $4 - 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>

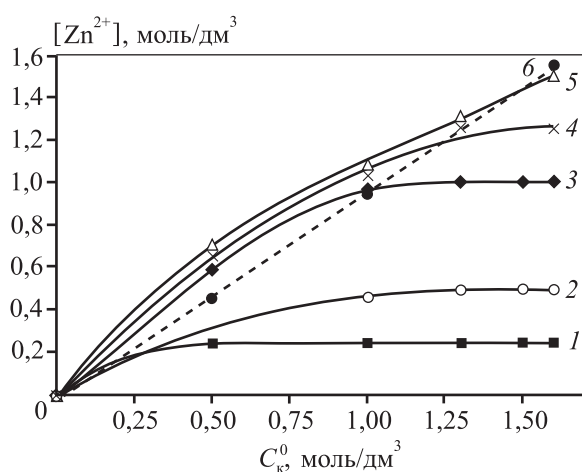


Рис. 4. Зависимость концентрации катионов  $\text{Zn}^{2+}$ , образуемых в реакциях  $r1$  и  $r2$ , от начальной концентрации кислоты при разных значениях  $b$   
 $1 - b = 0,5$ ,  $2 - 1,0$ ,  $3 - 2,0$ ,  $4 - 2,5$ ,  $5 - 3,0$  моль/дм<sup>3</sup>,  $6 - b_{\text{опт}}$

порциональна концентрации кислоты (см. рис. 4). Более высокие, чем соответствующие оптимальному значению  $b$ , концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  обусловлены параллельным протеканием реакции  $r2$ . Однако это, как уже отмечалось, приводит к понижению эффективности расходования кислорода.

### Заключение

Проведенный термодинамический анализ высокотемпературного (418 К) процесса окисления сульфида цинка кислородом в сернокислом растворе позволил, не прибегая к трудоемким экспериментам:

- выявить преобладающие продукты окисления сульфида цинка кислородом;
- проследить тенденции влияния концентрации кислоты и расхода кислорода на глубину продвижения реакций, приводящих к образованию серы и сульфат-ионов, и на соотношение этих реакций;
- подобрать оптимальные составы растворов для выщелачивания сульфида цинка, обеспечивающие максимальную концентрацию ионов цинка в растворе при более эффективном расходе окислителя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-19-00186.

The reported study was funded by Russian Science Foundation, project number 18-19-00186.

### Литература/References

1. Полосухин В.А., Нафталъ М.Н., Шестакова Р.Д., Шур М.Б., Поппер Э.Х. Надеждинский металлургический завод — новые горизонты развития. *Цветные металлы*. 2001. No. 6. С. 53—55.  
 Polosikhin V.A., Naftal' M.N., Shestakova R.D., Shur M.B., Popper E.Kh. Nadezhdinskii metallurgical works: New development horizon. *Tsvetnye Metally*. 2001. No. 6. P. 53—55 (In Russ.).

2. Naftal' M.N., Kuznetsov N.S., Naboichenko S.S., Solntsev K.A., Bryukvin V.A. Development of the nickel-refining production at Norilsk Nickel Harjavalta Oy in GMK Norilsk Nickel. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019. No. 5. P. 495—506. DOI: 10.1134/S0036029519050069.
3. Habashi F. A new era in pressure hydrometallurgy. *Metall.* 2014. Vol. 68. No. 1-2. P. 27—34.
4. Mackey P.J. Oxygen in non-ferrous metallurgical processes past, present and future. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1989. Vol. 28. No. 3. P. 211—224. DOI: 10.1179/cmqr.1989.28.3.211.
5. Halfyard J.E., Hawboldt K. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review. *Hydrometallurg.* Vol. 109. No. 1—2. P. 80—89. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.05.012.
6. Садыков С.Б., Набойченко С.С. Автоклавное выщелачивание сульфидных цинковых концентратов с повышенным содержанием примесей. *Цветные металлы*. 2005. No. 4. С. 42—46.  
Sadykov S.B., Naboichenko S.S. Autoclave leaching of sulfide zinc concentrates with increased content of impurities. *Tsvetnye Metally*. 2005. No. 4. P. 42—46 (In Russ.).
7. Zhukov V.V., Laari A., Lampinen M., Koiranen T. A mechanistic kinetic model for direct pressure leaching of iron containing sphalerite concentrate. *Chem. Eng. Res. Design*. 2017. No. 118. P. 131—141. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.12.004.
8. Yan S., Xie G., Yu Z., Shi H., Mo T., Dong H. Pressure oxidative acid leaching of complex polymetallic sphalerite containing high iron and indium. *Chinese J. Rare Metals*. 2016. Vol. 40. No. 4. P. 378—384. DOI: 10.13373/j.cnki.cjrm.2016.04.013.
9. Xu H., Wei C., Li C., Fan G., Deng Z., Zhou X., Qiu S. Leaching of a complex sulfidic, silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure. *Separat. Purif. Technol.* 2012. Vol. 85. No. 2. P. 206—212. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.10.012.
10. Gu Y., Zhang T.-A., Liu Y., Mu W.-Z., Zhang W.-G., Dou Z.-H., Jiang X.-L. Pressure acid leaching of zinc sulfide concentrate. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. No. 1. P. 136—140. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60028-3.
11. Becze L., Gomez M.A., Berre J.F.L.E., Pierre B., Demopoulos G.R. Formation of massive gunningite-jarosite scale in an industrial zinc pressure leach autoclave: A characterization study. *Canad. Metal. Quart.* 2009. Vol. 48. No. 2. P. 99—108.
12. Guler E. Pressure acid leaching of sphalerite concentrate. Modeling and optimization by response surface methodology. *Physicochem. Probl. Miner. Proces.* 2016. Vol. 52. No. 1. P. 479—496. DOI: 10.5277/ppmp160139.
13. Xu H., Wei C., Li C., Deng Z., Fan G., Li M., Li X. Selective recovery of valuable metals from partial silicated sphalerite at elevated temperature with sulfuric acid solution. *J. Industr. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. No. 4. P. 1373—1381. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.07.021.
14. Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Набойченко С.С., Фоменко И.В. Особенности автоклавного выщелачивания некондиционных сульфидных медно-цинковых концентратов. *Цветные металлы*. 2019. No. 1. С. 13—19.  
Shakhlov A.A., Ospanov E.A., Naboichenko S.S., Fomenko I.V. Features of pressure oxidative leaching of substandard copper-zinc sulfide concentrates. *Tsvetnye Metally*. 2019. No.1. P. 13—19. DOI: 10.17580/tsm.2019.01.02 (In Russ.).
15. Вигдорчик Е.М., Шнеерсон Я.М., Жмарин Е.Е., Шнаер В.М. Исследование одно- и двухстадийной схем автоклавного выщелачивания цинковых концентратов методом математического моделирования. *Цветные металлы*. 2004. No. 12. С. 136—142.  
Vigdorchik E.M., Shneerson Ya.M., Zhmarin E.E., Shpaer V.M. Study of single-stage and dual-stage routes of autoclave leaching of zinc concentrates via mathematical simulation. *Tsvetnye Metally*. 2004. No. 12. С. 136—142 (In Russ.).
16. Lampinen M., Laari A., Turunen I. Kinetic model for direct leaching of zinc sulphide concentrates at high slurry and solute concentration. *Hydrometallurgy*. 2015. No. 153. P. 160—169. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.02.012.
17. Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E. Effect of surfactants on zinc and iron dissolution rates during oxidative leaching of sphalerite. *Hydrometallurgy*. 1995. Vol. 38. No. 3. P. 315—324. DOI: 10.1016/0304-386X(94)00061-7.
18. Tian L., Zhang T.A., Liu Y., Lv G.Z., Tang, J.J. Oxidative acid leaching of mechanically activated sphalerite. *Canad. Metal. Quarterly*. 2018. Vol. 57. No. 1. P. 59—69. DOI: 10.1080/00084433.2017.1367884.
19. Liu Y., Fan Y.-Y., Qi J.-F., Tian L., Zhang T.-A. Research on sulfur conversion behavior in oxygen pressure acid leaching process of high indium sphalerite. *Miner., Met. Mater. Ser.* 2018. Vol. 2. P. 199—208. DOI: 10.1007/978-3-319-72131-6\_18.
20. Owusu G., Peters E., Dreisinger D.B. Surface tensions and contact angles due to lignin sulphonates in the system: Liquid sulphur, aqueous zinc sulphate and zinc sulphide. *Canad. J. Chem. Eng.* 1992. Vol. 70. No. 1. P. 173—180. DOI: 10.1002/cjce.5450700125.
21. Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E. Interfacial effects of surface-active agents under zinc pressure leach conditions. *Metal. Mater. Trans. B*. 1995. Vol. 26. No. 1. P. 5—12. DOI: 10.1007/BF02648972.
22. Barin I. Thermochemical data of pure substances. 2-nd ed. Weinheim, Basel: VCH Verlagsgesellschaft, 1993.



## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ, АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЦЕМЕНТАЦИИ ИОНОВ МЕДИ ЦИНКОМ

© 2020 г. **Э.Б. Колмачихина, А.В. Свиридов, К.Д. Наумов**

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

Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), г. Екатеринбург

*Статья поступила в редакцию 15.01.20 г., доработана 11.03.20 г., подписана в печать 16.03.20 г.*

Изучено влияние лигносульфоната натрия (ЛСН), анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) (додецилсульфата натрия (ДСН), додецилбензолсульфоната натрия (ДДБСН)) и их смесей на показатели цементации меди цинком. Полученные результаты свидетельствуют о снижении скорости цементации меди при увеличении концентраций ЛСН и ДДБСН. Также был зафиксирован избыточный расход цинка на цементацию ионов меди в связи с адсорбцией отрицательно заряженных ионов ЛСН и ДДБСН на положительно заряженных катодных участках цементатора и цементата. Это привело к уменьшению скорости роста зародышей частиц меди, расходованию энергии на формирование новых центров зародышеобразования и созданию условий для снижения перенапряжения выделения водорода. При этом увеличение температуры приводило к снижению расходования цементатора в присутствии ЛСН. Исследуемые ПАВ можно разместить по степени возрастания негативного влияния на цементацию ионов меди в следующий ряд: ДСН < ДДБСН < ЛСН. Испытание смеси ЛСН + ДСН показало ее неоднородное влияние на скорость цементации при исследуемых температурах. В случае использования смеси ЛСН + ДДБСН было зафиксировано линейное снижение скорости цементации ионов меди при повышении концентрации ДДБСН с одновременным ростом расхода цементатора. В связи с обнаруженным негативным влиянием исследуемых реагентов предложен способ очистки растворов от органических примесей с помощью высокослоистого алюмосиликата, модифицированного катионным ПАВ. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности удаления органических примесей из растворов, что позволило повысить скорость цементации в присутствии смеси ЛСН + ДДБСН на 50 %, одновременно сократив расход цементатора.

**Ключевые слова:** цементация, медь, цинк, лигносульфонат натрия, додецилсульфат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, поверхностно-активные добавки (ПАВ).

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

**Свиридов А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов УГЛТУ (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37). E-mail: asv1972@mail.ru.

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

*Для цитирования:* Колмачихина Э.Б., Свиридов А.В., Наумов К.Д. Изучение влияния лигносульфоната натрия, анионных поверхностно-активных веществ и их смесей на показатели цементации ионов меди цинком. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 4. С. 29–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-29-35.

*Kolmachikhina E.B., Sviridov A.V., Naumov K.D.*

### **Study into the effect of sodium lignosulfonate, anionic surfactants and their mixtures on the rate of copper ion cementation by zinc**

The article focuses on the effect of sodium lignosulfonate (LS), anionic surfactants (sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)), and their mixtures on the rate of copper cementation by zinc. The results obtained demonstrate a decrease in copper cementation rate with the increasing LS and SDBS concentrations. There was also excessive zinc consumption for copper ion cementation noted due to LS and SDBS anion adsorption on positively charged zinc cathodic areas of the cementing agent and the precipitate. This led to a decrease in the rate of copper particle nucleation, energy consumption for forming new copper nucleation centers, and conditions for hydrogen overpotential reduction. In addition, rising temperature led to a decrease in zinc consumption in the presence of LS. Surfactants under investigation may be ranked by the negative impact on copper ion

cementation in an ascending order as follows: SDS < SDBS < LS. LS + SDS mixture testing showed its irregular effect on copper cementation rate at test temperatures. Experiments with LS and SDBS mixtures demonstrated a linear decrease in copper ion cementation rate with increasing SDBS concentration and simultaneously rising zinc consumption. Due to the negative impact of investigated reagents discovered, we proposed a method for removing organic impurities from solutions using multilayered aluminosilicates modified by cationic surfactants. The results obtained indicate the high effectiveness of organic impurity removal from solutions providing for a 50 % increase in cementation rate in the presence of LS + SDBS mixture together with a decrease in zinc consumption.

**Keywords:** cementation, copper, zinc, sodium lignosulfonate, sodium dodecylsulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, surfactants.

**Kolmachikhina E.B.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of metallurgy non-ferrous metals (MNFМ), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19).  
E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Sviridov A.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of wood chemical technology, Biotechnologies and Nanomaterials of Ural State Forest Engineering University (620100, Russia, Ekaterinburg, Sibirskii tract, 37).  
E-mail: asv1972@mail.ru.

**Naumov K.D.** – Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Department of MNFM, UrFU. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

**Citation:** Kolmachikhina E.B., Sviridov A.V., Naumov K.D. Study into the effect of sodium lignosulfonate, anionic surfactants and their mixtures on the rate of copper ion cementation by zinc. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 4. P. 29–35 (In Russ.).  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-29-35..

## Введение

В гидрометаллургии довольно часто используют органические реагенты и поверхностно-активные вещества (ПАВ), например при электролизе для создания плотной пены на поверхности ванны [1, 2] или для получения порошков заданной крупности [3–7]. При автоклавной переработке сульфидного цинкового сырья ПАВ также часто применяются для снижения смачиваемости минералов расплавленной серой, образующейся в процессе выщелачивания [8–10]. Ряд работ [11–13] свидетельствуют об ухудшении показателей гидролитической очистки от железа, цементационной очистки от меди, никеля и кобальта из растворов после автоклавного выщелачивания в присутствии высоких количеств лигносульфонатов.

Исследования показывают, что процесс цементации очень чувствителен к присутствию поверхностно-активных веществ и органических примесей [11–14]: снижается извлечение металлов из растворов, уменьшается крупность частиц цемента [15–17], что связывают с повышенным выделением водорода и пассивацией поверхности цементатора. Однако отдельные работы свидетельствуют о положительном влиянии некоторых органических соединений (экстракт крапивы, диэтилдитиокарбамат натрия) на скорость цементации меди цинком и снижение расхода цинка, в том числе на выделение водорода [18–20]. Поэтому большую роль для прогнозирования целесообразности применения реагентов играет

предварительная оценка влияния используемых при выщелачивании органических реагентов на последующие стадии процесса.

Ранее проведенные нами исследования показали возможность снижения расхода лигносульфонатов за счет дополнительного введения анионных поверхностно-активных веществ [21, 22]. Данная работа посвящена изучению влияния лигносульфоната натрия, анионных поверхностно-активных веществ и их смесей на показатели цементационной очистки растворов от меди.

## Методика эксперимента

Опыты по цементации меди проводили с использованием методики вращающегося диска, изготовленного из цинка марки Ц1, который вклеивали в обечайку из полиамида. В ходе экспериментов варьировали температуру ( $t = 25\div 65$  °С), продолжительность ( $\tau = 60\div 900$  с), концентрации лигносульфоната натрия (ЛСН) производства АО «Соликамскбумпром», додецилсульфата натрия (ДСН), додецилбензолсульфоната натрия (ДДСН) и их смесей (50–400 мг/дм<sup>3</sup>). Скорость вращения диска оставалась неизменной и составляла 800 об/мин, начальная концентрация меди — 0,54 г/дм<sup>3</sup>, pH раствора — 5,0. Растворы после цементации анализировали на содержание меди и цинка на атомно-абсорбционном спектрофотометре Analytic Jena novAA 300.

Удельную приведенную скорость цементации меди ( $W$ , г/(с·см<sup>2</sup>)) рассчитывали по формуле

$$W = \frac{(C_{0\text{Cu}} - C_{\tau\text{Cu}})V}{\tau S}, \quad (1)$$

где  $V$  — объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $C_{0\text{Cu}}$  и  $C_{\tau\text{Cu}}$  — начальная и текущая концентрации меди, г/дм<sup>3</sup>;  $\tau$  — продолжительность опыта, с;  $S = 3,14$  см<sup>2</sup> — площадь диска.

Удельную скорость растворения цинка ( $v$ , г/(с·см<sup>2</sup>)) определяли для установления его избыточного расхода в процессе цементации меди. При этом использовали следующее уравнение:

$$v = \frac{C_{\tau\text{Zn}}V}{\tau S}. \quad (2)$$

Крупность частиц цементата оценивали микрометрическим способом с помощью микроскопа Микромед 3. Пробу предварительно разбавляли техническим спиртом в  $\approx 10$  раз и наносили на предметное стекло. С помощью видеоокуляра делали снимки частиц. Полученные изображения обрабатывали при помощи специализированного программного обеспечения ImageJ и определяли среднее значение размеров частиц.

Адсорбционное удаление органических примесей осуществляли с помощью высокодисперсного слоистого алюмосиликата, модифицированного катионным поверхностно-активным веществом (далее — МАС) [23], содержание которого достигало 5 %. Расход МАС поддерживали на уровне 0,5 г/дм<sup>3</sup>, продолжительность сорбции составляла 10 мин.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Предварительные опыты по цементации ионов меди в присутствии индивидуальных реагентов (рис. 1) показали значительное негативное влияние на процесс ЛСН, при добавке которого его скорость снизилась на 30–55 %. При введении 100 мг/дм<sup>3</sup> ДДБСН скорость цементации ионов меди уменьшилась на 15 %, а дальнейшее повышение его концентрации до 400 мг/дм<sup>3</sup> привело к плавному снижению  $W$  еще на 6 %. Добавка ДСН не оказывала влияния на скорость цементации при  $t = 45$  °С, но при 65 °С она уменьшилась на 11 %. Таким образом, исследуемые ПАВ можно разместить по степени возрастания негативного влияния на цементацию ионов меди в ряд ДСН < ДДБСН < ЛСН.

Испытание смеси ЛСН + ДСН показало ее неоднородное влияние на скорость цементации при различных температурах (рис. 2). Так, при комнатной температуре значения  $W$  практически линейно снижаются с  $4,4 \cdot 10^{-6}$  до  $2,5 \cdot 10^{-6}$  г/(с·см<sup>2</sup>) при  $C_{\text{ЛСН}} = 400$  мг/дм<sup>3</sup>. Увеличение  $t$  до 45 °С привело к линейному повышению скорости цементации ионов меди с ростом концентрации ДСН в смеси до  $8,3 \cdot 10^{-6}$  г/(с·см<sup>2</sup>). Это может быть связано с физической десорбцией ЛСН с поверхности цинкового диска при нагреве. Минимум на кривой при  $t = 65$  °С (100 мг/дм<sup>3</sup>) может быть обусловлен снижением перенапряжения выделения водорода при добавлении ЛСН к ДСН при повышении температуры.

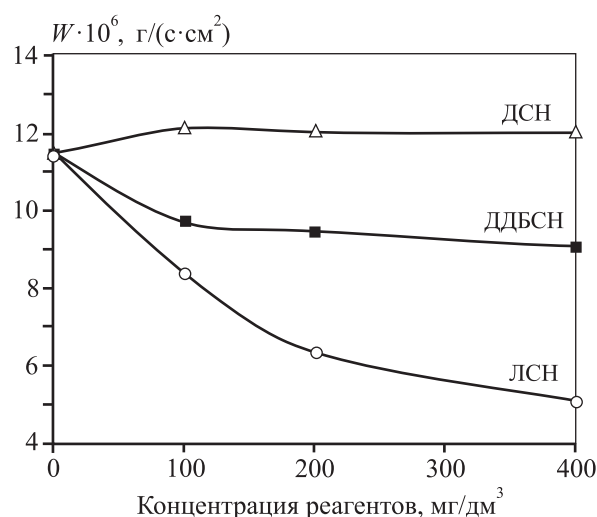


Рис. 1. Влияние концентрации реагентов на скорость цементации ионов меди ( $t = 45$  °С)

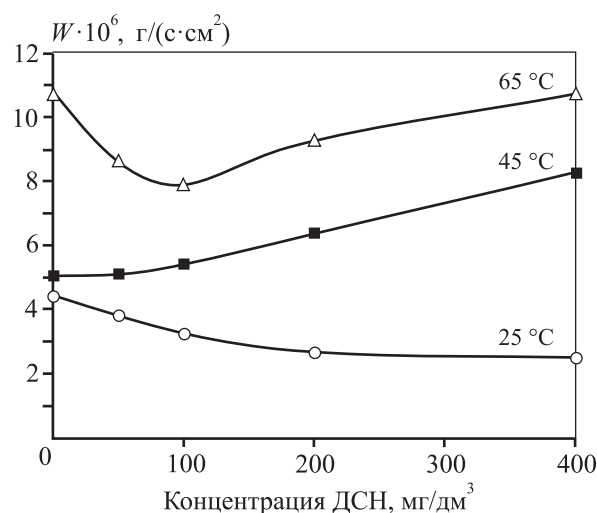


Рис. 2. Влияние смеси ЛСН + ДСН на скорость цементации ионов меди при различных температурах ( $C_{\text{ЛСН}} = 400$  мг/дм<sup>3</sup>)

При испытании смеси ЛСН + ДДБСН (рис. 3) в условиях комнатной температуры было зафиксировано линейное снижение скорости цементации ионов меди при повышении концентрации ДДБСН на 54 % (при  $C_{\text{ДДБСН}} = 400 \text{ мг/дм}^3$ ). В диапазоне  $C_{\text{ДДБСН}} = 100 \div 400 \text{ мг/дм}^3$  при  $t = 45$  и  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  также происходило линейное снижение величины  $W$ . Однако при концентрациях ДДБСН до  $100 \text{ мг/дм}^3$  в смеси с  $400 \text{ мг/дм}^3$  ЛСН наблюдается незначительный рост скорости цементации с  $5,1 \cdot 10^{-6}$  до  $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ г/(с} \cdot \text{см}^2)$  при  $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  и с  $10,8 \cdot 10^{-6}$  до  $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ г/(с} \cdot \text{см}^2)$  при  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В табл. 1 представлены результаты расчетов расхода металла-цементатора на восстановление ионов меди относительно стехиометрического мольного расхода цинка. Полученные данные свидетельствуют об избыточном расходе цинка (Zn/Cu) при цементации в присутствии ЛСН, причем его значения снижаются при повышении температуры с 1,33 (при  $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до 1,15 (при  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ) за счет десорбции ЛСН с поверхности цемен-

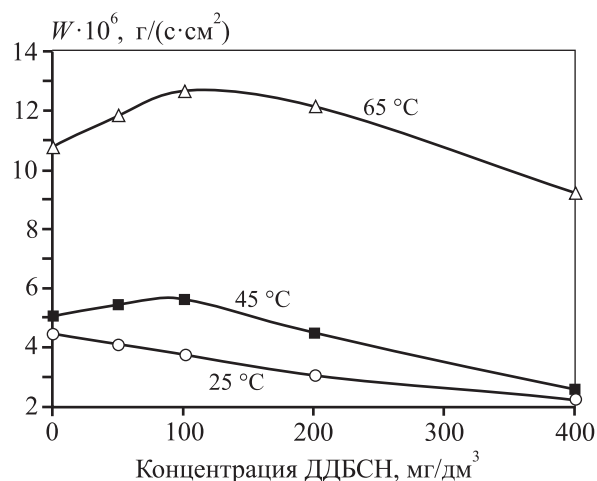


Рис. 3. Влияние смеси ЛСН + ДДБСН на скорость цементации ионов меди при различных температурах ( $C_{\text{ЛСН}} = 400 \text{ мг/дм}^3$ )

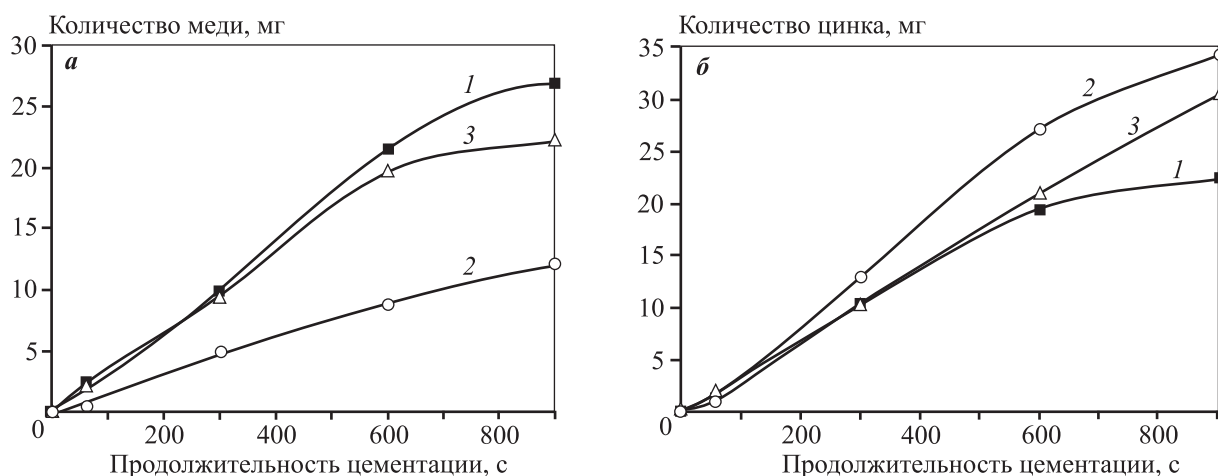
татора. Реагент ДДБСН незначительно повышал расход цементатора с ростом температуры. Кроме того, средняя крупность частиц цементата в при-

Таблица 1

Расход цинка на цементацию ионов меди в присутствии реагентов

Реагент	$C_{\text{ПАВ}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$t$ , °C	$W \cdot 10^6$ , г/(с · см <sup>2</sup> )	$v \cdot 10^6$ , г/(с · см <sup>2</sup> )	Zn/Cu
Без ПАВ	—	25	84,48	89,05	1,03
		45	114,56	126,75	1,09
		65	158,08	180,05	1,12
ЛСН	100	25	64,64	91,65	1,40
		45	83,84	113,75	1,33
		65	106,88	124,15	1,15
ДСН	100	25	80,64	75,4	0,92
		45	121,6	117,0	0,95
		65	152,96	161,2	1,04
ДДБСН	100	25	109,44	118,95	1,07
		45	97,28	113,1	1,15
		65	145,92	165,1	1,12
ЛСН	400	25	44,16	58,5	1,30
		45	51,2	64,35	1,24
		65	107,52	133,9	1,22
ЛСН + ДСН	400 + 100	25	32,64	36,4	1,10
		45	54,4	69,55	1,26
		65	78,72	117,0	1,46
ЛСН + ДДБСН	400 + 100	25	37,76	41,6	1,08
		45	56,32	66,95	1,17
		65	126,72	161,85	1,26





**Рис. 4.** Влияние очистки раствора модифицированным алюмосиликатом на кинетику выделения металлической меди (а) и растворения цинка (б) в процессе цементации ( $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{0\text{Cu}} = 0,5\text{ г/дм}^3$ ,  $V = 0,1\text{ дм}^3$ )

1 – раствор без добавки реагентов; 2 – раствор до очистки от реагентов, содержащий,  $\text{мг/дм}^3$ : 400 ЛСН + 400 ДДБСН; 3 – раствор после очистки

сутствии органических примесей уменьшилась со 105 мкм без ПАВ до  $\approx 90$  мкм при их введении (табл. 2). В присутствии смесей ЛСН с анионными ПАВ отмечено повышение расхода цементатора с ростом температуры, что может быть связано со снижением перенапряжения выделения водорода за счет нагрева и вследствие адсорбции ПАВ на положительно заряженных катодных участках, в том числе на поверхности свежесаженной меди.

Последнее предположение подтверждается снижением средней крупности частиц цементата до 70–85 мкм, что свидетельствует о расходовании энергии системы на создание новых центров зародышеобразования, рост которых подавляется адсорбцией органических примесей.

Таблица 2  
**Результаты анализа крупности частиц цементного осадка**

Реагент	$C_{\text{ПАВ}}$ , $\text{мг/дм}^3$	Ср. размер частиц, мкм
Без ПАВ	0	105,58
ЛСН	200	99,83
ДСН	200	88,40
ДДБСН	200	90,81
50 $\text{мг/дм}^3$ ЛС+ ДСН	200	90,96
200 $\text{мг/дм}^3$ ЛС+ДСН	200	87,54
400 $\text{мг/дм}^3$ ЛС+ДСН	200	80,45
50 $\text{мг/дм}^3$ ЛС+ДДБСН	200	67,71
200 $\text{мг/дм}^3$ ЛС+ДДБСН	200	68,30
400 $\text{мг/дм}^3$ ЛС+ДДБСН	200	69,69

Примечание.  $C_{0\text{Cu}} = 0,5\text{ г/дм}^3$ ,  $\tau = 900\text{ с}$ ,  $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ввиду негативного влияния смесей ЛСН с анионными ПАВ была проведена оценка возможности очистки растворов с помощью алюмосиликата, модифицированного катионным ПАВ (МАС). Механизм действия данного сорбента заключается в физической адсорбции анионов положительно заряженной поверхностью МАС. Результаты экспериментов свидетельствуют (рис. 4) о повышении степени извлечения меди на  $\approx 50\%$  после очистки от смеси реагентов ЛСН + ДДБСН. Скорость цементации при этом возрастала с  $4,4 \cdot 10^{-6}$  до  $10,3 \cdot 10^{-6}\text{ г/(с}\cdot\text{см}^2)$ , а без добавок она составляла  $11,3 \cdot 10^{-6}\text{ г/(с}\cdot\text{см}^2)$ . Расход цинка (Zn/Cu) также снижался с 2,8 до 1,04 после очистки.

### Заключение

Применение лигносульфонатов и их смесей с анионными ПАВ на стадии автоклавного выщелачивания может привести к снижению скорости выделения меди, повышению расхода цементатора из-за уменьшения перенапряжения выделения водорода. Показано, что исследуемые ПАВ можно разместить по степени возрастания негативного влияния на цементацию ионов меди в следующий

ряд: ДСН < ДДБСН < ЛСН. Совместная добавка ЛСН и ДДБСН приводит к падению скорости цементации ионов меди при увеличении концентрации ДДБСН. При использовании смеси ЛСН + ДСН наблюдалось линейное снижение скорости при комнатной температуре и ее повышение при  $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$  и увеличении расхода ДСН.

Предложен способ минимизации влияния ПАВ за счет применения модифицированного высокослоистого алюмосиликата (МАК). Предлагаемый метод удаления органических примесей из растворов может быть актуален для традиционной технологии переработки цинковых концентратов, где лигносульфонаты в небольших количествах используются при электроэкстракции цинка.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00388.*

*The reported study was funded by RFBR, project number 18-38-00388.*

## Литература/References

1. *Alfantazi A.M., Dreisinger D.B.* Foaming behavior of surfactants for acid mist control in zinc electrolysis processes. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 69. No. 1-3. P. 57–72. DOI: 10.1016/S0304-386X(03)00002-1.
2. *Freire N.H.J., Majuste D., Angora, M.A., Ciminelli V.S.T.* The effect of organic impurities and additive on nickel electrowinning and product quality. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 112–123. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.12.009.
3. *Dang D.M.T., Dang C.M., Fribourg-Blanc E.* Investigation of the influence of different surfactants on controlling the size of silver nanoparticles. *Int. J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 12. No. 5-7. P. 505–514. DOI: 10.1504/IJNT.2015.067908.
4. *Yue S.X., Su Y.C., Luo Z.B., Yu Q.S., Tursun R., Zhang J.* Influence of surfactant interaction on ultrafine copper powder electrodeposition. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2019. Vol. 50. No. 7. P. 856–863. DOI: 10.1002/mawe.201800103.
5. *Demeev B.B., Dauletbay A., Nauryzbaiev M.K.* The effect of organic surface-active additives upon the kinetics of electrodeposition of ultrafine copper powder. *Chem. Eng. Trans.* 2016. Vol. 47. P. 211–216. DOI: 10.3303/CET1647036.
6. *Li Q., Zhao Y., Zhang C.* Influence of cetyltrimethylammonium bromide and sodium lauryl sulfate on production of zinc powders by alkaline electrowinning. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 1. P. 65–72. DOI: 10.3103/S1067821214010131.
7. *Salem J.K., Hammad T.M., Almoqayyed S., Hejazy N.K.* Influence of cationic surfactant and temperature on the growth of ZnO nanoparticles. *Tenside, Surfactants, Detergents*. 2018. Vol. 55. No. 3. P. 188–195. DOI: 10.3139/113.110563.
8. *Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E.* Interfacial effects of surface-active agents under zinc pressure leach conditions. *Metal. Mater. Trans. B*. 1995. Vol. 26. No. 1. P. 5–12. DOI: 10.1007/BF02648972.
9. *Owusu G., Dreisinger D.B.* Interfacial properties determinations in liquid sulfur, aqueous zinc sulfate and zinc sulfide systems. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 43. No. 1-3. P. 207–218.
10. *Owusu G., Peters E., Dreisinger D.B.* Surface tensions and contact angles due to lignin sulphonates in the system: Liquid sulphur, aqueous zinc sulphate and zinc sulphide. *Canad. J. Chem. Eng.* 1992. Vol. 70. No. 1. P. 173–180. DOI: 10.1002/cjce.5450700125.
11. *Karavasteva M.* The effect of certain surfactants on the cementation of copper by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 43. No. 1–3. P. 379–385.
12. *Karavasteva M.* The influence of copper on the effect of certain surfactants during the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*. 1998. Vol. 48. No. 3. P. 361–366.
13. *Karavasteva M.* The effect of certain surfactants on the cementation of nickel from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1999. Vol. 38. No. 3. P. 207–210. DOI: 10.1016/S0008-4433(99)00008-7.
14. *Karavasteva M.* The effect of certain surfactants on the cementation of cobalt from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper or antimony. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2001. Vol. 40. No. 2. P. 179–184. DOI: 10.1179/000844301794388416.
15. *Granata G., Tsendorj U., Liu W., Tokoro C.* Direct recovery of copper nanoparticles from leach pad drainage by surfactant-assisted cementation with iron powder. *Colloids and Surface. A*. 2019. Vol. 580. 123719. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123719.
16. *Begletsova N., Selifonova E., Chumakov A., Al-Atwani A., Zakharevich A., Chernova R., Glukhovskoy E.* Chemical synthesis of copper nanoparticles in aqueous solutions in the presence of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surface. A*. 2018. Vol. 552. P. 75–80. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.023.
17. *Cheng X., Zhang X., Yin H., Wang A., Xu Y.* Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper. *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 253. P. 2727–2732. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.05.125.
18. *Zaabar A., Aitout R., Amoura D., Maizia R., Makhloufi L.,*

- Saidani B.* Effect of nettle plant extract on the overconsumption diminution of zinc as sacrificial metal during cementation of copper. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 142. No. 105933. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.105933.
19. *Zaabar A., Aitout R., Makhloufi L., Alilat K., Maziz S., Saidani B.* Effect of nettle plant extract on the cementation of copper onto zinc in acidic sulfate solutions. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 136. P. 58–64. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.03.004.
20. *El-Saharty A.A., El-Nammamy N.H., El-Araby H.A.* Sodium diethyldithiocarbamate as accelerator of the rate of copper cementation. *Egypt. J. Aquatic Res.* 2015. Vol. 41. P. 289–293. DOI: 10.1016/j.ejar.2015.08.002.
21. *Kolmachikhina E.B., Ryzhkova E.A., Dmitrieva D.V., Sviridov V.V., Naboichenko S.S.* Lignosulfonate, anionic surfactants and their mixtures influence on water solutions surface tension and zinc concentrate pressure leaching. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 525. No. 1. 012023. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012023.
22. *Хазиева Э.Б., Свиридов В.В., Меньщиков В.А., Набойченко С.С.* Влияние поверхностно-активных веществ на состояние серы при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов. *Цвет. металлы*. 2017. No. 2. С. 46–50. DOI: 10.17580/tsm.2017.02.07.
- Khazieva E.B., Sviridov V.V., Menshchikov V.A., Naboichenko S.S.* Influence of surface-active substances on sulfur state during the autoclave leaching of zinc concentrates. *Tsvetnye Metally*. 2017. No. 2. P. 46–50 (In Russ.).
23. *Ординарцев Д.П., Свиридов А.В., Свиридов В.В.* Адсорбционное извлечение ванадия, молибдена и вольфрама из кислых растворов на модифицированном монтмориллоните. *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. No. 10. С. 1648–1652.
- Ordinartsev D.P., Sviridov A.V., Sviridov V.V.* Extracting vanadium, molybdenum, and tungsten from acidic solutions via adsorption on modified montmorillonite. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. Vol. 92. No. 10. P. 2060–2064. DOI: 10.1134/S0036024418100229.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕНДРИТНЫХ ЦИНКОВЫХ ПОРОШКОВ

© 2020 г. К.Д. Наумов, В.Г. Лобанов, Э.Б. Колмачихина

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

*Статья поступила в редакцию 02.03.20 г., доработана 11.03.20 г., подписана в печать 16.03.20 г.*

Изучены кинетические особенности цементации золота из цианистых растворов с применением двух цинковых порошков различного происхождения. Первый из них (традиционный) получен методом дистилляции и используется на практике при цементации золота из цианистых растворов, другой (экспериментальный, электролизный) – приготовлен электрохимическим восстановлением цинка из щелочного раствора. Определяющим параметром порошков, используемых для цементации, является их удельная поверхность. Данный показатель у электролизного порошка в 2,6 раза выше, чем у традиционного (3,02 и 1,16 м<sup>2</sup>/г соответственно), что связано с его дендритной формой. Для исследований использован раствор с содержанием золота 50,8 мкмоль/дм<sup>3</sup>, цианистого натрия (NaCN) 0,04 моль/дм<sup>3</sup>. В динамике цементации выявлен период депассивации порошка, связанный с растворением оксидной пленки и преодолением диффузионных затруднений. Длительность периода депассивации традиционного порошка (10–15 с) выше, чем электролизного (5–8 с). Определены значения экспериментальных констант скорости реакции цементации для процесса с применением обоих исследуемых порошков при различном соотношении массы цинка к массе золота в растворе. Экспериментальные константы скорости реакции для электролизного порошка в изученных условиях в 1,3–1,6 раза выше, чем для традиционного порошка. Установлено, что скорости окисления сопоставляемых порошков цинка при различном соотношении масс цинка и золота, отнесенные к удельной поверхности в начальный период времени, практически не отличаются. В то же время абсолютные скорости растворения электролизного порошка в начальный момент времени больше практически в 2 раза. При реагировании порошка с щелочным раствором абсолютные скорости растворения электролизного и традиционного порошков сопоставимы.

**Ключевые слова:** золото, цинк, дендритный порошок, цементация, кинетика, порядок реакции, константа скорости.

**Наумов К.Д.** – канд. техн. наук, инженер кафедры металлургия цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

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

**Колмачихина Э.Б.** – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Для цитирования:** Наумов К.Д., Лобанов В.Г., Колмачихина Э.Б. Кинетические закономерности цементации золота с применением дендритных цинковых порошков. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 4. С. 36–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-36-43.

*Naumov K.D., Lobanov V.G., Kolmachikhina E.B.*

### **Kinetic features of gold cementation using dendritic zinc powders**

The study covers kinetic features of gold cementation from cyanide solutions using two zinc powders of various origins. The first one was obtained by distillation and is currently applied in gold cementation from cyanide solutions (traditional powder). The second one was obtained by electrochemical reduction from the alkaline solution (experimental, electrolytic powder). The main distinguishing feature of these cementation powders is their specific surface area. This indicator for the electrolytic powder is 2.6 times higher than for the traditional one (3.02 m<sup>2</sup>/g and 1.16 m<sup>2</sup>/g, respectively) due to its dendritic form. The studies used a solution with a gold content of 50.8 μmol/dm<sup>3</sup> and a sodium cyanide content of 0.04 mol/dm<sup>3</sup> NaCN was taken. Cementation revealed a powder depassivation period associated with oxide film dissolution and overcoming diffusion difficulties. The traditional powder depassivation period (10–15 sec) exceeds that of the electrolytic powder (5–8 sec). Experimental rate constants of the cementation reaction were determined for the process involving both powders under study at different ratios of zinc and gold masses in the solution. Experimental reaction rate constants for the electrolytic powder under the studied conditions were 1.3–1.6 times higher than that for the traditional powder. It was found that oxidation rates of zinc powders compared at different ratios of zinc and gold masses are virtually the same. At the same time, absolute rates of electrolytic powder dissolution in the initial

period are nearly 2 times greater. As the powder reacts with the alkaline solution, absolute dissolution rates of electrolytic and traditional powders are equalized.

**Keywords:** gold, zinc, dendritic powder, cementation, kinetics, reaction order, kinetic constant.

**Naumov K.D.** — Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19), E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

**Lobanov V.G.** — Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: v.g.lobanov@urfu.ru.

**Kolmachikhina E.B.** — Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of MNFM, UrFU. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Citation:** Naumov K.D., Lobanov V.G., Kolmachikhina E.B. Kinetic features of gold cementation using dendritic zinc powders. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 4. P. 36–43 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-36-43.

## Введение

В производстве цинковых порошков наибольшее распространение получил метод дистилляции с последующей конденсацией. Продуктом этого способа являются порошки сферической формы, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности — металлургической, электротехнической, медицинской и др. Объем производства порошков данного типа превышает 200 тыс. т/год.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает альтернативный метод получения цинковых порошков, основанный на электрохимическом восстановлении цинка из щелочных растворов [1–3]. Продуктом электроэкстракции цинка в этом случае является порошкообразный цинк с дендритной структурой. Нарращивание компактного металла возможно только в первые минуты электролиза, после чего интенсифицируется формирование губчатого осадка [4, 5]. Интерес к данному методу вызван прежде всего тем, что цинксодержащие щелочные растворы являются продуктом эффективной переработки окисленных техногенных материалов. Использование щелочных растворов обеспечивает селективное извлечение цинка [6, 7].

Изучение закономерностей процесса цементации золота электролитическими порошками создает предпосылки для их использования в промышленном масштабе.

Лимитирующей стадией типовых процессов цементации является массоперенос ионов осаждаемых металлов к поверхности твердой фазы порошка-цементатора. Интенсификация цементации достигается увеличением активной площади поверхности порошков и степенью окисленности поверхности [8]. Для растворов с низкой концен-

трацией золота этот фактор особенно значим [9]. На золотоизвлекательных фабриках используют порошки, средний размер частиц которых не превышает 10 мкм. Для увеличения площади поверхности сферических порошков используют приемы механической активации [10].

В настоящей работе проведено сравнение кинетических показателей процесса цементации золота с применением традиционного порошка, полученного дистилляцией расплава марки ПЦ-0, и электролизного порошка, приготовленного электроэкстракцией из щелочного раствора с концентрацией цинка — 0,15 моль/дм<sup>3</sup>, щелочи — 10 моль/дм<sup>3</sup> при плотности тока 2 кА/м<sup>2</sup>.

## Методика проведения исследований

Подробное описание физических и химических свойств, морфологии и условий получения использованных цинковых порошков опубликовано ранее [11]. Их ключевым различием является удельная площадь поверхности: у электролизного порошка данный показатель в 2,6 раза выше, чем у традиционного (3,02 и 1,16 м<sup>2</sup>/г соответственно), что связано с его дендритной формой. Удельная поверхность определялась методом БЭТ на анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 («Micrometrics», США).

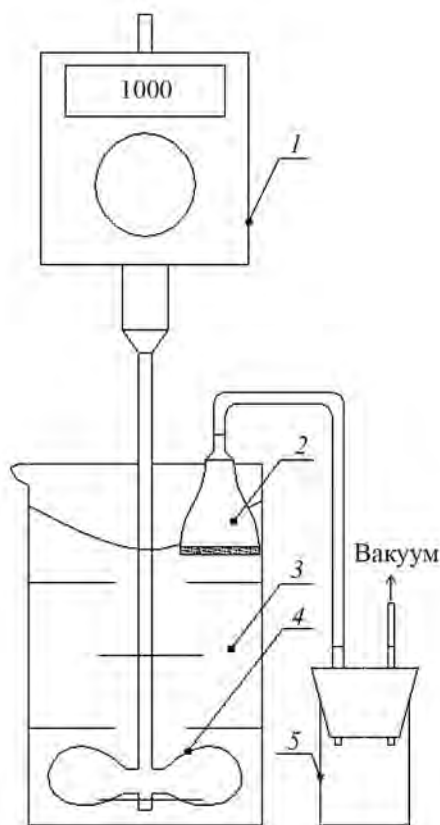
Химический анализ с применением атомно-абсорбционного спектрофотометра povAA 300 («Analytic Jena», Германия) показал, что традиционный порошок содержит 98,5 % металлического цинка, а электролизный — 91 %. Поскольку образцы получены из чистых продуктов, остальная масса порошков представлена оксидом цинка.



Для исследований использовали раствор с  $\text{pH} = 11$  следующего состава:  $\text{Au}^+ - 50,8 \text{ мкмоль/дм}^3$ ,  $\text{NaCN} - 0,04 \text{ моль/дм}^3$ .

Формально-кинетический анализ цементации золота из цианистого Au-содержащего раствора цинковыми порошками с различной морфологией проводили на лабораторной установке, состоящей из реактора с механическим перемешиванием и емкости для отбора проб (рис. 1). Скорость перемешивания составляла  $1000 \text{ мин}^{-1}$ , вместимость реактора —  $1 \text{ дм}^3$ .

Цементация в изучаемой системе является быстротекущим процессом. Равновесное содержание золота в маточном растворе достигается в первые 30–60 с. Для минимизации методической погрешности отбор проб раствора в процессе цементации производили через фильтр Шотта. Дополнительно, с учетом скоротечности процесса, для построения каждой кривой осуществляли несколько серий опытов. Каждая точка на полученных графиках соответствует усредненному результату.



**Рис. 1.** Установка для проведения кинетических исследований

1 – верхнеприводное перемешивающее устройство, 2 – фильтр для отбора проб, 3 – пульпа, 4 – рабочее колесо мешалки, 5 – емкость для пробы

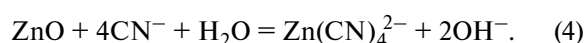
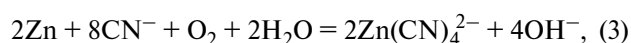
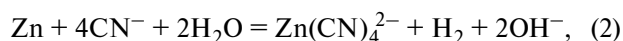
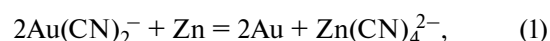
Объем раствора, взятого для каждого опыта, составлял  $100 \text{ см}^3$ . Динамические показатели реакций цементации золота и окисления цинка оценивали по изменению концентраций указанных элементов в жидкой фазе.

## Результаты и их обсуждение

Кривые осаждения золота при различном соотношении масс цинка в порошке и золота в исходном растворе представлены на рис. 2 и 3.

Во всех опытах отмечено, что в первые несколько секунд цементации золота не происходит. Подобную особенность принято называть «периодом депассивации», после которого наблюдается резкое ускорение целевого процесса. Как правило, кривая изменения скорости проходит через максимум, после чего неизбежно постепенное замедление процесса.

Четко выраженный этап депассивации изучаемого процесса объясняется химическим растворением пленки оксида цинка [12], которая покрывает металлический цинк, способный к цементации, и/или диффузией ионов золота через слой оксида к поверхности цинка. Ионы  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  являются продуктами как химического растворения металлического цинка и его оксидов, так и процессов контактного замещения:



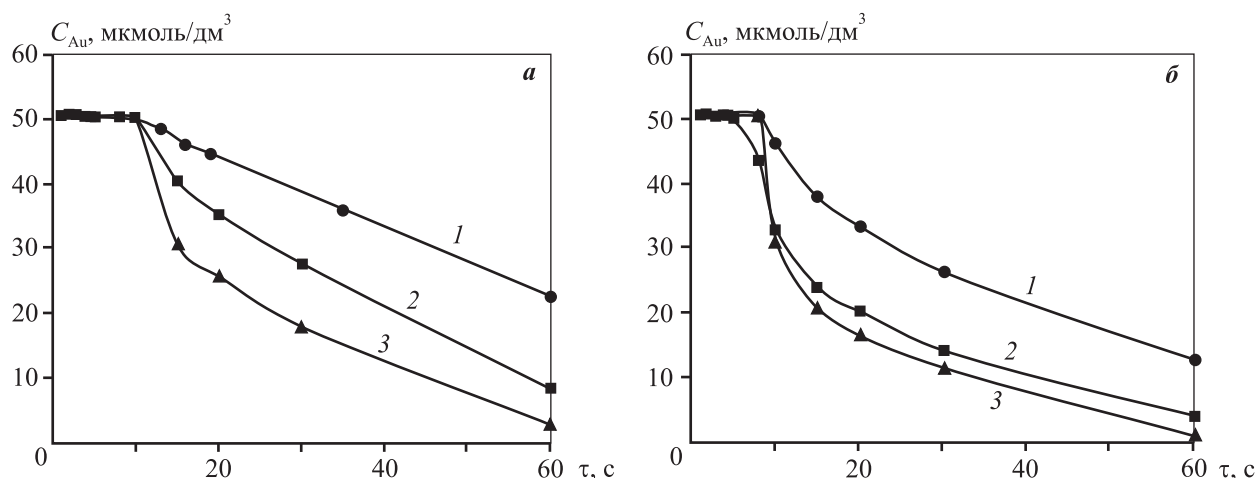
Их высокая концентрация вблизи цементационной ячейки смещает равновесие реакции цементации (1) в сторону исходных продуктов. Таким образом, скорость отвода продуктов растворения оксида цинка неизбежно влияет на длительность депассивации. Преодоление всех затруднений, вызванных наличием оксидной пленки, сопровождается резким ростом скорости процесса.

Длительность депассивации традиционного порошка (10–15 с), несмотря на меньшую долю окисленного цинка, заметно превышает значение этого показателя, характерное для электролизного порошка (5–8 с).

Более развитая удельная поверхность электролизного порошка и характерные дефекты кристаллической структуры определяют более ин-

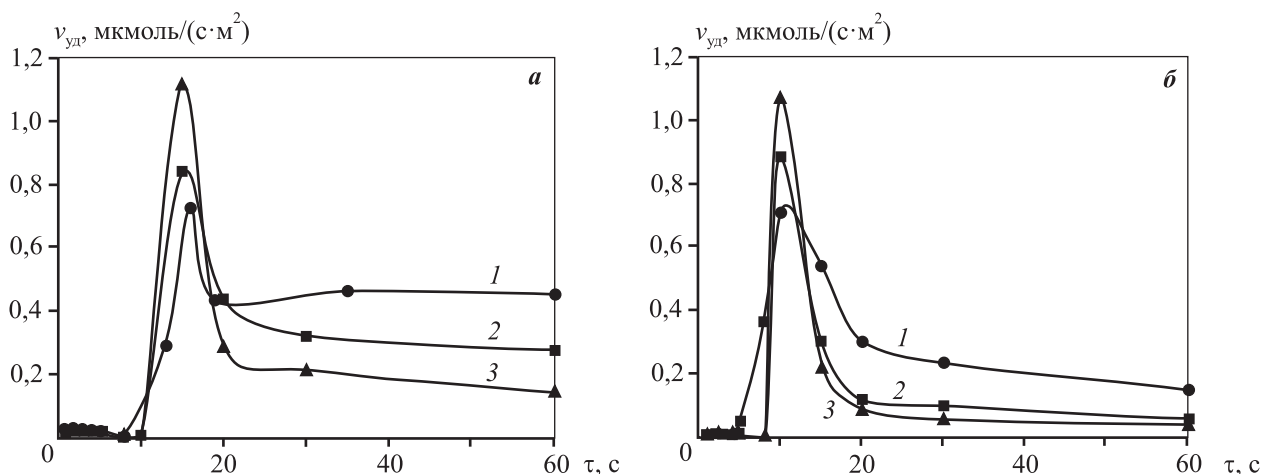
тенсивное протекание процесса кристаллизации новой фазы при равных массах порошков. Максимальные скорости осаждения золота, отнесенные к единице площади цинкового порошка в началь-

ный момент времени, у традиционного и электролизного порошков практически равны (табл. 1), однако абсолютные скорости осаждения, без учета площади поверхности, значительно отличаются.



**Рис. 2.** Динамика изменения концентрации золота в маточном растворе при цементации традиционным (а) и электролизным (б) порошками

Удельный расход цинка  $q_{уд}$ ,  $\Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$ : 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300



**Рис. 3.** Удельная скорость цементации при осаждении золота из раствора традиционным (а) и электролизным (б) порошками

$q_{уд}$ ,  $\Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$ : 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300

Таблица 1

**Сравнение максимальных скоростей цементации золота при различном удельном расходе цинкового порошка (см. рис. 3)**

$q_{уд}$ , $\Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$	$v_{уд}/S$ , мкмоль/(с·м <sup>2</sup> )		$v$ , мкмоль/с	
	Традиционный порошок	Электролизный порошок	Традиционный порошок	Электролизный порошок
100	0,73	0,71	0,08	0,21
200	0,84	0,88	0,20	0,53
300	1,12	1,07	0,39	0,97

На основании полученных данных определены значения экспериментальной константы скорости реакции цементации для процесса с применением традиционного и электролизного порошков. Для расчетов взяты значения концентраций от момента преодоления периода депассивации.

Графический метод (рис. 4) позволил установить экспериментальный порядок реакции. Цементация золота цинковыми порошками в изучаемых условиях соответствует первому порядку. Подобный вывод об особенностях кинетики цементации хорошо согласуется с данными других авторов [13–21].

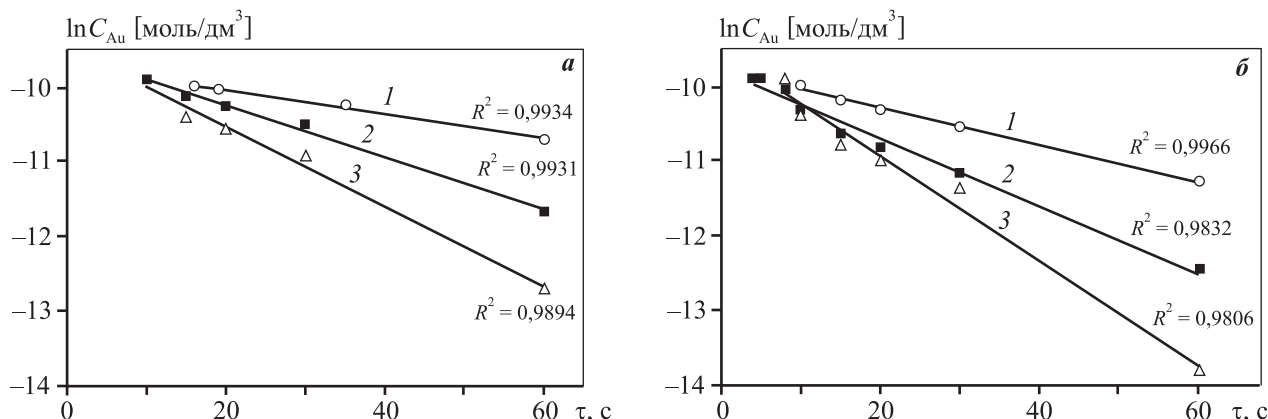
Прямолинейная зависимость логарифма концентрации золота от времени позволяет воспользоваться кинетическими закономерностями первого порядка в изучаемых условиях и определить

экспериментальные (кажущиеся) константы скорости реакции для различных порошков (табл. 2).

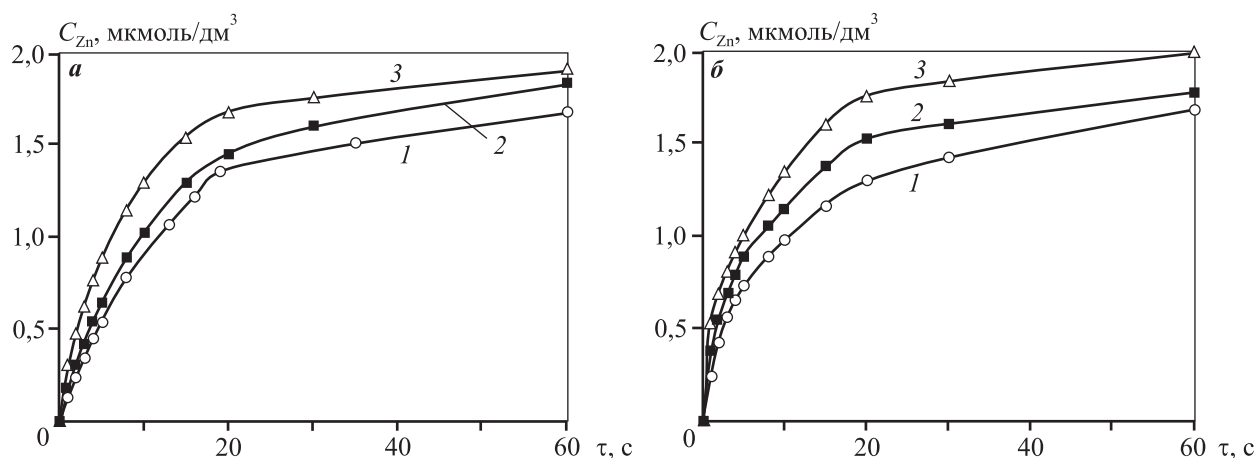
Экспериментальная константа скорости реакции для электролизного порошка в описанных условиях превосходит в 1,3–1,6 раза таковую для традиционного порошка.

Высокоразвитая активная поверхность электролизного порошка способствует не только ускорению целевого процесса. Не вызывает сомнения, что побочные процессы, прежде всего химическое растворение металла-цементатора в щелочном растворе, также интенсифицируются. Для оценки данного предположения маточные растворы анализировали на содержание цинка (рис. 5–7).

Скорости растворения сопоставляемых порошков, отнесенные к удельной площади поверхности (взятую в начальный период времени), сла-



**Рис. 4.** Графическое определение порядка реакции цементации золота из цианистого раствора для традиционного (а) и электролизного (б) порошков  
 $q_{уд}, \Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$ : 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300



**Рис. 5.** Изменение концентрации цинка в маточном растворе при цементации золота традиционным (а) и электролизным (б) порошками  
 $q_{уд}, \Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$ : 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300

Таблица 2  
Полученные значения кажущихся констант скорости реакции

Zn-порошок	$q_{уд}, \Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$	$k, c^{-1}$
Традиционный	100	0,016
	200	0,035
	300	0,053
Электролизный	100	0,026
	200	0,045
	300	0,070

бо отличаются, однако абсолютные ее значения в начальный момент времени различаются практически в 2 раза. По мере зарастания цементным осадком и взаимодействия с щелочным раствором наиболее активных участков порошка абсолютные скорости растворения обоих порошков уравниваются.

При сопоставлении полученных результатов просматривается прямая корреляция между массой навески и скоростью растворения порошка в начальный период процесса цементации. С другой стороны, удельная скорость растворения цинка тем больше, чем меньше отношение Zn/Au. В та-

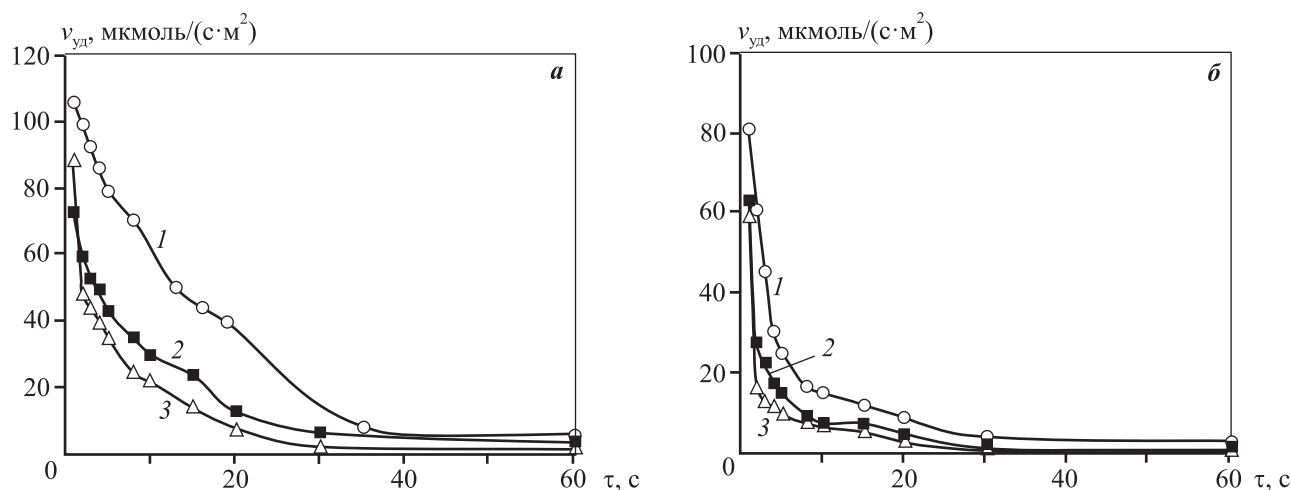


Рис. 6. Удельная скорость растворения цинка при осаждении золота из раствора традиционным (а) и электролизным (б) порошками  
 $q_{уд}, \Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$ : 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300

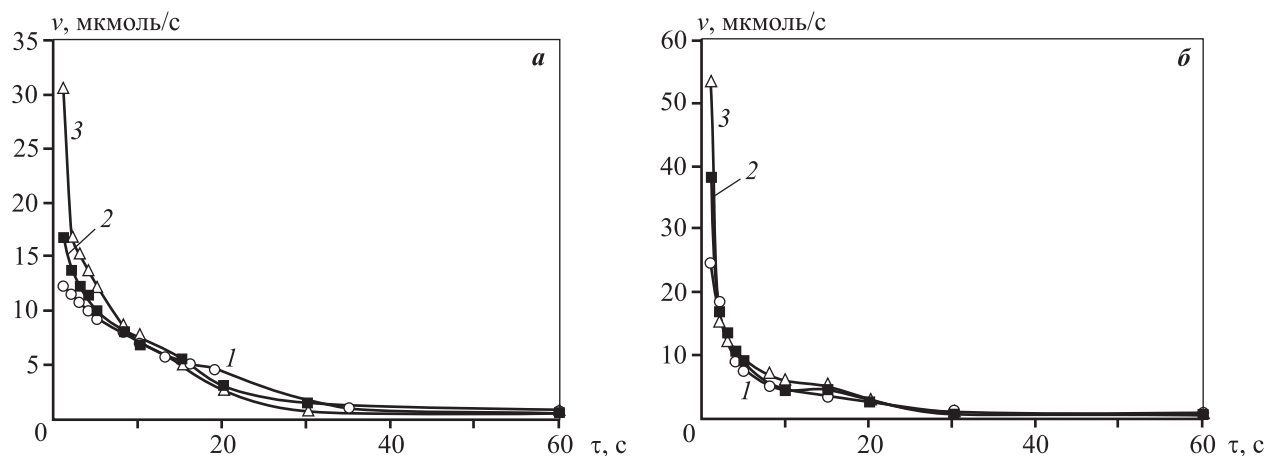


Рис. 7. Абсолютная скорость растворения цинка при осаждении золота из раствора традиционным (а) и электролизным (б) порошками  
 $q_{уд}, \Gamma_{Zn}/\Gamma_{Au}$ : 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300

ком случае зависимость обратная, поскольку на каждую единицу площади поверхности цинка приходится больше свободных ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

## Выводы

1. При цементации золота из цианистых растворов цинковыми порошками в начальный момент времени наблюдается период депассивации, связанный с растворением оксидной пленки на поверхности порошка и диффузионными затруднениями. В изученных условиях длительность перехода в активное состояние при использовании традиционного порошка (10–15 с) превышает период депассивации, наблюдаемый у электролизного порошка (5–8 с).

2. Удельные скорости осаждения золота, отнесенные к единице площади цинкового порошка в начальный момент времени, при различном соотношении масс цинка и золота в растворе у традиционного и электролизного порошков практически равны, однако абсолютные скорости осаждения (без учета площади поверхности) значительно отличаются. Пиковая скорость цементации у электролизного порошка в 2,5–2,6 раза больше, чем у традиционного.

3. Экспериментальные константы скорости реакции цементации для процесса с применением электролизного порошка также больше (в 1,3–1,6 раза) при различном соотношении масс цинка и золота в растворе, чем при использовании традиционного.

4. Абсолютная (без учета площади поверхности) скорость растворения электролизного цинкового порошка в 2 раза выше, чем традиционного, при одинаковых массах. Относительные скорости растворения сопоставимы.

## Литература/References

1. Jiachao J., Jianli M., Xiaofu S., Yuan T., Pingl L., Youcai Z. Particle size refinement of Zn Electrodeposits in alkaline zincate solutions with polyethylene glycol and Tween 80. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 917–927.
2. Abbar A.H., Rushdi S.A., Al-Tameemi H.M. Electrochemical preparation of ultrafine zinc powder. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. No. 8. P. 7075–7088.
3. Kim H.I., Shin H.C. SnO additive for dendritic growth suppression of electrolytic zinc. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 645. P. 7–10.
4. St-Pierre J. Piron D.L. Electrowinning of zinc from alkaline solutions at high current densities. *J. Appl. Electrochem.* 1990. Vol. 20. No. 1. P. 163–165.
5. Gürmen S., Emre M. A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. No. 6. P. 559–562.
6. Palimakaa P., Pietrzyk S., Stępień M., Cieccko K., Nejman I. Zinc recovery from steelmaking dust by hydrometallurgical methods. *Metals.* 2018. Vol. 8. No. 7. P. 547.
7. Kamran Haghghi H., Moradkhani D., Sardari M.H., Sedaghat B. Production of zinc powder from Co–Zn plant residue using selective alkaline leaching followed by electrowinning. *Physicochem. Probl. Miner. Proces.* 2015. Vol. 51. No. 2. P. 411–425.
8. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. Москва: Металлургия, 1981. Alkatsev M.I. Cementation processes in non-ferrous metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1981 (In Russ.).
9. Yap C.Y., Mohamed N. An electrogenerative process for the recovery of gold from cyanide solutions. *Chemosphere.* 2007. Vol. 67. No. 8. P. 1502–1510.
10. Fabian M., Balaz P., Briancin J. Study of the silver ions cementation after mechanical activation of cementator. *Hydrometallurgy.* 2009. Vol. 97. P. 15–20.
11. Наумов К.Д., Лобанов В.Г. Особенности цементации золота электролизными цинковыми порошками в режиме перколяции. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 1. С. 19–26. Naumov K.D., Lobanov V.G. Features of gold cementation in percolation mode by electrolytic zinc powders. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. Vol. 1. P. 19–26 (In Russ.).
12. Буйновский А.С. Концентрирование золота и металлов платиновой группы на углеродных сорбентах. Северск: СГТИ, 2005. Buinovskiy A.S. Concentration of gold and platinum group metals on carbon sorbents. Seversk: SSTI, 2005 (In Russ.).
13. Oo M.T., Tran T. The effect of lead on the cementation of gold by zinc. *Hydrometallurgy.* 1991. Vol. 26. P. 61–74.
14. Nguyen H.H., Tran T., Wong P.L.M. A kinetic study of the cementation of gold from cyanide solutions onto copper. *Hydrometallurgy.* 1997. Vol. 46. P. 55–69.
15. Lee H.Y., Kim S.G., Oh J.K. Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al and Fe powders from acid thiourea solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly.* 1997. Vol. 36. P. 149–155.



16. *Mpinga C.N.* Evaluation of the Merrill—Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 142. P. 36—46.
17. *Gal-Or L., Calmanovici B.* Gold recovery from cyanide solutions. Part I. Electrochemical deposition. *Metal Finishing*. 1983. Vol. 15. P. 15—21.
18. *Martinez G.V.F., Torres J.R.P., García J.L.V., Munive G.C.T., Zamarripa G.G.* Kinetic aspects of gold and silver recovery in cementation with zinc powder and electrocoagulation iron process. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2012. Vol. 2. P. 342—349.
19. *Karavasteva M.* Kinetics and deposit morphology of gold cemented on magnesium, aluminum, zinc, iron and copper from ammonium thiosulfate—ammonia solutions. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 104. P. 119—122.
20. *Gamboa G.V., Noyola M.M., Valdivieso A.L.* The effect of cyanide and lead ions on the cementation rate, stoichiometry and morphology of silver in cementation from cyanide solutions with zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 76. P. 193—205.
21. *Hsu Y.J., Tran T.* Selective removal of gold from copper-gold cyanide liquors by cementation using zinc. *Miner. Eng.* 1996. Vol. 9. P. 1—13.

## ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОШКОВЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДОМ И КАРБИДОМ ТИТАНА. ОБЗОР

© 2020 г. А.П. Амосов, А.Р. Луц, А.Д. Рыбаков, Е.И. Латухин

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара

*Статья поступила в редакцию 18.11.19 г., доработана 10.12.19 г., подписана в печать 12.12.19 г.*

Рассмотрено применение как традиционных порошковых углеродных материалов (графита, сажи, древесного угля, шунгита), так и новых углеродных наноматериалов (наноалмазов, фуллерена, нанотрубок, графена) в качестве дисперсной армирующей фазы в алюмоматричных композитах (АМКМ), а также в качестве реагентов для синтеза армирующих частиц карбида титана (TiC) в АМКМ. Отмечено, что основным направлением развития АМКМ для существенного улучшения их механических свойств является переход от армирующих частиц микронного размера к наночастицам и что применение новых углеродных наноматериалов может сыграть в этом решающую роль. Необходимо, чтобы технологии получения таких АМКМ обеспечивали соответствующие параметры наночастиц, их равномерное распределение в матрице и сильную адгезионную межфазную связь с матрицей. Однако выполнение этих технологических требований является большой проблемой, так как наночастицы углерода и карбида титана не смачиваются алюминием при температурах менее 1000 °С и склонны к образованию агломератов из наночастиц вследствие межчастичных адгезионных сил, величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц. В работе представлен обзор достижений и нерешенных вопросов при использовании порошкообразных углеродных форм в различных твердо- и жидкофазных методах изготовления АМКМ с применением различных приемов для решения перечисленных технологических проблем. Показано, что при этом не исчерпаны возможности использования и традиционных углеродных материалов. Заметное внимание уделено применению метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) армирующих частиц карбида титана с использованием различных углеродных материалов для получения алюмоматричных композиционных материалов.

**Ключевые слова:** алюмоматричные композиты, дисперсное упрочнение, методы получения, порошки, нанопорошки, углеродные материалы, карбид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

**Амосов А.П.** – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

**Луц А.Р.** – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: alya\_luts@mail.ru.

**Рыбаков А.Д.** – аспирант кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: antonsamgtu@yandex.ru.

**Латухин Е.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

**Для цитирования:** Амосов А.П., Луц А.Р., Рыбаков А.Д., Латухин Е.И. Применение различных порошковых форм углерода для армирования алюмоматричных композиционных материалов углеродом и карбидом титана. Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 4. С. 44–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-44-64.

*Amosov A.P., Lutz A.R., Rybakov A.D., Latukhin E.I.*

### **Application of different powdered forms of carbon for reinforcement of aluminum matrix composite materials by carbon and titanium carbide. A review**

The paper considers the use of both traditional powdered carbon materials (graphite, soot, charcoal, shungite) and new carbon nanomaterials (nanodiamonds, fullerene, nanotubes, graphene) as a dispersed reinforcing phase in aluminum matrix composites (AMCs), and as reagents for the synthesis of titanium carbide (TiC) reinforcing particles in AMCs. It is observed that the key area of AMC development for significant improvement of their mechanical properties is the transition from micron-sized reinforcing particles to nanoparticles, and that the use of new carbon nanomaterials can play a decisive role in this. The technologies for producing such AMCs must provide the appropriate parameters of nanoparticles, their uniform distribution in the matrix and a strong adhesive interfacial bond with the matrix. However, it is highly difficult to meet these process requirements since carbon and titanium carbide nanoparticles are not wetted with aluminum at temperatures below 1000 °C and are prone to nanoparticle agglomeration

due to interparticle adhesive forces that increase dramatically with the decreasing particle size. The paper provides an overview of advancements and unresolved issues in the use of powdered carbon forms in various solid-phase and liquid-phase methods of AMC production using various techniques to address these process challenges. It is shown that there is still a potential for using traditional carbon materials as well. Considerable attention is paid to the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of titanium carbide reinforcing particles with various carbon materials used to obtain aluminum matrix composites.

**Keywords:** aluminum matrix composites, dispersion hardening, fabrication methods, powders, nanopowders, carbon materials, titanium carbide, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

**Amosov A.P.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

**Luts A.R.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU. E-mail: alya\_luts@mail.ru.

**Rybakov A.D.** – Postgraduate, Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU. E-mail: antonsamgtu@yandex.ru.

**Latukhin E.I.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of of metal science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU. E-mail: evgelat@yandex.ru.

**Citation:** Amosov A.P., Lutz A.R., Rybakov A.D., Latukhin E.I. Application of different powdered forms of carbon for reinforcement of aluminum matrix composite materials by carbon and titanium carbide. A review. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 4. P. 44–64 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-44-64.

## Введение

До начала 60-х годов прошлого века общепринятым считалось существование только трех аллотропных форм углерода: трехмерного алмаза, двумерного графита и аморфной структуры сажи, но за последние десятилетия произошло несколько фундаментальных открытий принципиально новых видов углеродных материалов с уникальными характеристиками [1]. В настоящий момент все многообразие углеродных форм можно условно разделить на три основные категории [1, 2]:

— традиционные углеродные материалы: природные (графит, антрацит, шунгит и др.) и искусственные (карбонизованные — пироуглерод, сажа, коксы, углеродные волокна и др.; графитированные — пирографит, графитированный кокс и др.);

— алмазные производные: природные (алмаз, лондсдейлит) и искусственные (искусственный алмаз, алмазные и алмазоподобные пленки);

— углеродные наноматериалы (фуллерены, нановолокна, нанотрубки, графен, ГЦК-углерод (FCC-carbon) и др.).

Многие формы углерода активно используются в металлургической, машиностроительной, ювелирной, медицинской и других отраслях промышленности. Одним из основных направлений является их применение для производства композиционных материалов (КМ). Давно и успешно углерод, главным образом в виде углеродных волокон, используется в качестве армирующего компонента в углерод-углеродных, гибридных и

металломатричных композитах [3–5]. Углеродные волокна и технологии с их использованием достаточно дороги, но они обеспечивают наиболее эффективное упрочнение композитов. В металломатричных антифрикционных, электроконтактных и виброизолирующих КМ используется недорогой порошковый графит с частицами микронных и даже миллиметровых размеров [6–8]. Однако углеродные волокна и композиты на их основе практически достигли предела своих рабочих характеристик, а крупные частицы порошкового графита, особенно при их большой объемной доле, ответственны за возникновение трещин и преждевременное разрушение КМ [9].

В связи с этим в настоящее время пристальное внимание уделяется применению углеродных наноматериалов в качестве новых армирующих элементов в композитах. Графен и углеродные нанотрубки (УНТ) значительно жестче и прочнее углеродных волокон и могут заменить последние при армировании различных матриц, образуя конструкционные и функциональные нанокомпозиты [9]. При этом необходимый уровень свойств КМ может быть достигнут при существенно меньшем объеме содержания углеродных наноматериалов, чем углеродных волокон и частиц микронных и, тем более, миллиметровых размеров, что очень важно для обеспечения приемлемых пластичности и вязкости композита. Значительную роль в улучшении трещиностойкости КМ может сыграть

также существенно бóльшая гибкость графена и УНТ по сравнению с жесткими углеродными волокнами [9].

В настоящей работе композиты с углеродными волокнами не рассматриваются, а представлены только металломатричные композиты на алюминиевой основе (АМКМ), дисперсно-упрочненные частицами порошкообразных форм углерода, к которым будем относить как традиционные порошковые формы (графит, сажу и др.), так и новые углеродные наноматериалы (графен, нанотрубки, нановолокна, фуллерены). Но углерод может присутствовать в дисперсно-упрочненных АМКМ не только в виде свободного элемента — фазы какой-то углеродной формы, но и в связанном виде в составе фазы химического соединения, чаще всего карбида: SiC, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, TiC, B<sub>4</sub>C и др. [5, 10].

Карбиды являются тугоплавкими высокопрочными и высокомодульными керамическими соединениями, и присутствие в матрице таких керамических частиц, не растворяющихся в ней, вызывает значительное улучшение механических свойств, в том числе в условиях повышенных (до 500 °С) температур при сохранении малого удельного веса, и других значимых свойств алюминия [3, 5]. Для синтеза карбидов используются углеродные материалы. Поэтому далее рассматриваются алюмоматричные композиционные материалы, дисперсно-упрочненные частицами как углеродных материалов, так и углеродсодержащих соединений — карбидов.

Необходимо отметить, что дисперсно-армированные КМ выгодно отличаются от волокнистых и слоистых композитов изотропией своих свойств, универсальностью и сравнительной простотой технологии, а также меньшей стоимостью, в связи с чем они получили широкое применение. Для производства металломатричных композитов в качестве матриц опробованы практически все промышленные металлы и сплавы, но наибольшее распространение получили алюминий и его сплавы [11–13].

Такое место АМКМ обусловлено их малым весом, высокими удельной прочностью, износо- и коррозионной стойкостью, электро- и теплопроводностью, малым коэффициентом термического расширения, достаточно широким температурным интервалом эксплуатации, а также хорошими технологическими свойствами. Наибольший объем их применения приходится на автомобильную и аэрокосмическую отрасли, где они, например,

используются для деталей двигателей и тормозов автомобилей [5, 13]. В частности, высокие износо- и задиростойкость делают перспективным и экономически целесообразным применение таких алюмокомпозитов в парах трения скольжения вместо более тяжелых антифрикционных материалов на основе чугуна или меди (а последние также значительно дороже) [10, 13].

Промышленное производство АМКМ, армированных дисперсными керамическими частицами, было начато по технологии изготовления отливок и слитков, в качестве матрицы в которых использовались промышленные алюминиевые сплавы, а в качестве армирующей фазы — керамические частицы SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 10–12 мкм в количестве до 25 об.% [14]. Но армирование АМКМ керамическими частицами размером от 0,5 до 50 мкм наряду с положительными эффектами приводит и к таким недостаткам, как низкая трещиностойкость, плохая механическая обрабатываемость, невысокие твердость и прочность при повышенных температурах [15]. Стремление улучшать механические свойства АМКМ, например при высоких температурах, путем увеличения объемного содержания армирующей фазы микронных размеров приводит к усугублению указанных недостатков. Преодолеть их можно за счет уменьшения размера армирующих керамических частиц до наноуровня (менее 0,1 мкм), т.е. за счет перехода от армирующих частиц микронного размера к наночастицам [15–17].

При уменьшении размера армирующих частиц до наноуровня (от 1 до 100 нм) начинают работать другие механизмы упрочнения, чем при армировании микроразмерными частицами, и, как показывают расчеты, а также экспериментальные исследования, значительное изменение свойств алюмоматричных композитов достигается при существенно меньшем содержании армирующей фазы, что очень важно для преодоления такого недостатка АМКМ, как малые пластичность и трещиностойкость при повышенной прочности [17, 18]. Поэтому в последнее время АМКМ с наноразмерными керамическими частицами армирующей фазы привлекают особое внимание [17, 19].

Отметим, что из карбидов (SiC, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, TiC, B<sub>4</sub>C) для армирования АМКМ наиболее широко применяется карбид кремния, и композитам Al—SiC посвящено большое число исследований [5, 12, 13, 19, 20]. Но самым перспективным считается карбид титана, поскольку он — единственный из

применяемых в настоящее время порошковых армирующих компонентов, который имеет кристаллическую решетку ГЦК, совпадающую с решеткой  $\alpha$ -Al и отличающуюся от нее размером всего на 6,93 % [21]. Имея наиболее высокие прочность, твердость, термодинамическую стабильность, частицы TiC могут придать композитам системы Al—TiC комплекс свойств, превосходящий все другие дисперсно-армированные системы на алюминиевой матрице [10].

Однако исследований по КМ Al—TiC, особенно нанокompозитам Al—TiC, значительно меньше, чем по КМ Al—SiC, что необходимо восполнять, чтобы определить наиболее эффективные методы изготовления композитов и нанокompозитов Al—TiC и рациональные области их применения [19]. (Возможно, относительно малое число работ по армированию алюминиевых сплавов частицами TiC (по сравнению с SiC) вызвано также образованием тройных соединений МАХ-фаз  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$  в системе Ti—C—Al с большим относительным содержанием Ti—C и их использованием для получения не дисперсно-упрочненных, а каркасных алюмокерамических композитов на основе каркаса МАХ-фазы [31].) Поэтому в настоящей работе основное внимание среди карбидов в качестве армирующего компонента в дисперсно-армированных АМКМ уделяется карбиду титана (TiC) и его синтезу с использованием углеродных материалов.

## Методы получения дисперсно-упрочненных АМКМ

При рассмотрении вопроса о применении дисперсных углеродных и углеродсодержащих керамических материалов для армирования очень важно учитывать способ получения алюмоматричных композитов, поскольку технологические особенности их производства во многом определяют как саму возможность ввода определенного вида наполнителя в матрицу, так и его количество. Не менее важными являются вопросы обеспечения достаточно сильной адгезионной межфазной связи между наполнителем и матрицей, а также равномерного распределения частиц армирующей фазы по объему композита.

Выполнение этих требований является большой технологической проблемой, особенно в случае наноразмерных частиц армирующей фазы. Углеродные и керамические материалы, в том числе и карбид титана, не смачиваются расплавом чи-

стого алюминия при температурах ниже 1000 °С, так как в этих условиях краевой угол смачивания у них больше 90°. Поэтому приходится принимать специальные меры для обеспечения смачивания, без которого невозможна сильная адгезионная связь между наполнителем и матрицей [3, 9, 10, 22—26].

Высокие температуры начала смачивания углеродных и керамических материалов алюминием связаны с большим поверхностным натяжением жидкого алюминия и наличием на его поверхности пленок оксида алюминия. Чтобы улучшить смачивание, повышают температуру и время контакта компонентов композита, применяют флюсы, армирующие частицы покрывают медью, никелем или кремнием, расплав алюминия легируют кремнием, медью, титаном, магнием, которые могут вступать в химические реакции, разрушая поверхностные оксидные пленки или препятствуя их образованию. При этом наноразмерные армирующие частицы не только плохо смачиваются материалом матрицы, но и склонны к образованию агломератов из наночастиц вследствие межчастичных адгезионных сил, величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц. Для равномерного распределения наночастиц необходимо преодолеть силы их адгезионного сцепления и разрушить агломераты, а также обеспечить смачиваемость наночастиц материалом матрицы. Только в этом случае возможна реализация больших потенциальных возможностей упрочнения АМКМ за счет армирования наночастицами углеродных и керамических материалов.

Для изготовления АМКМ применимы как твердофазные методы с исходным матричным алюминием в виде порошка, так и жидкофазные технологии с исходным матричным алюминием в виде расплава [9, 11, 27]. Все эти способы можно разделить на *ex situ*, когда армирующие частицы приготавливаются заранее (отдельно, вне матрицы) и потом вводятся в матрицу при изготовлении АМКМ, и *in situ*, когда армирующие частицы синтезируются за счет химических реакций непосредственно в матрице во время изготовления композита. К твердофазным относятся методы порошковой металлургии, механического легирования в высокоэнергетических размольных агрегатах, трения с перемешиванием поверхностных слоев и диффузионной сварки. Они позволяют получать относительно большие объемы упрочняющего компонента, избегать образования неже-



лательных хрупких соединений и добиваться равномерного распределения упрочняющих фаз, но применение этих методов в настоящее время ограничено высокой стоимостью, главным образом из-за сложности, длительности и энергоемкости процесса изготовления, а также малыми размерами и простыми формами получаемых заготовок.

Жидкофазные методы получения дисперсно-упрочненных АМКМ на сегодняшний день признаны экономически более эффективными для промышленного производства из-за возможности использования имеющегося недорогого оборудования литейного производства и получения литых заготовок и деталей больших размеров и сложной формы [5, 19, 27]. Кроме того, литые композиты по сравнению с «твердофазными» могут обладать более сильной адгезионной межфазной связью, что необходимо для обеспечения высоких механических свойств КМ [28, 29].

Самый распространенный и простой жидкофазный *ex situ* метод — механическое замешивание дисперсных частиц в жидкометаллическую ванну с помощью импеллера. Однако в случае его применения зачастую наблюдаются неоднородное распределение и формирование агломератов из вводимых частиц армирующей фазы (особенно при большом содержании армирующей фазы и малых размерах ее частиц), плохая смачиваемость частиц расплавом, захват газа и пористость отливок композита, а также химические реакции между упрочнителем и матрицей.

Для решения указанных проблем применяются различные более сложные подходы: двухстадийное замешивание с использованием твердожидкого (полутвердого) состояния матричного сплава, разбрызгивание струи расплава металла с диспергированием высокоскоростной струей холодного инертного газа с одновременным вводом армирующего порошка, спиннингование струи жидкой суспензии армирующих частиц в расплаве на вращающемся охлаждаемом медном колесе и др. [17, 19, 30].

К сожалению, применение такого простого и экономичного *ex situ* метода, как механическое замешивание, не приводит к успеху в случае необходимости введения наноразмерной армирующей фазы в расплав алюминия или его сплавов. Прямой ввод армирующих нанопорошков в сыпном виде путем их замешивания в расплав алюминия практически невозможен, так как они не тонут в расплаве, не усваиваются им, а остаются плавать

на поверхности расплава в виде пористого конгломерата окисленных металлизированных наночастиц. При этом плотность наночастиц не играет роли — она может быть больше плотности расплава, но не приводит к усвоению им наночастиц. Основные причины такого результата заключаются в очень большой удельной поверхности наночастиц, отсутствии их смачивания расплавом алюминия, нахождении их в виде достаточно прочных агломератов, а также в их окислении при низких температурах [15, 17].

В связи с этим для обеспечения ввода нанопорошков приходится использовать разнообразные нанопорошковые псевдолигатуры (прессованные в брикеты смеси нанопорошков с порошками-носителями: Cu, Al, Ti, Ni), а также применять физические воздействия на расплав: давлением, ультразвуком, центробежными силами, индукционным нагревом, пульсирующим магнитным полем и др. [15, 17, 19, 30, 31].

В случае методов *ex situ* поверхность вводимых порошков обычно загрязнена оксидами, влагой, адсорбированными газами, что ухудшает смачиваемость порошков и адгезию между частицами и матрицей. При использовании методов *in situ* синтезированные в матрице армирующие частицы имеют чистые незагрязненные поверхности, что важно для обеспечения прочной адгезии с матрицей. Они термодинамически стабильны и не вступают в химические реакции с матрицей, они могут иметь меньшие размеры и более равномерное распределение в матрице [28, 29]. В жидкофазных *in situ* методах получения АМКМ для проведения химических реакций образования армирующей фазы в расплаве матричного металла используются как газообразные, так и твердые реагенты, стоимость которых значительно ниже стоимости нанопорошков, которые представлены на рынке и могут использоваться в *ex situ* методах [32].

Из-за перечисленных достоинств методы *in situ* интенсивно развиваются, и в настоящее время разработаны такие их виды, как механическое легирование, реакционное горячее прессование, экзотермическое диспергирование, прямое окисление расплава, синтез с помощью флюса, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и др. [9, 11, 27, 30, 31].

При всех преимуществах АМКМ их применение ограничено высокой стоимостью армирующих материалов и технологий производства, особенно в случае наноразмерной армирующей фазы [5, 9,

15]. В связи с этим несомненный интерес для организации промышленного производства АМКМ представляет применение метода СВС, отличительными особенностями которого являются простота исполнения, малые габариты используемого оборудования, небольшие энергозатраты и низкая стоимость исходных реагентов [30, 31, 33–36]. Как известно, процесс СВС проводится в форме горения порошковых реагентов с образованием тугоплавких неорганических соединений, в том числе карбида титана (TiC) и материалов на их основе [37–39].

Целью данной работы являлся обзор результатов исследований возможности и эффективности применения различных форм углеродных материалов, а также карбида титана для дискретного армирования алюмоматричных композитов и нанокompозитов.

## Порошкообразные углеродные материалы для получения АМКМ

### Графит

В металлургической промышленности чаще всего используется искусственный графит — мягкий минерал темно-серого цвета с металлическим блеском, который получают путем карбонизации или графитации углеродного материала при термической обработке любого углеродсодержащего вещества [1]. Сам графит не отличается высокими прочностными свойствами, так как состоит из слабосвязанных слоев чешуйчатых кристаллов и легко расслаивается при трении, поэтому его часто вводят в состав композитов в качестве сухой смазки, позволяющей понизить коэффициент трения без нарушения сплошности материала [6, 7, 40]. Вместе с тем известно, что совместное равноканальное угловое прессование частиц порошка алюминия с 2 и 5 мас.%<sup>1</sup> измельченного графита в аморфном виде при температуре 400 °С позволяет получить более высокий предел текучести при сжатии (225 МПа при содержании 2 % С и 260 МПа при 5 % С) по сравнению с чистым алюминием (58 МПа) [41].

Гораздо более часто графит применяется в качестве реагента для получения *in situ* фазы карбида титана в составе композиционных материалов.

В твердофазных и жидкофазных методах, в том числе с использованием процесса СВС, синтез TiC осуществляется в результате протекания реакции графита с порошками титаносодержащих соединений  $Al_3Ti$  [42],  $TiO_2$  [43–46],  $K_2TiF_6$  [47–49] или чистого титана [50, 51]. Применение солей титана в качестве реагента и разбавление алюминием смеси графита с чистым титаном приводят к уменьшению размера синтезируемых частиц TiC до 1 мкм и менее (даже до 70 нм в случае проведения реакции  $Al_3Ti + C = 3Al + TiC$  при  $t = 1000$  °С в течение 1 мин после смешивания и компактирования, но при неоднородном распределении частиц TiC [42]).

В частности, в работе [50] изучался процесс получения композита Al—TiC при введении в расплав алюминия с температурой 900 °С прессованных таблеток смеси порошков Ti + C(графит) + 10÷50 % Al. Процесс СВС инициировался в этих таблетках при содержании 20–40 % Al и позволил получить литой КМ с областями локального упрочнения, в которых размер частиц TiC уменьшался от 1 до 0,2 мкм при увеличении содержания Al в таблетке от 20 до 40 %. Однако однородного распределения частиц TiC по всему объему алюминиевой матрицы достичь не удалось.

Детальное исследование механизма образования композита Al—TiC при протекании СВС в смеси порошков Al—Ti—C(графит) в расплаве алюминия показало, что для полного завершения реакции образования частиц TiC с размером порядка 1 мкм и их более равномерного распределения в матрице необходимо, чтобы температура расплава была не менее 900 °С, а размер частиц исходных порошков титана и графита был не очень большим [51]. На месте крупных исходных частиц при неполном превращении формируются агрегаты частиц исходных реагентов, конечных и промежуточных продуктов реакции, а при полном превращении — агломераты частиц TiC.

К недостаткам литых дискретно-армированных АМКМ, полученных методами *in situ* с использованием графита, кроме неравномерного распределения синтезированных армирующих частиц в матрице относится еще и остаточная пористость [52]. Для преодоления этих недостатков используются такие приемы, как ультразвуковая обработка расплава при синтезе композита или последующее пластическое деформирование при прокатке и ковке полученного слитка АМКМ [52, 53].

В последнее время ведутся активные исследования по получению графита в сочетании с дру-

<sup>1</sup> Здесь и далее содержания компонентов приводятся в мас.%, если не указано иное.

гими модификациями углерода в результате пиролиза растительного сырья с целью последующего синтеза карбида титана механохимическим синтезом [54]. Однако сведения об эксплуатационных свойствах таких карбидов пока не приводятся, и говорить об их применении в качестве армирующей фазы пока преждевременно.

### Технический углерод (сажа)

Технический углерод является дисперсной формой углерода, получаемого при высокотемпературном ( $t = 1200 \div 2000$  °С) термолитизе углеводородного сырья. Структура кристаллитов сажи отличается от графитовой тем, что параллельные слои в ней смещены относительно друг друга не регулярно, а хаотически. Сажевые частицы, в большинстве случаев размером 10–100 нм и, как правило, шарообразной формы, объединяются в структуры, которые представляют собой рыхлые цепные образования — агломераты размером 0,2–0,8 мкм [1].

Известно о промышленном производстве композитов на основе алюминия и его сплавов, упрочненных частицами карбида алюминия ( $Al_4C_3$ ), полученными с применением метода реакционного смешивания алюминиевого порошка с мелкоизмельченной сажой в течение 0,5–4,0 ч [2]. Последующий нагрев до 550 °С в течение 0,5 ч завершает процесс образования наночастиц  $Al_4C_3$  размером 30–50 нм, содержание которых может достигать 20–22 об.%. После этого композит подвергается горячей экструзии при  $t = 530$  °С. Кроме карбида в материале может находиться до 2 %  $Al_2O_3$ . Алюмоматричные композиты с армирующей фазой  $Al_4C_3$  имеют высокие механические свойства ( $\sigma_B = 450 \div 500$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 430 \div 470$  МПа,  $\delta = 4$  %), а по длительной (100 ч) прочности при повышенной температуре 500 °С ( $\sigma_{100}^{500} = 60$  МПа) превосходят все стандартные алюминиевые сплавы [3].

Но в исследовательских работах технический углерод чаще применяется для синтеза карбида титана. Изучение влияния структурных особенностей и способов производства различных форм технического углерода (сажи из масел, сажи газовой, сажи ацетиленовой, а также, для сравнения, графита) на условия горения и образование карбида титана по реакции  $Ti + C = TiC$  в реакторах СВС показало, что самый чистый по химическому составу карбид титана получается на основе сажи марки П-804-Т из масла, которая и была рекомендована для дальнейшего применения при получе-

нии  $TiC$  методом СВС [55]. При этом также было установлено, что чем больше удельная поверхность сажи, тем хуже она смешивается с порошком титана, что выражается в неоднородности и расслоении шихты. Однако надо учесть, что рекомендация сажи П-804-Т правомерна для условий реакторного синтеза  $TiC$  со сравнительно большим объемом (10–30 дм<sup>3</sup>), когда продукт горения находится достаточно длительно в горячем состоянии, что способствует полному протеканию реакции СВС.

Стадии формирования карбида титана в процессе СВС в условиях значительно меньших объемов прессованной порошковой смеси титана, углерода и алюминия подробно изучены в работах [56, 57], где со ссылкой на результаты теоретического исследования [58] отмечается, что очень высокая дисперсность неплавящихся частиц исходного технического углерода и их термодинамическая нестабильность приводят к резкому увеличению реакционной способности и, соответственно, активизации и более полному протеканию СВС-реакции в плавящемся реагенте. Режим горения реализуется при наличии не более 50 % алюминия в порошковой смеси  $Ti + C + xAl$ . В волне горения сначала образуется расплав интерметаллида  $TiAl_3$ , затем в нем растворяется углерод, что приводит к образованию и выпадению частиц  $TiC$  из расплава. В конечном итоге размер синтезированных частиц  $TiC$  тем меньше, чем больше содержание Al в исходной смеси. Так, при содержании 40 % Al размер частиц  $TiC$  в композите Al– $TiC$  не превышает 1 мкм [56, 57].

Технический углерод может также успешно применяться для *in situ* реализации СВС карбида титана в расплаве алюминия. В частности, известно о возможности его использования путем введения в расплав титансодержащих сплавов Al–4%Ti и Al–5%Ti [59] и в расплав алюминия в сочетании непосредственно с металлическим порошком титана ( $Ti + C$ ) [33] или титансодержащей солью ( $TiO_2 + C$ ) [60], причем в последнем случае размер синтезируемых частиц  $TiC$  может быть значительно меньше.

В работе [61] показан процесс синтеза композиционного материала Al–(10÷15)% $TiC$  при температурах расплава 900 и 1000 °С. Полученная карбидная фаза характеризуется размером 2–4 мкм при любом ее содержании, но авторы рекомендуют к использованию концентрацию 10 %, поскольку именно при таком количестве наблюдается двукратное увеличение предела прочности КМ с достаточным запасом характеристик пластичности.

В работе [34] при использовании технического углерода марки П-701 (чистота 99,7 %, исходный размер частиц не более 0,15 мкм) исследовалось влияние на дисперсность синтезируемой *in situ* в расплаве алюминия фазы TiC таких факторов, как дисперсность порошка титана в исходной СВС-смеси Ti + C, добавление флюса и порошка алюминия в исходную СВС-смесь, замена части металлического порошка Ti на галоидную титансодержащую соль Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. Было показано, что применение таких простых технологических приемов, как использование хлоридсодержащего флюса МХЗ (30–35 % NaCl, 52–57 % KCl, 10–13 % Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) в количестве 0,1 %, крупной (100–240 мкм), но пористой фракции порошка титана марки ТПП-7 и добавление порошка алюминия ПА-4 в количестве 5 %, позволяет на порядок уменьшить размер синтезируемых в расплаве алюминия частиц карбидной фазы с 2–4 до 0,17–0,35 мкм, т.е. достичь уровня ультрадисперсной армирующей фазы в литом композите Al–10%TiC. А замена металлического титана в составе СВС-смеси в количестве 20 % на галоидную соль Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> дает возможность синтезировать в расплаве наночастицы карбида титана размером менее 100 нм, т.е. достичь уровня нанодисперсной армирующей фазы в этом АМКМ (рис. 1) [34].

Формирование наноструктуры позволило повысить коррозионную стойкость алюмоматричного нанокompозита в 1,4–4,4 раза, предел прочности — более чем в 2,5 раза и твердость — более чем в 3 раза по сравнению с исходным алюминием, в то время как армирование микрометровыми (2–4 мкм) частицами карбида титана СВС-композита

Al–10%TiC повышает прочность всего лишь в 1,5–1,7 раза по сравнению с чистым алюминием [36]. При этом образцы с меньшим размером частиц показали почти в 3 раза большую ударную вязкость. Впоследствии неоднородность распределения частиц синтезированной армирующей фазы TiC удалось уменьшить за счет легирования алюминиевой матрицы такими элементами, как Cu и Mn, улучшающими смачиваемость TiC алюминием [62]. Как видно из рис. 2, полной однородности распределения смеси наноразмерных и ультрадисперсных частиц TiC достичь, к сожалению, не удалось и в этом случае. Однако твердость и прочность на растяжение композита оказались достаточно высокими (970 МПа и 213 МПа соответственно) при сохранении неплохой пластичности (6,6 %).

Агломераты частиц армирующей фазы TiC, синтезированной при использовании технического углерода, могут быть также разрушены в литом композите, а частицы будут более равномерно распределены при пластическом деформировании полученного слитка АМКМ прокаткой, особенно при различной скорости вращения валков [60].

В заключение следует особо отметить, что применение традиционного порошка технического углерода, стоимость которого существенно ниже стоимости новых наноразмерных углеродных форм, позволяет в определенных условиях *in situ* синтезировать наноразмерную карбидную фазу в матрице алюминия. Так, армирующая фаза Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> распределена достаточно однородно при сравнительно большом ее содержании (до 22 об.%) при получении твердофазным методом длительного реакционного смешивания с по-

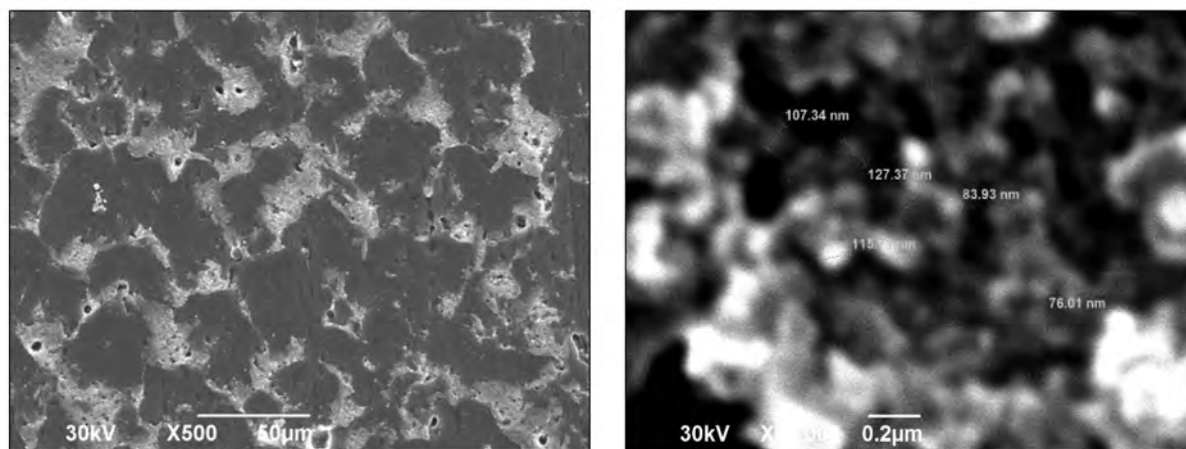


Рис. 1. Микроструктура композита Al–10% TiC, синтезированного с использованием 20 % галоидной соли вместо части металлического Ti, на основе технического углерода марки П-701

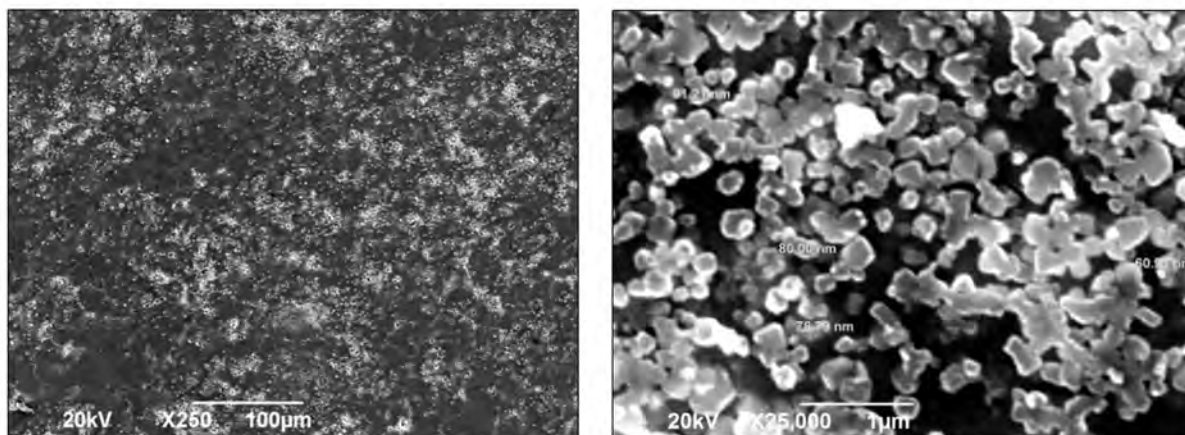


Рис. 2. Микроструктура композита (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC, синтезированного с использованием технического углерода марки П-701

рошком алюминия с последующей горячей экструзией. Но армирующая фаза TiC, даже при небольшом ее содержании (до 10 %), распределена неоднородно при получении жидкофазным методом в расплаве алюминия.

### Древесный уголь

Древесный уголь представляет собой образующийся при пиролизе древесины без доступа воздуха микропористый высокоуглеродистый продукт с большой суммарной поверхностью и высокой адсорбционной способностью. Использование данной формы углерода носит единичный характер, но, например в работе [63], сообщается об успешном использовании механически активированного древесного угля для синтеза фазы карбида титана методом СВС в составе композита Al—4,5%Cu—10%TiC, а в исследовании [64] — применение его же, но в составе сложнолегированного алюминиевого сплава 7079 в количестве 5, 7 и 9 %. Отмечаются хорошая смачиваемость синтезированной *in situ* карбидной фазы, равномерное распределение и достижение значений прочности в пределах 251—292 МПа.

### Шунгиты

Шунгиты представляют собой горные породы, минеральная матрица которых насыщена аморфным углеродом в количестве до 99 % в виде характерных глобул размером 10—30 нм [1]. Известно о получении композиционного материала на основе порошка алюминия марки ПА-4 и шунгитового порошка, который предварительно измельчали в атриторе в течение 5 мин при скорости вращения

импеллера 500 об/мин [65]. После размолва к шунгитовому углероду добавляли порошок алюминия и активатор NH<sub>4</sub>Cl в количестве 5 %. Последующее перемешивание реакционной шихты проводили в шаровой мельнице в течение 2 ч. Высокотемпературную обработку (отжиг) полученной смеси осуществляли при температурах 1073 и 1373 К в среде галогенидов алюминия. Отмечено, что с ростом температуры термобарической обработки наблюдалось увеличение микротвердости композитов, причем добавка 1,5 % шунгита позволила достичь значения 424 МПа, тогда как при введении 5 % — только 350 МПа. Но во всех случаях они превышают в 1,5—2,0 раза значения микротвердости материала без добавления шунгита [65].

### Искусственные алмазы

Искусственные алмазы являются аналогами природных и имеют те же химический состав, кристаллическую структуру, оптические и физические свойства [1]. Поскольку наиболее распространенные способы получения алмазов связаны с применением взрывчатых веществ, их часто называют «детонационными» наноалмазами. Обычно они характеризуются трехслойной структурой, включающей алмазное ядро размером 4—6 нм, переходную углеродную оболочку (промежуточный слой) толщиной 0,4—1,0 нм и поверхностный слой, в котором кроме атомов углерода находятся и другие гетероатомы (N, O, H) [66]. Детонационные наноалмазы имеют высокие показатели твердости и теплопроводности. Однако к их существенным недостаткам можно отнести вариabельность химического состава, структуры и свойств, определяемую

особенностями технологии синтеза и очистки у разных производителей [67].

Введение в состав алюминиевой матрицы детонационных наноалмазов способно существенно влиять на физические и механические характеристики композитов. В работе [68] алюминиевый нанопорошок и частицы наноалмазов первоначально перемешивались в барабанной мешалке на протяжении 24 ч, а затем подвергались формованию методом горячего прессования в среде аргона при температуре 600 °С и давлении 30 МПа. Содержание углеродной фазы в этой смеси составляло примерно 10 % от общего количества шихты. В результате был образован наноструктурный алюмоматричный композит, армированный карбидом  $Al_4C_3$ , со средним размером частиц 40 и 30 нм алюминиевой матрицы и карбида алюминия соответственно. Образование наночастиц  $Al_4C_3$  в металлической матрице, как считают авторы [68], приводит к увеличению модуля упругости и предела текучести, высокий уровень которых сохраняется и при повышенных температурах. В продолжение этой же работы исследователи вводили под воздействием ультразвука детонационные алмазы в алюминиевый расплав АК7, подвергнутый дегазации при  $t = 720$  °С. Для повышения смачиваемости частиц жидким расплавом их предварительно подвергали ударно-волновому уплотнению с формированием стержней, содержащих 10 % наноалмазной фазы, которые затем и вводили в расплав из расчета 0,2 %. Установлено, что даже такое небольшое количество армирующей фазы позволило улучшить все механические характеристики: пределы прочности на растяжение и сжатие, модуль упругости, пластичность и твердость.

Наноалмазные прекурсоры могут также применяться для формирования карбида титана. Например, в сочетании с порошками титана и алюминия в процессе механического легирования происходит *in situ* образование карбидной фазы со средним размером частиц около 22–23 нм [69]. Интересна возможность синтеза наноразмерного карбида титана в расплаве алюминия также *in situ* посредством проведения реакции между наноалмазами (размером 3–10 нм) и солями  $K_2TiF_6$ ,  $KAlF_4$ , которая позволяет получать композиты с микротвердостью более 100 НВ [70].

## Фуллерены

Фуллерены представляют собой химические соединения, молекулы которых состоят только

из углерода с четным числом атомов, начиная от 32, наиболее стабильными среди которых и, соответственно, наиболее применяемыми являются структуры  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [1]. Благодаря наноразмерной величине молекула фуллерена может быть преобразована в совокупность отдельных атомов, которые легко проникают в кристаллическую решетку алюминия и увеличивают ее параметры, повышая тем самым демпфирующие и прочностные свойства композита [71]. Также существует мнение, что по мере распространения атомов фуллерена метастабильные алюминиевые участки значительно увеличиваются в размерах, в результате чего образуются наномасштабные сетевые структуры состава  $Al/C_{60}$ , которые могут быть чрезвычайно устойчивыми вплоть до температур 500 °С и способствовать значительному повышению прочности КМ [72].

В работе [73] используется метод горячей экструзии для введения фуллеренов  $C_{60}$  в состав алюмокомпозитов. Отмечается, что в конечном сплаве происходит измельчение зерна алюминия со 118 до 60 нм. При этом такие характеристики, как твердость, предел текучести и предел прочности на разрыв, нанокомпозитов  $Al-2об.\%C_{60}$  возрастают на 27–160 % по сравнению с исходным образцом алюминия.

Более дешевой альтернативой дорогостоящему фуллерену может выступать фуллереновая сажа, образующаяся в ходе возгонки графита и представляющая собой смесь фуллеренов (60–70 %) и сажи электродугового синтеза (30–40 %). Так, в работе [74] указывается, что после горячей прокатки порошков алюминия с 2 об.% фуллереновой сажи удалось получить композит с твердостью  $\approx 222$  НВ, что приблизительно соответствует прочности около 740 МПа. Вместе с тем следует отметить, что примеров применения фуллеренов для синтеза карбида титана или введения его в жидкий расплав пока не найдено.

## Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой графеновую плоскость, свернутую в цилиндр или рулон, получают в ходе распыления графита в атмосфере гелия или его лазерного испарения [1]. Диаметр трубок обычно составляет 3–10 нм, стенки содержат от одного до нескольких отдельных слоев углерода, расстояние между стенками — в пределах 0,34 нм. Свойства УНТ, включая механические и термические, являются уникаль-



ными и превосходят аналогичные характеристики других материалов. На сегодняшний день доля работ по применению УНТ в качестве армирующей фазы для АКМ весьма значительна и составляет 24 %, уступая лишь исследованиям по получению тонких пленок состава Ni—УНТ (26 %) [75].

Типичными примерами применения УНТ в твердофазных способах получения композитов являются исследования [76, 77]. В работе [76] предлагается получать композиционный материал на основе порошка алюминия марки ПАД-6 и многослойных УНТ путем компактирования их смеси с применением электроискрового плазменного спекания в вакууме при температуре 600 °С и давлении 50 МПа. Показано, что наибольшее увеличение микротвердости (на 16 %) и предела прочности (на 30 %) происходит при концентрации УНТ 0,1 %.

Немного большее количество армирующей фазы рекомендуют авторы работы [77], в ходе которой порошки алюминия и многослойных УНТ совместно перемешивали в планетарной шаровой мельнице, компактировали, а затем полученную смесь подвергали горячей экструзии при температуре 500 °С с последующим отжигом в течение 3 ч для повышения пластических свойств. Выявлено, что введение 2 % УНТ позволяет повысить прочность на 21 % по сравнению с исходным алюминием. Однако авторы обращают внимание, что длительная механическая обработка порошковой смеси может сопровождаться значительным деформационным упрочнением порошка алюминия и негативно сказаться на конечных свойствах композита.

Положительный эффект от введения даже небольшого количества УНТ отмечается и при их использовании в матрицах из легированного алюминия. Так, например, в работах [78, 79] показана возможность получения композиционных материалов методом изостатического прессования с последующей горячей экструзией путем добавки многослойных УНТ в количестве до 2 % в состав порошковой смеси, соответствующей сплаву 2024 (Al4%Cu2%Mg). Полученные результаты показали, что при вводе 1 % УНТ они равномерно распределяются по объему сплава и именно при этом количестве армирующей фазы КМ обладает высокой демпфирующей способностью и максимальным приращением предела прочности и модуля Юнга — на 35,7 и 41,3 % соответственно. Особо следует отметить, что технологически вполне возможное

введение 2 % УНТ авторы не рекомендуют, поскольку это не приведет к высоким результатам из-за переплетения углеродных нанотрубок, возникающего, очевидно, из-за значительной площади их удельной поверхности и, соответственно, высокой поверхностной энергии [75].

Для уменьшения склонности УНТ к агломерации и улучшения адгезионной связи с матрицей при использовании твердофазных методов производства металлматричных композитов предлагаются самые разнообразные решения [80—82 и др.]. Так, например, рекомендуется покрывать частицы углерода никелем методом химического осаждения из раствора [83], получать УНТ в процессе химического осаждения из паровой фазы сразу на частицах алюминиевого порошка [84], обрабатывать поверхность нанотрубок кислотой, чтобы повысить их шероховатость и улучшить адгезионную связь с матрицей, производить механическое перемешивание порошков УНТ [75] и т.д.

Углеродные нанотрубки находят свое применение также и в жидкофазных методах получения алюмокомпозитов [85]. Например, в исследовании [86] показан процесс изготовления композита путем добавки 0,01—0,10 % многослойных УНТ (предварительно смешанных с порошком алюминия и активированных в планетарной шаровой мельнице) в расплав алюминия марки А5. Установлено, что введение УНТ повышает предел прочности на растяжение и предел текучести литого металла на 9 и 32 % соответственно, но отмечается, что наибольший упрочняющий эффект достигается при добавке самого малого количества УНТ (0,01 %). При содержании 0,05 и 0,1 % УНТ полученное упрочнение значительно ниже расчетного, что является следствием агломерации нанотрубок и их невысокой смачиваемости, в результате чего места нахождения агломератов УНТ становятся источниками трещин. Также следует отметить, что в процессе плавки при температуре 700—800 °С часть УНТ вследствие взаимодействия с алюминием преобразуется в  $Al_4C_3$ . Тот факт, что нанотрубки не полностью переходят в состав карбида, авторы [86] объясняют тем, что УНТ расположены в пучках и только верхний слой углеродного полотна смачивается и контактирует с расплавом в полной мере. Авторы еще одной работы [87] называют добавку 0,5 % УНТ оптимальным количеством для ввода в расплав алюминия под давлением, что позволяет увеличить прочность КМ на 8 % и относительное удлинение на 27 %.

Широкое применение находят УНТ для синтеза карбида титана. Так, в работе [88] показано, что использование многослойных нанотрубок повышает реакционную способность в системе Al—Ti—C, приводит к интенсификации процесса СВС карбида титана и образованию его частиц наноразмерной величины при содержании алюминия более 70 %. В то же время при такой концентрации алюминия использование технического углерода или графита в качестве источника углерода приводит к неполной реакции СВС карбида титана или даже невозможности инициирования горения в системе Al—Ti—C.

В работе [89] исследовано образование композита Al—5%Cu—(0,1±1,0)%TiC, получаемого растворением при  $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в сплаве Al—5%Cu нанопластины Al—TiC, предварительно синтезированной методом СВС при сжигании смеси порошков Al + Ti с углеродными нанотрубками в вакууме. Наряду с повышенной прочностью (540 МПа) нанокompозит Al—5%Cu—0,5%TiC показал уникальную пластичность  $\delta = 19\%$ , которая почти в 3 раза выше, чем у исходного матричного сплава Al—5%Cu с показателями 485 МПа и 6,6 % соответственно. В последующих работах этих авторов было уточнено оптимальное содержание TiC в таком литом нанокompозите (0,3 %), при котором обеспечивается наилучшее сочетание между прочностью и пластичностью, а также ползучестью при  $t = 180\div 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  [90, 91].

Следует обратить внимание, что большинство исследователей предпочитают использовать не однослойные, а многослойные УНТ. На эту тему представляет интерес исследование по сравнению эффективности армирования медной и бронзовой матриц обоими видами УНТ при получении композитов методом горячего прессования [92]. Авторы отмечают, что выбор разновидности УНТ должен быть обусловлен целью работы, поскольку оптимальное значение твердости получено в случае применения многослойных трубок (увеличение на 47 %), а лучшее значение электропроводности фиксируется при использовании однослойных (повышение на 20 %), притом что в обоих случаях оптимальной концентрацией углеродных нанотрубок является 0,1 %. Вполне обоснованно можно предположить, что эта же закономерность будет наблюдаться и при создании композиционных материалов на алюминиевой основе, и поэтому при выборе армирующего наполнителя следует рекомендовать к применению многослойные УНТ.

## Графен

Графен представляет собой двумерную структуру слоя толщиной в 1 атом, состоящую из правильных шестиугольников со стороной 0,142 нм с атомами углерода в вершинах [1]. Графен обладает уникальными физико-химическими свойствами: высокими электро- и теплопроводностью, упругостью, прочностью и хорошими электромеханическими характеристиками. Несмотря на недавнее открытие графена, этот материал, а также графеноподобные структуры уже активно исследуются [9].

Например, в работе [93] предлагается сначала получать графеновые нанопластины толщиной в несколько слоев углерода путем длительного размолла хлопьев графита толщиной 6—8 нм и удельной площадью поверхности 120—150 м<sup>2</sup>/г в планетарной мельнице, а затем смешивать их с порошком алюминия и подвергать горячей прокатке. Авторы отмечают исключительно равномерное распределение включений графена, что позволяет при его концентрации всего лишь 0,7 % получить прочность композита на растяжение около 440 МПа.

Подобные же графеновые нанопластины в другой работе [94] предлагается предварительно покрывать никелем, что позволяет улучшать равномерность распределения углеродных частиц по объему получаемого методом горячей экструзии композита. Для сравнения вводилось 0,5, 1,0, 1,5 и 2 % графеновых нанопластов, и во всех случаях достигнуто увеличение твердости, модуля упругости. Однако оптимальной была названа концентрация графена 1,5 %, поскольку именно при таком его количестве прочность КМ становится максимальной и увеличивается на 132 % относительно прочности исходного алюминия.

Для армирования алюминиевой матрицы частицами графена может быть применен и метод холодной вытяжки [95], причем в этом случае оптимальной концентрацией добавки является 0,4 %, что позволяет увеличить исходную прочность КМ на 52 %. Введение графеновых листов возможно также в состав легированной порошковой смеси, соответствующей сплаву Al6063 [96]. В ходе длительного перемешивания порошков в сочетании с инфльтрацией под давлением и горячим прессованием авторы рекомендуют вводить не более 0,3 % графена, что приводит к увеличению прочности начального материала на 22,5 % и достижению значения 276 МПа.

В ряде работ предлагается получать графено-

вую составляющую *in situ* в процессе химического взаимодействия компонентов. Так, в исследовании [97] сообщается, что при протекании реакции солевого расплава, содержащего оксид иттрия и карбид бора, с расплавленным алюминием в атмосфере воздуха возможно синтезировать гибридные металлические композиционные материалы Al—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—графен с равномерно распределенными по объему металла микрочастицами оксида алюминия в концентрации до 10 и 0,2 % пленок графена. Одновременное их присутствие позволяет получать КМ с теплопроводностью выше алюминиевой, а также улучшенные в 2 раза показатели твердости и прочности и в 2,5—4,0 раза коррозионной стойкости.

Авторами [98] сообщается о получении композиционного материала, содержащего уже 2 % графена в составе алюминиевой матрицы, путем осуществления синтеза между алюминием и источниками углерода типа WC, TiC, ZrC, Mo<sub>2</sub>C, SiC или B<sub>4</sub>C в среде галогенидов LiCl, NaCl, KCl, CsCl и CaCl<sub>2</sub>.

Свойства графена как армирующей фазы также отражены в работе [99], где отмечено, что механические свойства различных углеродных наноструктур практически аналогичны, но при этом частицы графена в связи с их 2D-структурой и значительной гибкостью гораздо более эффективно распределяются по объему матрицы, чем, например, УНТ. Данный факт дает основания прогнозировать в самом ближайшем будущем широкое применение графена и его производных в качестве армирующей фазы в составе металлматричных композиционных материалов [9].

### Сравнение и комбинирование углеродных форм

Существует ряд исследований, посвященных сравнению эффективности применения различных углеродных форм в качестве армирующих компонентов. В частности, в работе [100] автор показывает, что добавка по 0,25 % графена, фуллерена или смеси одно- и многослойных нанотрубок в ходе получения алюмоматричного композита методом горячей экструзии приводит к значительному повышению его механических характеристик, но вместе с тем отмечено, что максимальные значения свойств достигаются при применении фуллерена C<sub>60</sub>.

В работе [101] описан процесс получения нанокристаллического TiC из порошка титана и

различных форм углерода — активированного углерода, углеродных волокон и УНТ — методом механического легирования. Авторами установлено, что возможно применение всех рассматриваемых источников, а также то, что механическая активация любых углеродных компонентов способствует запуску механизма постепенной диффузии и, соответственно, формированию конечной фазы.

В другом исследовании [102] был применен метод СВС в режиме теплового взрыва с последующим горячим прессованием для формирования *in situ* фазы карбида титана (в количестве 10—50 %) в составе системы Cu—Ti—C. Смешанные в шаровой мельнице в течение 24 ч и спрессованные брикеты шихты Cu—Ti—C с содержанием медного порошка от 50 до 90 об. % нагревались со скоростью 30 °С/мин в атмосфере аргона и при иницировании реакции СВС нагружались давлением 40 МПа в течение 60 с, после чего охлаждались до комнатной температуры. В качестве источника углерода в реакции Ti + C = TiC использовались УНТ (размерами около 35 мкм в длину и 25 нм в диаметре), технический углерод (около 100 нм) и графит (38 мкм). Выявлено, что размер частиц TiC в композите Cu—TiC уменьшается при увеличении содержания меди. Частицы углерода с меньшими размерами (УНТ и технический углерод) активнее способствуют формированию частиц карбидной фазы меньшего размера с более равномерным распределением. С УНТ частицы TiC являются наноразмерными при содержании меди не менее 60 об.%, с техническим углеродом — при содержании Cu не менее 70 об.%. В случае графита наночастицы TiC не образуются в чистом виде, а только в смеси с субмикронными частицами TiC при любом содержании меди. При этом, как считают авторы, мельчайшие частицы углерода, собираясь вокруг TiC, препятствуют их дальнейшему росту.

В некоторых работах показан положительный эффект от совместного введения различных углеродных форм, причем в существенных количествах. Например, авторами [103] исследуется возможность армирования металлической матрицы алюминия посредством добавки смеси углеродных форм: фуллеренов (15 % C<sub>60</sub>, 5 % C<sub>70</sub>) и 80 % технической сажи в суммарном количестве 15,7 ат.%. Для синтеза были использованы методы механического легирования в течение 100 ч и спекания электроискровой плазмой. Авторы отмечают, что присутствие фуллеренов C<sub>60</sub> снижает образование

агломератов частиц и способствует формированию наноструктурного композита как после механического легирования, так и после спекания, при котором все формы углерода вступают в реакцию с алюминием, образуя его карбид  $Al_4C_3$ .

В исследовании [104] методом СВС с горячим прессованием получены композиционные материалы  $Al-30\text{об.}\%TiC$  с различным соотношением технического углерода и УНТ в качестве источника углерода в системе  $Ti-C-Al$ . Установлено, что с увеличением доли углеродных нанотрубок средние размеры частиц карбида титана уменьшаются, а прочность на сжатие повышается. Но наиболее равномерное распределение частиц  $TiC$  и оптимальное соотношение между прочностью и пластичностью композита достигаются при смешанном (1 : 1) источнике углерода. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [105], где показана возможность формирования значительного количества карбидной фазы (20, 25 и 30 об.%) из технического углерода и УНТ (в соотношениях 1 : 0, 1 : 1 и 0 : 1) комбинированным методом СВС с горячим прессованием, горячей экструзией и термообработкой по режиму  $T_6$ , но уже в композите с матрицей не из чистого алюминия, а из сплава  $Al-5,5\%Zn-2,5\%Mg-1,5\%Cu$ . Выявлено, что синтезируемая армирующая фаза состоит из смеси наноразмерных и микроразмерных частиц  $TiC$ , т.е. распределение частиц синтезируемого  $TiC$  по размеру является бимодальным. При этом доля наночастиц  $TiC$  возрастает при увеличении доли УНТ в шихте. Наиболее равномерное распределение частиц  $TiC$  и наилучшее сочетание механических свойств композита при сжатии достигаются при использовании смешанного источника углерода в соотношении 1 : 1.

## Заключение

По результатам проведенного обзора можно отметить, что весьма значительно число порошкообразных углеродных форм, пригодных к использованию в АМКМ в качестве дискретных армирующих компонентов как в свободном виде углеродных фаз, так в связанном виде в составе карбидных фаз, а эффективность их применения доказана многочисленными исследованиями. Существенная часть современных работ посвящена изучению новых углеродных наноразмерных форм (фуллерены, нанотрубки, нановолокна, графен), каждая из которых обладает собственными структурой, размерами, морфологией и физико-хими-

ческими свойствами, что открывает новые возможности для значительного улучшения механических характеристик АМКМ, в первую очередь одновременного упрочнения и повышения пластичности, за счет введения наноразмерных частиц в матрицу.

Детальный анализ показывает, что для эффективного использования механизма упрочнения наночастицами рекомендуются параметры структуры металлических КМ выдерживать в следующих пределах: диаметр частиц не должен превосходить 100 нм, расстояние между ними должно быть в интервале 10–300 нм, а объемная доля частиц должна составлять 1–15 % [106, 107].

Расчеты показывают, каким значительным может быть упрочнение АМКМ при армировании наночастицами и что это упрочнение тем больше, чем меньше размер армирующих наночастиц [17]. Однако надо иметь в виду, что такие результаты расчетов справедливы для идеально равномерного распределения армирующих частиц по объему матрицы при идеально сплошном контакте и сильной адгезионной связи частиц с матрицей. Поэтому для реализации больших потенциальных возможностей упрочнения АМКМ за счет армирования наночастицами необходимо, чтобы технологии получения таких материалов обеспечивали приведенные выше параметры структуры композитов, равномерное распределение наночастиц в матрице и сильную адгезионную межфазную связь. Выполнение этих требований является большой технологической проблемой, так как наночастицы углерода и карбида титана не смачиваются алюминием при температурах менее 1000 °С и склонны к образованию агломератов из наночастиц вследствие межчастичных адгезионных сил, величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Приведенный обзор показывает, что, несмотря на многочисленные исследования, перечисленные технологические проблемы изготовления АМКМ, дисперсно-упрочненных наночастицами различных углеродных форм, или карбида титана, синтезированного с использованием углеродных материалов, пока не решены в достаточной степени для организации промышленного производства таких материалов, особенно в случае применения жидкофазных методов изготовления. Поэтому среди АМКМ, упрочненных наночастицами, промышленное производство и применение пока нашли только изготовленные твердофазным методом длительного реакционного смешивания мел-

коизмельченной сажи с порошком алюминия и последующей горячей экструзией давно известные традиционные нанокompозиты Al—Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> с содержанием армирующих наночастиц Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> до 22 %, обладающие уникальными механическими свойствами вплоть до 500 °С.

Применение новых углеродных наноматериалов для армирования АМКМ различными твердофазными и жидкофазными способами позволяет эффективно (с повышением прочности и пластичности) ввести пока небольшое их количество (практически не более 1 об.%), что значительно меньше эффективного теоретического предела 15 об.%. При содержании в АМКМ более 1 об.% углеродные наноматериалы распределяются неравномерно в матрице, образуя агломераты, которые становятся источниками трещин при механической нагрузке на композит, что ухудшает его механические свойства. Необходима разработка подходов по увеличению доли углеродных наночастиц в АМКМ при обеспечении их равномерного распределения и эффективности влияния.

Следует отметить перспективность применения метода СВС для использования углеродных материалов в качестве реагентов при *in situ* синтезе армирующих частиц карбида титана в АМКМ. Известно, что термокапиллярный эффект может привести к пропитыванию керамической дисперсной среды расплавом металла, если температура частиц в необходимой степени превышает температуру расплава [108, 109].

Расчеты показывают, что при температуре частиц 1000 °С и ниже расплав алюминия будет пропитывать только крупные частицы, а для пропитки наночастиц требуются температуры порядка 1700 °С и выше. Температуры такого порядка как раз и возникают в процессе СВС карбида титана, причем при наличии большого градиента температуры. В результате процесс СВС может быть эффективно использован для синтеза композитов, содержащих наночастицы TiC, не смачиваемые при температуре расплава 800—1100 °С. Экспериментальным подтверждением этому выводу могут служить приведенные в настоящем обзоре результаты работ [104, 105], в которых показана возможность формирования значительного количества наноразмерной карбидной фазы (до 30 об.%) методом СВС с горячим прессованием (и горячей экструзией) в порошковой системе Ti—C—Al с различным соотношением технического углерода и УНТ в качестве источников углерода.

Следует также отметить успешное применение метода СВС для получения литого композита Al—10%TiC с формированием наноразмерной карбидной фазы TiC в расплаве алюминия при использовании исходного порошка технического углерода (сажи) промышленной марки с микронным размером частиц, стоимость которого существенно ниже, чем наноразмерных углеродных форм [34, 62]. Однако при этом, несмотря на получение наноструктурных СВС-композитов Al—10%TiC, остались не до конца решенными такие вопросы, как однородность распределения наночастиц TiC по объему матрицы, надежность инициирования и полнота протекания СВС-реакции в расплаве алюминия, а также конечная пористость полученных нанокompозитов. Решение этих проблем возможно найти за счет использования более реакционно-способных новых углеродных наноматериалов и других приведенных в настоящем обзоре приемов обеспечения смачивания и равномерного распределения армирующих частиц, а также уменьшения пористости АМКМ.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90032.*

*The reported study was funded by RFBR, project number 19-38-90032.*

## Литература/References

1. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2012.  
*Kolokoltsev S.N. Carbon-based materials. Properties, technologies, applications. Dolgoprudny: Izdatelsky dom «Intellekt», 2012 (In Russ.).*
2. Савченко Н.Ф., Гусева М.Б., Хвостов В.В., Бабаев В.Г. ГЦК-углерод — уникальная нанопфаза углерода. *Нанотехнологии: разработка, применение — XXI век.* 2010. Т. 2. No. 1. С. 69—79.  
*Savchenko N.F., Guseva M.B., Khvostov V.V., Babaev V.G. FCC-carbon — unique nanophase of carbon. Nanotekhnologii: razrabotka, primeneniye — XXI vek.* 2010. Vol. 4. No. 1. P. 69—79 (In Russ.).
3. Композиционные материалы: Справочник. Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наукова думка, 1985.  
*Composite materials: Reference book. Ed. D.M. Karpinos. Kiev: Naukova Dumka, 1985 (In Russ.).*
4. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. Новосибирск: НГТУ, 2002.  
*Bataev A.A., Bataev V.A. Composite materials: structure,*

- fabrication, application. Novosibirsk: NSTU, 2002 (In Russ.).
5. *Kainer K.U.* Metal matrix composites. Custom-made materials for automotive and aerospace engineering. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
  6. *Moustafa S.F., El-Badry S.A., Sanad A.M.* Friction and wear of copper—graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders. *Wear*. 2002. Vol. 253. No. 7-8. P. 699—710. DOI: 10.1016/S0043-1648(02)00038-8.
  7. *Ma X.C., He G.Q., He D.H., Chen C.S., Hu Z.F.* Sliding wear behavior of copper—graphite composite material for use in maglev transportation system. *Wear*. 2008. Vol. 265. No. 7-8. P. 1087—1092. DOI: 10.1016/j.wear.2008.02.015.
  8. *Wei J.N., Wang D.Y., Xie W.J., Luo J.L., Han F.S.* Effects of macroscopic graphite particulates on the damping behavior of Zn—Al eutectoid alloy. *Phys. Lett. A*. 2007. Vol. 366. No. 1-2. P. 134—136. DOI: 10.1016/j.physleta.2007.01.061.
  9. *Tjong S.C.* Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 74. P. 281—350. DOI: 10.1016/j.mser.2013.08.001.
  10. *Мухеев П.С., Чернышова Т.А.* Дискретно армированные композиционные материалы системы Al—TiC (обзор). *Заготовит. производства в машиностр.* 2008. No. 11. С.44—53.  
*Mikheev R.S., Chernyshova T.A.* Discretely reinforced composite materials of the Al—TiC system (review). *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroenii*. 2008. No. 11. P. 44—53 (In Russ.).
  11. *Sriviyasa P.D., Charoo M.S.* Role of fabrication route on the mechanical and tribological behavior of aluminum metal matrix composites — A review. *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5. P. 20054—20069.
  12. *Surappa M.K.* Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities. *Sadhana*. 2003. Vol. 28. No. 1-2. P. 319—334. DOI: 10.1007/BF02717141.
  13. *Adebisi A.A.* Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis. *Int. J. Autom. Mech. Eng.* 2011. Vol. 4. P. 471—480. DOI: 10.15282/ijame.4.2011.8.0038.
  14. Duralcan composites for gravity castings. USA, San Diego: Duralcan, 1992.
  15. *Borgonovo C., Apelian D.* Manufacture of aluminum nanocomposites: a critical review. *Mater. Sci. Forum*. 2011. Vol. 678. P. 1—22. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.678.1.
  16. *Tjong S.C.* Novel nanoparticle-reinforced metal matrix composites with enhanced mechanical properties. *Adv. Eng. Mater.* 2007. Vol. 9. No. 8. P. 639—652. DOI: 10.1002/adem.200700106.
  17. *Casati R., Vedani M.* Metal matrix composites reinforced by nano-particles: a review. *Metals*. 2014. No. 4. P. 65—83. DOI: 10.3390/met4010065.
  18. *Zhou D., Qiu F., Jiang Q.* The nano-sized TiC particle reinforced Al—Cu matrix composite with superior tensile ductility. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 622. P. 189—193. DOI: 10.1016/j.msea.2014.11.006.
  19. *Sahoo B.P., Das D.* Critical review on liquid state processing of aluminium based metal matrix nanocomposites. *Mater. Today: Proc.* 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.642.
  20. *An Q., Cong X., Shen P., Jiang Q.* Roles of alloying elements in wetting of SiC by Al. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 784. P. 1212—1220. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.138.
  21. *Курдюмов А.В., Пикун М.В., Чурсин В.М., Бибиков Е.Л.* Производство отливок из сплавов цветных металлов. 3-е изд. М.: МИСиС, 2011.  
*Kurdyumov A.V., Pikunov M.V., Chursin V.M., Bibikov E.L.* Production of castings from alloys of non-ferrous metals. Ed. 3. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
  22. *Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N.* Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 254. P. 99—111. PII S0921-5093(98)00759-X.
  23. *Oh S.I., Lim J.Y., Kim Y.C., Yoon J., Kim G.H., Lee J., Sung Y.M., Han J.H.* Fabrication of carbon nanofiber reinforced aluminum alloy nanocomposites. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 542. P. 111—117. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.07.029.
  24. *Rhee S.K.* Wetting of ceramics by wetting aluminum. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53. No. 7. P. 386—389. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12138.x.
  25. *Lin Q., Shen P., Yang L., Jin S., Jiang Q.* Wetting of TiC by molten Al at 1123—1323 K. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 1898—1911. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.055
  26. *Banerji A., Rohatgi P.K., Reif W.* Role of wettability in the preparation of metal—matrix composites (a review). *Metall.* 1984. Vol. 38. P. 656—661.
  27. *Rana R.S., Purohit R., Das S.* Review of recent studies in Al matrix composites. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2012. Vol. 3. No. 6. P. 1—16.
  28. *Kennedy A.R., Wyatt S.M.* Characterising particle-matrix interfacial bonding in particulate Al—TiC MMCs produced by different methods. *Composites A*. 2001. Vol. 32. No. 3-4. P. 555—559. DOI: 10.1016/S1359-835X(00)00052-X.
  29. *Pramod S.L., Bakshi S.R., Murty B.S.* Aluminum-based cast in situ composites: A review. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24(6). P. 2185—2207.



30. Амосов А.П., Кузина А.А. Армированные наночастицами алюмоматричные композиты. В кн.: *Перспективные материалы*. Т. 8. Под ред. Д.Л. Мерсона. Тольяти: Тол. гос. ун-т, 2019. С. 129—196.  
Amosov A.P., Kuzina A.A. Nanoparticle reinforced aluminum matrix composites. In: *Promising materials*. Vol. 8. (Ed. Merson D.L.). Tolyatti: Tol. State University, 2019. P. 129—196 (In Russ.).
31. Амосов А.П., Латухин Е.И., Луц А.Р., Титова Ю.В., Майдан Д.А. СВС алюминокерамических композитов. В кн.: *Технологическое горение*. Под общ. ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М.: ИПХФ РАН, ИСМАН, 2018. С. 287—315. DOI: 10.31857/S9785907036383000012.  
Amosov A. P., Latukhin E. I., Luts A. R., Titova Yu. V., Maidan D. A. SHS of aluminum-ceramic composites. In: *Technological combustion* (Eds. Aldoshin S.V., Alymov M.I.). Moscow: IPChPh RAS, ISMAN, 2018. P. 287—315 (In Russ.).
32. Nanomaterials and related products: Catalogue & price-list. URL: [http://www.plasmachem.com/download/PlasmaChem-General\\_Catalogue\\_Nanomaterials.pdf](http://www.plasmachem.com/download/PlasmaChem-General_Catalogue_Nanomaterials.pdf) (accessed: 14.11.2019).
33. Li P., Kandalova E.G., Nikitin V.I., Makarenko A.G., Luts A.R., Yanfei Zh. Preparation of Al—TiC composites by self-propagating high-temperature synthesis. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 49. No. 7. P. 699—703. DOI: 10.1016/S1359-6462(03)00402-0.
34. Луц А.Р., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Ермошкин А.А., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной фазы карбида титана из смесей порошков в расплаве алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 3. С. 28—35.  
Luts A.R., Amosov A.P., Ermoshkin A.A., Ermoshkin A.A., Nikitin K.V., Timoshkin I.Y. Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed titanium-carbide phase from powder mixtures in the aluminum melt. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 6. P. 606—612. DOI: 10.3103/S1067821214060169.
35. Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю. О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. No. 1. С. 68—74. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-68-74.  
Amosov A.P., Titova Y.V., Maidan D.A., Ermoshkin A.A., Timoshkin I.Y. Application of the nanopowder production of azide SHS technology for the reinforcement and modification of aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 222—228. DOI: 10.3103/S1067821215020030.
36. Амосов А.П., Луц А.Р., Латухин Е.И., Ермошкин А.А. Применение процессов СВС для получения *in situ* алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана: обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016. No. 1. С. 39—49. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-1-39-49.  
Amosov A.P., Luts A.R., Latukhina E.I., Ermoshkin A.A. Application of SHS processes for *in situ* preparation of alumomatrix composite materials discretely reinforced by nanodimensional titanium carbide particles (review). *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 2. P. 117—123. DOI: 10.3103/S1067821216020024.
37. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.  
Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).
38. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.  
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
39. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
40. Курганова Ю.А. Разработка и применение дисперсно упрочненных алюмоматричных композиционных материалов в машиностроении: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: ИМЕТ РАН, 2008.  
Kurganova Y.A. Development and applications of dispersion strengthened aluminum matrix composite materials in mechanical engineering: Abstract of diss. of Dr. Sci. (Tech.). Moscow: IMET RAS, 2008 (In Russ.).
41. Goussous S., Xu W., Wu X., Xia. Al—C nanocomposites consolidated by backpressure equal channel angular pressing. *Comp. Sci. Tech.* 2009. Vol.69. P. 1997—2001. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.05.004.
42. Samer N., Andrieux J., Gardiola B., Karnatak N., Martin O., Kurita H., Chaffron L., Gourdet S., Lay S., Dezellus O. Microstructure and mechanical properties of an Al—TiC metal matrix composite obtained by reactive synthe-

- sis. *Composites: Part A*. 2015. Vol. 72. P. 50—57. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.02.001.
43. Hajalilou A., Hashim M., Nahavandi M., Ismail I. Mechanochemical carboaluminothermic reduction of rutile to produce TiC—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite. *Adv. Powder Tech.* 2014. Vol. 25. P. 423—429. DOI: 10.1016/j.apt.2013.07.004.
  44. Mehrizi M.Z., Beygi R., Eisaabadi Gh. Synthesis of Al/TiC—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by mechanical alloying and subsequent heat treatment. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 8895—8899. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.144.
  45. Hu Q., Luo P., Yan Y. Microstructures, densification and mechanical properties of TiC—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al composite by field-activated combustion synthesis. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. A 486. P. 215—221. DOI: 10.1016/j.msea.2007.08.075.
  46. Son S.-G., Lee B.-H., Lee J.-M., Lee J.-C. Low-temperature synthesis of (TiC + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al alloy composites based on dopant-assisted combustion. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 649. P. 409—416. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.153.
  47. Jerome S. Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of *in situ* Al—TiC composites. *Trib. Int.* 2010. Vol. 43. P. 2029—2036. DOI: 10.1016/j.triboint.2010.05.007.
  48. Ranjit B., Yadav D., Suhas G. Effect of friction stir processing (FSP) on microstructure and properties of Al—TiC *in situ* composite. *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. A 528.13. P. 4732—4739.
  49. Kishore D.S.C., Rao K.P., Mahamani A. Investigation of cutting force, surface roughness and flank wear in turning of *in situ* Al6061—TiC metal matrix composite. *Proc. Mater. Sci.* 2014. Vol. 6. P. 1040—1050. DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.175.
  50. Song M.S. In situ fabrication of TiC particulates locally reinforced aluminum matrix composites by self-propagating reaction during casting. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. A 473. P. 166—171. DOI: 10.1016/j.msea.2007.03.086.
  51. Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H. Composites fabricated by a thermally activated reaction process in an Al melt using Al—Ti—C—CuO powder mixtures. Pt. I: Microstructural evolution and reaction mechanism. *Metal. Mater. Trans.* 2014. Vol. 45 A. P. 5667—5678. DOI: 10.1007/s11661-014-2476-x.
  52. Liu Zh., Han Q., Li J. Ultrasound assisted in situ technique for the synthesis of particulate reinforced aluminum matrix composites. *Composites. B: Eng.* 2011. Vol. 42. No. 7. P. 2080—2084. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.04.004.
  53. Rai R.N., Prasado Rao A.K., Dutta G.L., Chakraborty M. Forming behavior of Al—TiC *in situ* composites. *Mater. Sci. Forum.* 2013. Vol. 765. P. 418—422. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.765.418.
  54. Рева В.П., Ягофаров В.Ю., Филатенков А.Э., Гулевский Д.А., Курявый В.Г., Мансуров Ю.Н. Синтез карбида титана в результате механоактивации титана совместно с различными углеродными компонентами. *Новые огнеупоры*. 2017. No. 3. С. 134—138.
  55. Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Prokudina V.K. Применение углерода в СВС-процессах. *Техника машиностроения*. 2003. No. 1 (41). С. 59—65.
  56. Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Prokudina V.K. Application of carbon in SHS processes. *Tekhnika mashinostroeniya*. 2003. No. 1 (41). P. 59—65 (In Russ.).
  57. Song M.S., Huang B., Zhang M.X., Li J.G. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al—Ti—C elemental powders. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 584—589. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.09.009.
  58. Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В., Барановский А.В. Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2019. No. 3. С. 26—35. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-3-26-35.
  59. Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V., Baranovskiy A.V. Structure and phase composition of SHS products in powder mixtures of titanium, carbon and aluminum. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*. 2019. No. 3. P. 26—35 (In Russ.).
  60. Okolovich E.V., Merzhanov A.G., Khaikin B.I., Shkadinskii K.G. Распространение зоны горения в плавящихся конденсированных смесях. *Физика горения и взрыва*. 1977. Т. 13. No. 3. С. 326—335.
  61. Okolovich E.V., Merzhanov A.G., Khaikin B.I., Shkadinskii K.G. Propagation of the combustion zone in melting condensed mixtures. *Combustion, explosion and shock waves*. 1977. Vol. 13. No. 3. P. 264—272.
  62. Isil K. Production of TiC reinforced-aluminum composites with the addition of elemental carbon. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 3795—3800. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.06.032.
  63. Kim W.J., Hong S.I., Lee J.M., Kim S.H. Dispersion of TiC particles in an in situ aluminum matrix composite by shear plastic flow during high-ratio differential speed rolling. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 559. No. 1. P. 325—332. DOI: 10.1016/j.msea.2012.08.106.
  64. Li P., Kandalova E.G., Nikitin V.I. In situ synthesis of

- Al—TiC in aluminum melt. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 2545—2548. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.03.043.
62. Луц А.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Рыбаков А.Д., Новиков В.А., Шпилов С.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурных композиционных сплавов (Al—2%Mn)—10%TiC и (Al—5%Cu—2%Mn)—10%TiC при легировании порошковым марганцем. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2018. No. 3. С. 30—40. DOI: 10.17073/1997-308X-2018-3-30-40.
- Luts A.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Rybakov A.D., Novikov V.A., Shipilov S.I. Self-propagating high-temperature synthesis of (Al—2% Mn)—10% TiC and (Al—5% Cu—2% Mn)—10% TiC nanostructured composite alloys doped with manganese powder. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 4. P. 413—421. DOI: 10.3103/S1067821219040072.
63. Kumar A., Mahapatra M. M., Jha P.K. Fabrication and characterizations of mechanical properties of Al—4.5%Cu/10TiC composite by *in situ* method. *J. Miner. Mater. Character. Eng.* 2012. Vol. 11. P. 1075—1080. DOI: 10.4236/jmmce.2012.1111113.
64. Sujith S.V., Mahapatra M.M., Mulik R.S. An investigation into fabrication and characterization of direct reaction synthesized Al—7079—TiC *in situ* metal matrix composites. *Arch. Civil Mech. Eng.* 2019. Vol. 19. P. 63—78. DOI: 10.1016/j.acme.2018.09.002.
65. Витязь П.А., Сеньют В.Т., Хейфец М.Л., Соболев С.Ф., Колмаков А.Г. Технологические основы синтеза композиционных наноструктурированных материалов на основе алюминиевых сплавов. *Научное издание в машиностроении.* 2016. No. 8. С. 3—12.
- Vityaz P.A., Senyut V.T., Heifets M.L., Sobol S.F., Kolmakov A.G. Technological bases of synthesis of composite nanostructured materials based on aluminum alloys. *Nauchnoye izdaniye v mashinostroyeniye.* 2016. No. 8. P. 3—12 (In Russ.).
66. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, свойства и применение. *Успехи химии.* 2007. Т. 76. No. 4. С. 375—397.
- Dolmatov V.Yu. Detonation nanodiamonds: synthesis, properties and application. *Uspekhi khimii.* 2007. Vol. 76. No. 4. P. 375—397 (In Russ.).
67. Кулакова И.И., Корольков В.В., Яковлев Р.Ю., Карпукхин А.В., Лисичкин Г.В. Структура частиц химически модифицированного наноалмаза детонационно-го синтеза. В сб.: *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения.* Киев, 2009. No. 12. С. 299—305.
- Kulakova I.I., Korolkov V.V., Yakovlev R.Yu., Karpukhin A.V., Lisichkin G.V. Particle structure of chemically modified detonation synthesis nanodiamond. In: *Rock-breaking and metal-working tools-technique and technology of its manufacture and application.* Kiev, 2009. No. 12. P. 299—305 (In Russ.).
68. Sakovich G.V., Vorozhtsov S.A., Vorozhtsov A.B., Potekayev A.I., Kulkov S.N. Physical and mechanical properties of composites and light alloys reinforced with detonation nanodiamonds. *Russ. Phys. J.* 2016. Vol. 59. No. 3. P. 435—441. DOI: 10.1007/s11182-016-0791-y.
69. Popov V.A., Shelekhov E.V., Prosviryakov A.S., Presniakov M.Y., Senatulin B.R., Kotov A.D., Khomutov M.G. Particulate metal matrix composites development on the basis of *in situ* synthesis of TiC reinforcing nanoparticles during mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 707. P. 365—370. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.051.
70. Cao C, Ling H, Murali N, Li X. *In situ* molten salt reaction and incorporation of small (10 nm) TiC nanoparticles into Al. *Materialia.* 2019. Vol. 7. No. 100425. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100425.
71. Shin J., Choi K., Shiko S., Choi H., Bae D. Mechanical damping behavior of Al/C<sub>60</sub>-fullerene composites with supersaturated Al—C phases. *Composites. Pt. B.* 2015. Vol. 77. P. 194—198. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.03.006.
72. Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H. Self-assembled network structures in Al/C<sub>60</sub> composites. *Carbon.* 2010. Vol. 48. P. 3700—3707. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.06.013.
73. Asgharzadeh H., Faraghi H., Kim H.S. Fabrication of fullerene-reinforced aluminum matrix nanocomposites. *Acta Metallurgica Sinica (Eng. Lett.).* 2017. Vol. 30 (10). P. 973—982. DOI: 10.1007/s40195-017-0629-9.
74. Choi K., Seo J., Bae D., Choi H. Mechanical properties of aluminum-based nanocomposite reinforced with fullerenes. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2014. Vol. 24. P. s47—s52. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63287-8.
75. Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites: A review. *Int. Mater. Reviews.* 2010. Vol. 55 No. 1. P. 41—64. DOI: 10.1179/095066009X12572530170543.
76. Бунаков Н.А., Козлов Д.В., Голованов В.Н., Климов Е.С., Ефимов М.С. Композиционный материал на основе алюминия с добавлением многостенных углеродных нанотрубок: Получение, структура, свойства. *Изв. вузов. Поволж. регион.* 2016. No. 2(38). P. 134—146. DOI: 10.21685/2072-3040-2016-2-11.
- Bunakov N.A., Kozlov D.V., Golovanov V.N., Klimov E.S., Efimov M.S. Composite material based on aluminum with the addition of multi-walled carbon nanotubes: preparation, structure, properties. *Izvestiya vuzov. Povolzhsky region.* 2016. No. 2(38). P. 134—146 (In Russ.).

77. *Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed A., Abdel Gavard A., Borah P.* Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites. *Mater. Sci. Eng.* 2009. Vol. A508. P. 167–173. DOI: 10.1016/j.msea.2009.01.002.
78. *Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Li A.B.* Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites. *Mater. Sci. Eng.* 2007. Vol. A444. P. 138–145. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.057.
79. *Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Ma Y.X.* Damping characteristics of carbon nanotube reinforced aluminum composite. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 3229–3231. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.073.
80. *Jiang L., Fan G., Li Z., Kai X., Zhang D., Chen Z., Humphries S., Heness G., Yeung W.Y.* An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder. *Carbon.* 2011. Vol. 49. P. 1965–1971. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.01.021.
81. *Noguchi T., Magario A., Fukazawa S., Shimizu S., Beppu J., Seki M.* Carbon nanotube/aluminium composites with uniform dispersion. *Mater. Trans.* 2004. Vol. 45. No. 2. P. 602–604. DOI: 10.2320/matertrans.45.602.
82. *Mirzaee O., Alizad-Farzin Y.* A case study for fabrication of MWCNT–TiO<sub>2</sub> hybrid reinforced aluminium matrix nanocomposites. *Mech. Adv. Composite Structures.* 2014. Vol. 2. P. 107–111.
83. *Tu J.P., Yanga Y. Z., Wang L.Y., Mab X.C., Zhang X.B.* Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites. *Trib. Lett.* 2001. Vol. 10. No. 4. P. 225–227.
84. *Chen B., Umeda J., Kondoh K.* Study on aluminum matrix composites reinforced with singly dispersed carbon nanotubes. *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy.* 2017. Vol. 65. No. 3. P. 139–144. DOI: 10.2497/jjspm.65.139.
85. *Raju K. S. R., Raju V. R., Raju P. R. M., Rajesh S., Partha G.* Enhancement of the mechanical properties of an aluminum metal matrix nanocomposite by the hybridization technique. *J. Mater. Res. Technol.* 2016. Vol. 5(3). P. 241–249. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.11.005.
86. *Alekseev A.V., Dubov D.Yu., Predtechenskiy M.R.* Influence of carbon nanotubes on mechanical properties of cast aluminum, Grade A5. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. Vol. 9. No. 2. P. 270–278. DOI: 10.1134/S2075113318020028.
87. *Li Q., Rottmair C. A., Singer R.F.* CNT reinforced light metal composites produced by melt stirring and high pressure die casting. *Composit. Sci. Tech.* 2010. Vol. 70. P. 2242–2247. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.05.024.
88. *Jin S., Shen P., Zhou D., Jiang Q.* Self-propagating high-temperature synthesis of nano-TiCx particles with different shapes by using carbon nano-tube as C source. *Nanoscale Res. Lett.* 2011. Vol. 6:515. DOI: 10.1186/1556-276X-6-515.
89. *Zhou D., Qiu F., Jiang Q.* The nano-sized TiC particle reinforced Al–Cu matrix composite with superior tensile ductility. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 622. P. 189–193. DOI: 10.1016/j.msea.2014.11.006.
90. *Tian W.-S., Zhou D.-S., Qiu F., Jiang Q.-C.* Superior tensile properties of in situ nano-sized TiCp/Al–Cu composites fabricated by reaction in melt method. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 658. P. 409–414. DOI: 10.1016/j.msea.2016.02.015.
91. *Tian W.-S., Zhao Q.-L., Zhang Q.-Q., Qiu F., Jiang Q.-C.* Superior creep resistance of 0.3 wt.% nano-sized TiCp/Al–Cu composite. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 700. P. 42–48. DOI: 10.1016/j.msea.2017.05.101.
92. *Uddin S. M., Mahmud T., Wolf C., Glanz C., Kolaric I. Volkmer C., Höller H., Wienecke U., Roth S., Fecht H.-J.* Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites. *Composit. Sci. Tech.* 2010. Vol. 70. P. 2253–2257. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.07.012.
93. *Shin S.E., Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H.* Strengthening behavior of few-layered graphene/aluminum composites. *Carbon.* 2015. Vol. 82. P. 143–151. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.044.
94. *Guan R., Wang Y., Zheng S., Su N., Ji Z., Liu Z., An Y., Chen B.* Fabrication of aluminum matrix composites reinforced with Ni-coated graphene nanosheets. *Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. A 754. P. 437–446. DOI: 10.1016/j.msea.2019.03.068.
95. *Li J., Zhang X., Geng L.* Improving graphene distribution and mechanical properties of GNP/Al composites by cold drawing. *Mater. Design.* 2018. Vol. 144. P. 159–168. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.02.024.
96. *Yu Z., Yang W., Zhou C., Zhang N., Chao Z., Liu H., Cao Y., Sun Y., Shao P., Wu G.* Effect of ball milling time on graphene nanosheets reinforced Al6063 composite fabricated by pressure infiltration method. *Carbon.* 2019. Vol. 141. P. 25–39. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.09.041.
97. *Елишина Л.А., Мурадымов Р.В., Квашиничев А.Г., Вичужанин Д.И., Молчанова Н.Г., Панкратов А.А.* Синтез новых металломатричных композитных материалов Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–графен. *Расплавы.* 2017. No. 3. С. 185–200.
98. *Elshina L.A., Muradymov R.V., Kvashnichev A.G., Vichuzhanin D.I., Molchanova N.G., Pankratov A.A.* Synthesis of new metal matrix composite materials Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–graphene. *Rasplavy.* 2017. No. 3. P. 185–200 (In Russ.).
99. *Yolshina L.A., Muradymov R.V., Korsun I.V., Yakovlev G.A., Smirnov S.V.* Novel aluminum-graphene and aluminum-graphite metallic composite materials: Synthesis and properties. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 663. P. 449–459. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.084.

99. Ahmad I., Yazdani B., Zhu Y. Recent advances on carbon nanotubes and graphene reinforced ceramics nanocomposites. *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. P. 90–114. DOI: 10.3390/nano5010090.
100. Turan M.E. Investigation of mechanical properties of carbonaceous (MWCNT, GNPs and C60) reinforced hot-extruded aluminum matrix composites. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 788. P. 352–360. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.02.253.
101. Jia H., Zhang Z., Qi Z., Liu G., Bian X. Formation of nanocrystalline TiC from titanium and different carbon source by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 472. P. 97–103. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.070.
102. Zhang D., Guli H., Luo J., Wu Ch., Wang J. Effect of Cu–Ti–C reaction composition on reinforcing particles size of TiC<sub>x</sub>/Cu composites. *J. Wuhan Univ. Tech.-Mater. Sci. Ed.* 2018. Vol. 33. No.1. P. 43–48. DOI: 10.1007/s11595-018-1783-2.
103. Robles-Hernández F.C., Calderon H.A. Nanostructured metal composites reinforced with fullerenes. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2010. Vol. 62. No. 2. P. 63–68. DOI: 10.1007/s11837-010-0034-6.
104. Qiu F., Tong H.-T., Gao Y.-Y., Zou Q., Dong B.-X., Li Q., Chu J.-G., Chang F., Shu S.-L., Jiang Q.-C. Microstructures and compressive properties of Al matrix composites reinforced with bimodal hybrid *in situ* nano-/micro-sized TiC particles. *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 8: 1284. DOI: 10.3390/ma11081284.
105. Gao Y.-Y., Qiu F., Liu T.-S., Chu J.-G., Zhao Q.-L., Jiang Q.-C. Effects of carbon source on TiC particles distribution, tensile and abrasive wear properties of *in situ* TiC/Al–Cu nanocomposites prepared in the Al–Ti–C system. *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8. No. 8: 610. DOI: 10.3390/nano8080610.
106. Принципы упрочнения в композиционных материалах. В кн.: *Современные композиционные материалы*. Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Мир, 1970. С. 13–40.  
Krock R.H., Broutman L.J. (Eds.) Principles of composites and composite reinforcement. In: *Modern composite materials*. Massachusetts: Addison-Wesley Publ. Co., 1967.
107. Кем А.Ю. Технологические основы производства порошковых и композиционных наноструктурных материалов и изделий: Уч. пос. Ростов-на-Дону: Изд. центр ДГТУ, 2008.  
Kem A.Yu. Technological bases of production of powder and composite nanostructured materials and products: Textbook. Rostov-na-Donu: Izdatelsky tsentr DGTU, 2008 (In Russ.).
108. Рязанов С.А. Метастабильные состояния гетерогенных систем. *Вестник СамГТУ. Сер. Техн. науки*. 2006. No. 40. С. 120–128.  
Ryazanov S.A. Metastable states of heterogeneous systems. *Vestnik SamGTU. Ser. Tekhnicheskie nauki*. 2006. No. 40. P. 120–128 (In Russ.).
109. Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В., Рязанов С.А., Ермошкин А.А. Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами. *Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами. Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами. Научно-технические основы применения процессов СВС для создания литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами.* 2013. No. 8. С. 3–10.  
Amosov A.P., Nikitin V.I., Nikitin K.V., Ryazanov S.A., Ermoshkin A.A. Scientific and technical bases of application of SHS processes for creation of cast aluminomatrix composite alloys discretely reinforced with nanoscale ceramic particles. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*. 2013. No. 8. P. 3–10 (In Russ.).

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АДДИТИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ МЕТОДОМ И ХОЛОДНЫМ ПЕРЕНОСОМ МЕТАЛЛА

© 2020 г. **А.А. Елисеев, В.Р. Утяганова, А.В. Воронцов,  
В.В. Иванов, В.Е. Рубцов, Е.А. Колубаев**

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск  
ЗАО «Чебоксарское предприятие «Сеспель», г. Чебоксары

*Статья поступила в редакцию 25.11.19 г., доработана 30.03.20 г., подписана в печать 21.04.20 г.*

В настоящий момент наиболее перспективными направлениями развития техники являются прототипирование и производство изделий с применением аддитивных технологий. В противовес более точным порошковым методам особый интерес вызывают более быстрые проволочные технологии, которые позволяют производить изделия без пор. В настоящей работе проводится сравнительный анализ влияния двух проволочных технологий — электронно-лучевого аддитивного производства и холодного переноса металла — на структуру и механические свойства алюминиевого сплава АМг5. При оптимальных параметрах печати мощности электронного луча и дуги были близкими по величине, но за счет импульсного характера дуги процесс холодного переноса металла более экономичен. Кроме того, дуговой метод осуществляется в атмосфере аргона, что ускоряет охлаждение наносимого слоя. В целом из-за меньшего тепловложения и ускоренного охлаждения зеренная структура материала измельчается, что приводит к повышению прочности и микротвердости. Из-за постоянного удаления от подложки и увеличения массы изделия тепловые условия нанесения последующего слоя меняются, что контролируется снижением мощности пучка/дуги, однако каждый слой имеет свою тепловую историю, что влияет на структуру и свойства материала. В частности, чем больше тепла воспринимает слой от предыдущих слоев, тем он менее прочный. При пересечении некоторой высоты (около 30 мм) охлаждение интенсифицируется за счет большой массы изделия, и прочность снова увеличивается. Это наиболее характерно для процесса холодного переноса металла. Однако данные колебания довольно небольшие, механические свойства по высоте обладают высокой стабильностью в обеих технологиях. Также в процессе холодного переноса металла обнаружено меньшее выгорание легирующего магния. В целом на данный момент метод холодного переноса металла более экономичен и позволяет получать более качественные изделия.

**Ключевые слова:** электронно-лучевая аддитивная технология, холодный перенос металла, алюминиевый сплав, структура, прочность.

**Елисеев А.А.** — канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории контроля качества материалов и конструкций (ККМиК) ИФПМ СО РАН (634055, г. Томск, пр-т Академический, 2/4).  
E-mail: alan@ispms.ru.

**Утяганова В.Р.** — аспирант, мл. науч. сотрудник лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях (ЛМАТ) ИФПМ СО РАН. E-mail: veronika\_ru@ispms.ru.

**Воронцов А.В.** — аспирант, мл. науч. сотрудник лаборатории ЛМАТ ИФПМ СО РАН. E-mail: vav@ispms.ru.

**Иванов В.В.** — инженер ЗАО «Чебоксарское предприятие «Сеспель» (428032, г. Чебоксары, ул. Ленинградская, 36). E-mail: ivva@sespel.com.

**Рубцов В.Е.** — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, зав. лабораторией ККМиК ИФПМ СО РАН.  
E-mail: rvy@ispms.ru.

**Колубаев Е.А.** — докт. техн. наук, директор ИФПМ СО РАН. E-mail: eak@ispms.ru.

**Для цитирования:** Елисеев А.А., Утяганова В.Р., Воронцов А.В., Иванов В.В., Рубцов В.Е., Колубаев Е.А. Сравнительный анализ структуры и механических свойств аддитивных изделий, полученных электронно-лучевым методом и холодным переносом металла. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 4. С. 65–73.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-65-73.



*Eliseev A.A., Utyaganova V.R., Vorontsov A.V., Ivanov V.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A.*

### **Comparative analysis of structure and mechanical properties of parts produced by electron-beam additive manufacturing and cold metal transfer**

Currently, the most prospective industry development areas are prototyping and additive manufacturing. In contrast to more precise powder technologies, faster wire technologies providing non-porous products are of great interest. This paper contains a comparative analysis of the effect of two wire technologies – electron-beam additive manufacturing and cold metal transfer – on the structure and mechanical properties of Aluminum Alloy 5056. Electron beam power is close to arc power at optimal printing parameters, but cold metal transfer is cheaper due to the impulse nature of the arc. In addition, the arc method is implemented in an argon atmosphere, and this accelerates the applied layer cooling. In general, the grain structure of the material is refined due to the lower heat transfer and accelerated cooling. This results in increased strength and microhardness. The constant heat removal from the substrate and the increase in the product weight change thermal conditions of the following layer. This is controlled by beam/arc powder reduction, but each layer has its own thermal history affecting the structure and properties. In particular, the more heat is transferred to the layer from the previous layers, the less strong it is. When a certain height (about 30 mm) is passed, cooling is intensified by the large mass of the product and the strength is increased again. This is most characteristic for cold metal transfer. However, these fluctuations are rather small. Mechanical properties along the growth direction are highly stable in both technologies. Cold metal transfer also shows less alloying magnesium burn-off. In general, currently the cold metal transfer technology is more cost effective and provides better quality products.

**Keywords:** electron-beam additive manufacturing, cold metal transfer, aluminum alloy, structure, strength.

**Eliseev A.A.** – Cand. Sci. (Eng.), Junior researcher, Laboratory of the quality control in materials and structures (QCM&S), Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4).  
E-mail: alan@ispms.ru.

**Utyaganova V.R.** – Postgraduate, Junior researcher, Laboratory of the local metallurgy in additive technologies (LMAT), ISPMS SB RAS. E-mail: veronika\_ru@ispms.ru.

**Vorontsov A.V.** – Postgraduate, Junior researcher, Laboratory of LMAT, ISPMS SB RAS.  
E-mail: vav@ispms.ru.

**Ivanov V.V.** – Engineer, CJSC «Cheboksary enterprise «Sespel» (428032, Russia, Cheboksary, Leningradskaya str., 36).  
E-mail: ivva@sepsel.com.

**Rubtsov V.E.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher, Head of the Laboratory of QCM&S, ISPMS SB RAS.  
E-mail: rvy@ispms.ru.

**Kolubaev E.A.** – Dr. Sci. (Eng.), Director of ISPMS SB RAS. E-mail: eak@ispms.ru.

**Citation:** *Eliseev A.A., Utyaganova V.R., Vorontsov A.V., Ivanov V.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A.* Comparative analysis of structure and mechanical properties of parts produced by electron-beam additive manufacturing and cold metal transfer. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 4. P. 65–73 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-65-73.

## **Введение**

В современном мире большое внимание уделяется аддитивному производству изделий из металлических сплавов. Наиболее распространенные технологии аддитивного производства – лазерные, дуговые и электронно-лучевые [1–9]. Соответственно, для плавления материала при изготовлении изделий применяются разные источники тепла, что приводит к различным технологическим решениям и макро- и микроструктурам изделий [10–14]. К тому же разные сплавы требуют разных технологических параметров той или иной технологии производства.

Сплавы на основе алюминия, например марки AA2024 [15], широко применяются во многих отраслях промышленности, таких как автомо-

бильная, судостроительная, авиакосмическая и др. При аддитивном производстве алюминиевых сплавов возникают проблемы, связанные с пористостью [16], трещинами [17], выгоранием магния, окислительными процессами. Вследствие дефектной структуры уменьшается прочность сплава, а после теплового воздействия в процессе печати происходит разупрочнение материала изделия. Это играет большую роль в дальнейшем развитии аддитивного производства. В настоящее время все напечатанные изделия нуждаются в последующих механической и термической обработках [18].

Преимущества и недостатки имеются в каждой применяемой технологии. При использовании электронно-лучевого метода процесс протекает в

вакууме, что препятствует образованию оксидов на поверхности затвердевшей ванны расплава [19, 20], однако в условиях вакуума происходит наиболее интенсивное испарение Mg [3]. В процессах дуговой аддитивной технологии, напротив, существует проблема образования оксидов и наличие повышенной пористости, но сам процесс более продуктивный и экономичный [15, 21].

В настоящей работе исследуется деформационно-упрочняемый сплав системы Al—Mg. Данный класс материалов практически не рассматривался в контексте упоминаемых технологий. Его выбор обусловлен тем, что сплавы системы Al—Mg не термоупрочняемые, что, возможно, не приведет к разупрочнению аддитивных изделий, как это часто происходит в сплавах серий 2XXX и 7XXX.

Таким образом, целью данного исследования являлся сравнительный анализ структуры и механических свойств аддитивных изделий, полученных электронно-лучевым методом и холодным переносом металла.

## Методика исследований

В качестве материала для аддитивного производства использовалась проволока алюминиевого сплава 5356 диаметром 1,2 мм. Данный сплав относится к классу деформируемых, термически не упрочняемых. Изделия выращивались с использованием двух различных технологий: электронно-лучевого аддитивного производства (electron beam additive manufacturing — EBAM) и холодного переноса металла (cold metal transfer — CMT).

Электронно-лучевой метод заключается в послойном выращивании изделия путем плавления электронным пучком непрерывно подающейся проволоки и переноса расплавленного металла на нижележащий слой в вакууме. Электронный луч работает непрерывно с частотой развертки 1000 Гц

в форме круга диаметром 2,4 мм. Максимальный ток пучка на первом слое по мере выращивания изделия постепенно снижается.

Холодный перенос металла осуществляется путем расплавления проволоки электрической дугой и нанесения на предыдущий слой в среде аргона. Электрическая дуга действует в импульсном режиме с частотой 3 Гц. В качестве подложки в обоих случаях использовался листовой прокат алюминиевого сплава 5056 толщиной 5 мм. Для исследования влияния тепловой истории на структуру и свойства полученных изделий готовились образцы различных размеров. Их габариты, а также технологические параметры процесса приведены в табл. 1.

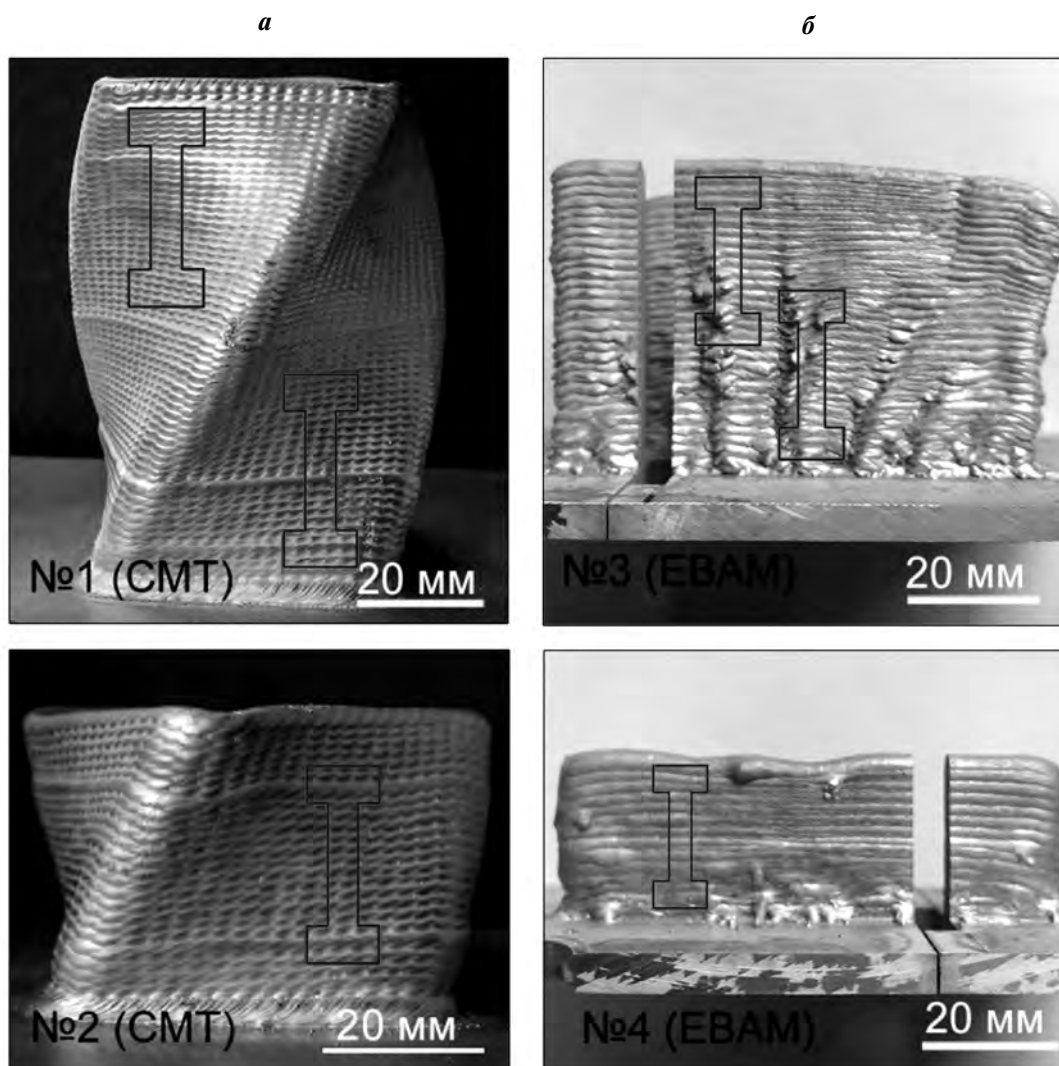
Образцы для исследований вырезали на электроискровом станке в сечении, перпендикулярном направлению нанесения слоев. Для выявления структуры материала готовили полированные шлифы. Травление шлифов проводили в реактиве Бэркера электролитическим способом. Металлографические исследования выполняли с использованием светового микроскопа Альтами МЕТ-1С. Фазовую структуру исследовали методами растровой электронной микроскопии при помощи микроскопа Semtrac SM3000. Микротвердость измеряли на микротвердомере Duramin 5 при нагрузке 50 г с шагом 0,5 мм.

Для исследования механических свойств проводили испытания на статическое растяжение при помощи универсальной машины УТС 110М-100. Для этого образцы вырезали поперек слоев. Чтобы выявить влияние тепловой истории на материал при печати, образцы для испытаний вырезали на разных уровнях по их высоте (рис. 1).

Поскольку в материале не было обнаружено пор, что характерно для аддитивных порошковых технологий, усталостные испытания не проводили. Так как в процессе плавления металла дуговым и электронно-лучевым способами может происхо-

Таблица 1  
Технологические параметры аддитивного производства

№ обр.	Процесс	Ток дуги/пучка, А	Напряжение, В	Скорость печати, мм/мин	Высота образца, мм
1	СМТ	42–89	20	400	90
2	СМТ	42–89	20	400	40
3	ЕВАМ	0,024–0,040	30000	440	49
4	ЕВАМ	0,027–0,040	30000	440	25



**Рис. 1.** Внешний вид аддитивных изделий, полученных холодным переносом металла (*а* – обр. 1 и 2) и по электронно-лучевой технологии (*б* – обр. 3 и 4)

На снимках выделены схемы для вырезки образцов для испытаний

дить испарение легирующих элементов, был проведен рентгенофлуоресцентный анализ исходной проволоки и полученных образцов при помощи спектрометра Niton XL3t GOLDD+.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены металлографические изображения внешнего вида образцов аддитивного производства в поперечном сечении. При использовании обеих технологий макропоры наблюдаются только на первых слоях, а микропоры в основной массе образцов практически отсутствуют. На изображении отчетливо выделяются границы отдельных слоев. В случае технологии

холодного переноса металла границы отдельных слоев более контрастны. Результаты измерений толщины слоя (мм) представлены ниже:

обр. 1.....	1,7±0,1
обр. 2.....	1,5±0,1
обр. 3.....	1,8±0,1
обр. 4.....	2,1±0,1

Для всех образцов характерно, что начальные слои имеют большую толщину, чем последующие, что может быть связано с условиями быстрого охлаждения слоев, граничащих с охлаждаемой подложкой.

На начальном этапе печати задается максимальный ток, чтобы прогреть холодную подложку,

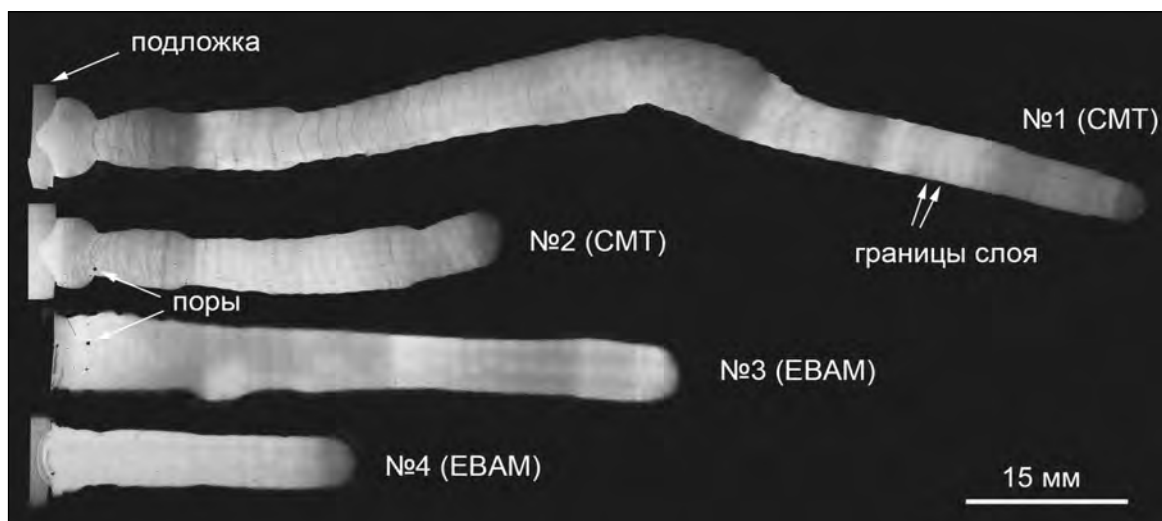


Рис. 2. Оптические световые изображения внешнего вида образцов аддитивного производства в поперечном сечении

но скорости охлаждения при этом максимальны, поэтому быстро кристаллизующийся металл не успевает растечься. На скорость охлаждения последующих слоев влияет тепло, накопленное в предыдущих слоях, поэтому для их печати ток снижается, но при этом скорость охлаждения падает и толщина слоя уменьшается. С этим также связано, что средняя толщина слоя в обр. 3 меньше, чем в обр. 4, при прочих равных условиях. Уменьшение толщины, однако, имеет некоторое пороговое значение. При печати крупногабаритных изделий объем уже напечатанного материала начинает более эффективно отводить тепло из печатаемого слоя, а влияние охлаждения подложки ослабевает. В связи с этим толщина слоя снова начинает увеличиваться. Таким образом, средняя толщина слоя образцов, полученных электронно-лучевым методом, больше из-за повышенной скорости подачи проволоки.

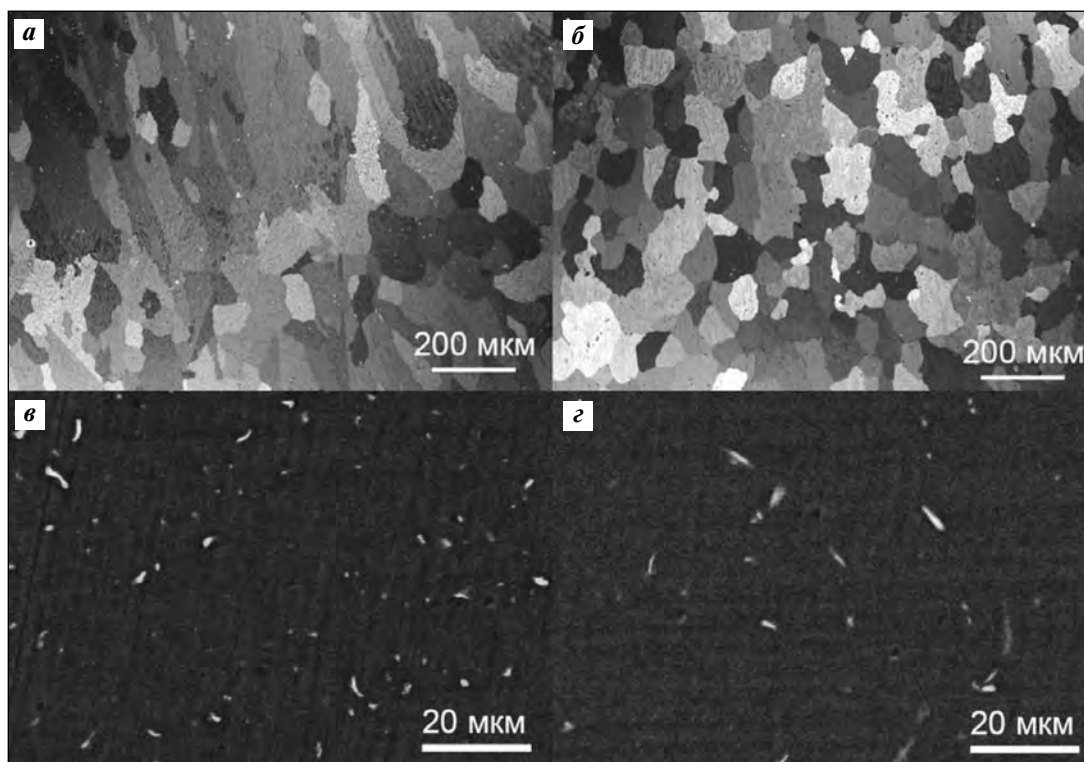
Тепловая история слоев также влияет на микроструктуру. На рис. 3 представлены металлографические изображения микроструктуры обр. 2 и 4. Образцы, полученные по технологии EBAM, в целом характеризуются равноосной дендритной ячейкой, а в случае применения метода СМТ дендритная ячейка часто вытянута по направлению выращивания изделия. Измерения показали, что средние размеры дендритной ячейки в изделиях после СМТ больше:  $51 \pm 5$  мкм в поперечном направлении и  $101 \pm 15$  мкм в продольном, тогда как в изделиях, полученных EBAM, этот показатель

составлял  $56 \pm 6$  мкм. Вместе с тем размер ячейки по высоте образцов при использовании обеих технологий изменяется в пределах погрешности.

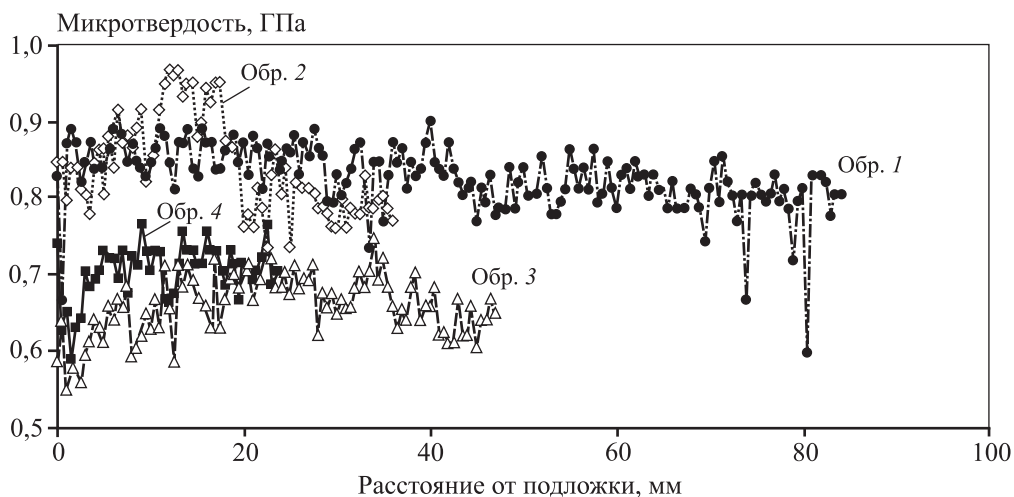
В процессе холодного переноса металла охлаждение организовано не только через предыдущие слои, но также и конвективно — аргоном. Поскольку печать производится в среде аргона, а не в вакууме, как при технологии EBAM, создается дополнительная возможность теплообмена. Кроме того, процесс — импульсный, время импульса составляет примерно половину от всего цикла нанесения материала, что повышает эффективность охлаждения.

Таким образом, на тепловую историю слоя в более существенной степени влияет величина тока дуги, которая уменьшается с каждым следующим слоем. Исходя из параметров тока и напряжения, электронно-лучевой процесс обладал максимальной мощностью 1200 Вт, а дуговой — 1700 Вт. Но импульсный характер процесса СМТ означает уменьшение этой мощности вдвое, т.е. 850 Вт, что приводит к меньшему нагреву при прочих равных условиях. Однако в ходе EBAM подложка имела водяное охлаждение в отличие от СМТ, поэтому размер дендритной ячейки в образцах, полученных электронно-лучевым методом, меньше.

На РЭМ-изображениях (рис. 3) наблюдаются интерметаллиды, которые характерны для сплавов данного класса [22]. Их объемная доля в образцах EBAM составляет 0,23 %, а в образцах СМТ — 1,16 %. При этом эквивалентный линейный размер интерметаллидов в обоих случаях одинаков и ра-



**Рис. 3.** Металлографические изображения микроструктуры обр. 2 (а) и 4 (б) и РЭМ-изображения с этих же участков в режиме фазового контраста обр. 2 (в) и 4 (г)



**Рис. 4.** Микротвердость исследуемых образцов

вен  $0,9 \pm 0,3$  мкм, хотя интерметаллиды в образцах после ЕВАМ в целом более вытянутые. Повышенную долю интерметаллидов в образцах СМТ можно объяснить менее интенсивным охлаждением.

График микротвердости всех образцов представлен на рис. 4. В целом ее значения по всей высоте образцов, полученных по электронно-лучевой и дуговой технологиям, являются стабильными.

По причине самого высокого тепловложения первые слои характеризуются меньшей микротвердостью, и к высоте около 15 мм она выходит на свой максимум из-за снижения тока дуги/электронного луча и дальше монотонно незначительно уменьшается. Это может быть связано с влиянием остаточного тепла предыдущих слоев, однако такое ее изменение минимально.

Механические испытания на растяжение также показали, что прочность образцов, полученных дуговым методом, выше примерно на 20 % (табл. 2). Характер деформации всех образцов одинаков, отличаются только значения предела прочности. Наблюдается прерывистая текучесть в результате эффекта Портевена—Ле Шателье, свойственного данному сплаву. По высоте образца, что характерно для дугового метода, происходит некоторое упрочнение материала. При испытании материала из меньшего обр. 2 зафиксировано то же значение прочности, что и в крупном обр. 1 из аналогичной области, что говорит о слабом влиянии тепловой истории на предел прочности уже напечатанных слоев при использовании дугового метода, но механические свойства по высоте изделия нестабильны. В данном случае прочность увеличивается по высоте образца, а микротвердость падает. Это объясняется разными механизмами деформации при этих видах испытаний, что характерно для данного класса сплавов.

В изделиях, полученных по электронно-лучевой технологии, наблюдается противоположная картина. По высоте обр. 3 предел прочности по-

стоянен, но прочность короткого обр. 4 больше на 5 %. Таким образом, при использовании этой технологии механические свойства стабильны по высоте образца, но суммарное тепловложение определяет прочность всего изделия. При этом для обоих методов характерно, что более короткие обр. 2 и 4 менее пластичны, хотя по их высоте значения относительного удлинения отличаются в пределах погрешности.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, проведенного в тех же областях, которые подвергались механическим испытаниям, представлены в табл. 3. Там же приведены данные для исходной проволоки. Заметное уменьшение содержания магния наблюдается только в нижней части обр. 3, полученного по электронно-лучевой технологии, поскольку в данной области было максимальное тепловложение. Однако в обр. 4 в аналогичной области содержание магния больше. Это связано с тем, что суммарное тепловложение в обр. 3 выше, соответственно, испарение материала в вакуум сильнее. В случае процесса холодного переноса металла изменение содержания магния обладает неоднозначным характером. Полученные данные обеднения материала легирующими элементами коррелируют с изменением прочности и микротвердости по высоте образцов. Остальные легирующие элементы варьируются в пределах погрешности прибора.

Несмотря на меньшие размеры дендритной ячейки, образцы, полученные дуговым методом, более прочные и твердые. Это может отчасти объясняться большей объемной долей интерметаллидов. Исследуемый сплав не относится к классу термически упрочняемых, и вторичные фазы обычно не приводят к существенному упрочнению, однако они могут создавать поля напряжений, которые упрочняют материал. Также образцы, полученные

Таблица 2  
Результаты механических испытаний на растяжение

№ обр.	Предел прочности, МПа	Отн. удлинение, %
1 (низ)	272±1,0	27,3±0,6
1 (верх)	279±1,0	26±1,0
2	273±1,0	24,6±0,7
3 (низ)	222±5,0	26,9±0,1
3 (верх)	223±3,0	26,1±0,7
4	234,3±0,2	25,1±0,3

Таблица 3  
Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

№ обр.	Содержание, мас. %					
	Al	Mg	Si	Cr	Mn	Fe
Исх.	94,83	4,83	0,07	—	0,14	0,13
1 (низ)	94,78	4,85	0,05	0,03	0,14	0,15
1 (верх)	95,18	4,50	0,05	—	0,13	0,14
2	94,99	4,67	0,06	0,03	0,14	0,11
3 (низ)	95,93	3,79	0,03	—	0,14	0,11
3 (верх)	95,37	4,38	—	—	0,14	0,11
4	95,14	4,52	0,04	0,04	0,15	0,11

по технологии ЕВАМ, могут быть менее прочными вследствие испарения легирующего Mg. Оба этих эффекта в сумме могут объяснять существенную разницу в механических характеристиках изделий, произведенных по разным технологиям.

## Заключение

Проведен сравнительный анализ электронно-лучевой аддитивной технологии и холодного переноса металла на примере изделий из алюминиевого сплава 5356. В обоих случаях толщина наносимого слоя по высоте изменяется незначительно, что связано с особенностями тепловой истории. Также при оптимальных параметрах почти отсутствуют поры. Поскольку процесс холодного переноса металла охлаждается аргоном и является импульсным, при близких значениях мощности дуги и электронного луча тепловложение в нем существенно меньше. Однако в результате водяного охлаждения подложки в технологии ЕВАМ микроструктура напечатанного материала мельче.

Объемная доля интерметаллидов также выше в образцах, полученных методом СМТ. В целом в обеих технологиях отмечается высокая стабильность механических свойств по высоте изделий, а также по содержанию легирующих элементов. Испарение легирующего магния (до 1 %) наблюдается только при ЕВАМ. Суммарный эффект интерметаллидного и твердорастворного упрочнения привел к более высоким механическим свойствам образцов, полученных холодным переносом металла.

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013—2020 годы, направление III.23.2.11.*

*Рентгенофлуоресцентный анализ проводился при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90072.*

*This work was performed within the frame of the Fundamental Research Program of the State Academies of Sciences for 2013—2020, line of research III.23. 2.11.*

*X-ray fluorescence analysis was funded by RFBR according to the research project number 19-38-90072.*

## Литература/References

1. Olakanmi E.O., Cochrane R.F., Dalgarno K.W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminum alloy powders: Processing, microstructure, and properties. *Prog. Mater. Sci.* 2015. Vol. 74. P. 401—477.
2. Körner C. Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting. A review. *Int. Mater. Rev.* 2016. Vol. 61. P. 361—377.
3. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals. *Acta Mater.* 2016. Vol. 117. P. 371—392.
4. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms *Int. Mater. Rev.* 2012. Vol. 57. P. 133—164.
5. King W.E., Anderson A.T., Ferencz R.M., Hodge N.E., Kamath C., Khairallah S.A., Rubenchik A.M. Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges. *Appl. Phys. Rev.* 2015. Vol. 2. No. 041304.
6. Lewandowski J.J., Seifi M. Metal Additive Manufacturing: A Review of mechanical properties. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2016. Vol. 46. P. 151—186.
7. Collins P.C., Brice D.A., Samimi P., Ghamarian I., Fraser H.L. Microstructural control of additively manufactured metallic materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2016. Vol. 46. P. 63—91.
8. Bourell D.L. Perspectives on additive manufacturing. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2016. Vol. 46. P. 1—18.
9. Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing. *Int. Mater. Rev.* 2016. Vol. 61. P. 315—360.
10. Shen C., Pan Z., Ding D., Yuan L., Nie N., Wang Y., Luo D., Cuiuri D., van Duin S., Li H. The influence of post-production heat treatment on the multi-directional properties of nickel-aluminum bronze alloy fabricated using wire-arc additive manufacturing process. *Addit. Manuf.* 2018. Vol. 23. P. 411—421.
11. Gushchina M.O., Klimova-Korsmik O.G., Vildanov A.M., Shalnova S.A., Tataru A.S., Norman E.A. Influence of the protective atmosphere on the structure and properties parts from titanium alloy Ti—6Al—4V produced by direct laser deposition. *IOP Conf. Ser.: J. Phys.* 2018. Vol. 1109. No. 012060.
12. King W.E., Barth H.D., Castillo V.M., Gallegos G.F., Gibbs J.W., Hahn D.E., Kamath C., Rubenchik A.M. Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing. *J. Mater. Process Technol.* 2014. Vol. 214. P. 2915—2925.
13. Feng X., Zhang Z., Cui X., Jin G., Zheng W., Liu H. Additive manufactured closed-cell aluminum alloy foams via laser melting deposition process. *Mater. Lett.* 2018. Vol. 233. P. 126—129.
14. Ayarkwa K.F., Williams S.W., Ding J. Assessing the effect of TIG alternating current time cycle on aluminum wire + arc additive manufacture. *Addit. Manuf.* 2017. Vol. 18. P. 186—193.



15. Qi Z., Qi B., Cong B., Sun H., Zhao G., Ding J. Micro-structure and mechanical properties of wire + arc additively manufactured 2024 aluminum alloy components: As-deposited and post heat-treated. *J. Manuf. Process.* 2019. Vol. 40. P. 27–36.
16. Ryan E.M., Sabin T.J., Watts J.F., Whiting M.J. The influence of build parameters and wire batch on porosity of wire and arc additive manufactured aluminium alloy 2319. *J. Mater. Process Technol.* 2018. Vol. 262. P. 577–584.
17. Uddin S.Z., Murr L.E., Terrazas C.A., Morton P., Robertson D.A., Wicker R.B. Processing and characterization of crack-free aluminum 6061 using high-temperature heating in laser powder bed fusion additive manufacturing. *Addit. Manuf.* 2018. Vol. 22. P. 405–415.
18. Hallmann S., Wolny T., Emmelmann C. Post-processing of additively manufactured cutting edges by laser ablation. *Procedia CIRP.* 2018. Vol. 74. P. 276–279.
19. Kalashnikov K.N., Rubtsov V.E., Savchenko N.L., Kalashnikova T.A., Osipovich K.S., Eliseev A.A., Chumaevskii A.V. The effect of wire feed geometry on electron beam free-form 3D printing of complex-shaped samples from Ti–6Al–4V alloy. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2019. Vol. 105. P. 3147–3156. DOI: 10.1007/s00170-019-04589-y.
20. Filippov A.V., Fortuna S.V., Gurianov D.A., Kalashnikov K.N. On the problem of formation of articles with specified properties by the method of electron beam free-form fabrication. *IOP Conf. Ser.: J. Phys.* 2018. Vol. 1115. No. 042044.
21. Cong B., Ding J., Williams S. Effect of arc mode in cold metal transfer process on porosity of additively manufactured Al–6.3%Cu alloy. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2015. Vol. 76. P. 1593–1606.
22. Eliseev A.A., Kalashnikova T.A., Fortuna S.V. Structure of AA5056 after friction drilling. *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1909. No. 020039.

Открыт прием заявок <https://umnik.fasie.ru/> для участия в отборе программы «УМНИК» (Фонда содействия инновациям) на площадке НИТУ «МИСиС».

Станьте победителем и получите 500 тыс. руб. в течение 2 лет на развитие своей идеи.

(Участник может стать победителем программы «УМНИК» только один раз вне зависимости от места выступления и конкретного проекта.)

К участию в отборе программы «УМНИК» допускаются граждане Российской Федерации в возрасте от 18 до 30 лет включительно, у которых имеется в разработке собственный научно-инновационный проект.

**Срок подачи заявок на участие в конкурсе до 25.10.2020 г.**

Куратор программы «УМНИК» в НИТУ «МИСиС» – Емелина Надежда Борисовна

Тел.: +7 (926) 569-31-35. E-mail: nadyafx@mail.ru

## ПАМЯТИ АЛЕКСАНДРА МИХАЙЛОВИЧА ЧЕКМАРЕВА

7 июня 2020 г. на 83-м году жизни после тяжелой и продолжительной болезни скончался выдающийся ученый, высококвалифицированный педагог, вклад которого в развитие российской науки и высшего образования неопределим, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор кафедры «Технология редких элементов и наноматериалов на их основе», советник ректора по науке, один из старейших сотрудников Российского химико-технологического университета (РХТУ) им. Д.И. Менделеева Александр Михайлович Чекарчев.



А.М. Чекарчев родился 27 августа 1937 г. в Москве. Окончив школу в 1954 г., поступил в Московский химико-технологический институт (МХТИ, ныне — РХТУ) им. Д.И. Менделеева: 1960—1963 гг. — аспирант кафедры «Технология редких и рассеянных элементов», 1963 г. — кандидат химических наук, 1979 г. — доктор химических наук, 1980 г. — профессор, 1968—1972 гг. — зам. декана Инженерного физико-химического факультета МХТИ, 1973—1983 гг. — декан того же факультета. В 2012 г. Александр Михайлович получил звание Почетного профессора Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

За свою долгую, насыщенную событиями жизнь А.М. Чекарчев достиг больших профессиональных высот: действительный член Международной академии наук высшей школы (1993 г.), член-корреспондент Российской академии наук (1994 г.), действительный член Бюро научного совета РАН по научным основам химической технологии (1997 г.), член экспертного совета ВАК РФ по химической технологии, председатель диссертационных советов

(212.204.09 и 212.017.01) при РХТУ, член диссертационного совета при ВНИИХТ (г. Москва). Он также был активным членом редакционных коллегий нескольких научно-технических журналов, таких как «Радиохимия», «Химическая технология», «Химическая промышленность сегодня», «Известия вузов. Цветная металлургия».

А.М. Чекарчевым проводились уникальные исследования в области химии и техно-

логии материалов на основе редких металлов. На счету ученого более 450 публикаций, 64 авторских свидетельства и патента.

Александр Михайлович — лауреат Государственной премии СССР, заслуженный работник высшей школы РФ, член Международной академии наук высшей школы и Академии инженерных наук, кавалер ордена «Знак Почета», награжден медалями «Ветеран труда», «В память 850-летия Москвы», «65 лет атомной промышленности России», а также нагрудным знаком «Академик И.В. Курчатов» 2-й степени.

Педагогический и организаторский талант А.М. Чекарчева, высокий научный авторитет, уникальная работоспособность, целеустремленность, уважительное отношение к коллегам и сотрудникам были профессиональной и человеческой основой всей его жизни.

Сотрудники редакции и редколлегия журнала «Известия вузов. Цветная металлургия», активным членом которой Александр Михайлович являлся со дня его основания в Москве (1995 г.), скорбят об этой невозможной утрате и всегда будут вспоминать его как большого ученого, знающего специалиста, интеллигентного, умного и доброго человека.



# Кафедре металлургии цветных металлов УрФУ - 90 лет!



В.И. Смирнов  
зав. кафедрой  
с 1930 по 1972 гг.



И.Ф. Худяков  
зав. кафедрой  
с 1972 по 1988 гг.



С.С. Набойченко  
зав. кафедрой  
с 1988 по 2018 гг.



С.В. Мамяченков  
зав. кафедрой  
с 2018 г. по н.в.

## 1930-2020 гг.



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

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



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

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

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

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

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

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

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

**Подписка** на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

- агентство «Урал-Пресс» [www.ural-press.ru](http://www.ural-press.ru)
- редакцию по заявке на адреса [podpiska@kalvis.ru](mailto:podpiska@kalvis.ru), [info@kalvis.ru](mailto:info@kalvis.ru)