

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
**ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ**

2022 Том 28 № 1

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Izvestiya
Non-Ferrous Metallurgy**

Scientific and Technical Journal

2022 Vol. 28 № 1



Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. № 1

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 28, № 1 2022

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

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

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

Редакция журнала

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

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

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://cvmnet.misis.ru>

Ведущий редактор: Кудинова А.А.

Выпускающий редактор: Соснина О.В.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10

Подписано в печать 15.02.2022 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79229



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2022 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4
<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издательство)

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

Почтовый адрес: 119991, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IZVESTIYA VUZOV

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

TSVETNAYA METALLURGIYA

Vol. 28, № 1

2022

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
6 numbers per year

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

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

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

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

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, NUST «MISIS», Leninskii pr., 4g, Moscow, 119991 Russia

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

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@mis.ru

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

Leading editor: Kudina A.A.

Executive editor: Sosnina O.V.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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

This publication may not be reproduced in any form without permission

Format 60x88 1/8. Quires 10

Signed print 15.02.2022

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

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



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2022

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

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

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

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

Editor-in-Chief

Levashov E.A. — Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Металлургия цветных металлов

- 4 Булатов К.В., Жуков В.П., Братыгин Е.В., Томилов Н.А., Меньшиков В.А.**
Исследование физических явлений в барботажной зоне плавильного агрегата «Победа» методом холодного моделирования.
Сообщение 2. Гидрогазодинамика продувки жидкости газом с помощью донной фурмы в защитной газовой оболочке
- 15 Комелин И.М.**
Извлечение лития из петалитовой руды хлоридовозгоночным обжигом

Металлургия редких и благородных металлов

- 27 Юрасова О.В., Самиева Д.А., Кошель Е.С., Карпов Ю.А.**
Получение и контроль качества высокочистых оксидов редкоземельных металлов для кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем

Обработка металлов давлением

- 39 Зыкова А.П., Воронцов А.В., Чумаевский А.В., Гурьянов Д.А., Гусарова А.В., Савченко Н.Л., Колубаев Е.А.**
Влияние многопроходной фрикционной перемешивающей обработки на формирование микроструктуры и механические свойства сплава ВТ6

Литейное производство

- 52 Требухов С.А., Володин В.Н., Уланова О.В., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М.**
Парожидкостное равновесие в системе олово–свинец в форвакууме

Металловедение и термическая обработка

- 60 Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Деев В.Б., Логинова М.В.**
Влияние состава борсодержащей активной среды в виде обмазки на структуру и свойства диффузионного слоя деталей из титана
- 67 Короткова Н.О., Шуркин П.К., Черкасов С.О., Аксенов А.А., Финогеев А.С.**
Влияние концентрации меди и температуры отжига на структуру и механические свойства слитков и холоднокатаных листов сплава Al–2%Mn

Хроника

- 79** Владимиру Ивановичу Никитину – 80 лет
- 80** Светлой памяти Ю.С. Карабасова

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Bulatov K.V., Zhukov V.P., Bratygin E.V., Tomilov N.A., Menshikov V.A.**
Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modeling method.
Part 2. Hydro-gas dynamics of liquid blowing with gas using bottom gas-protected lance
- 15 Komelin I.M.**
Lithium extraction from petalite ore by chloride sublimation roasting

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 27 Yurasova O.V., Samieva D.A., Koshel E.S., Karpov Yu.A.**
Production and quality control of high-purity rare-earth metal oxides for scintillator crystals of medical detection systems

Pressure Treatment of Metals

- 39 Zykova A.P., Vorontsov A.V., Chumaevskii A.V., Gurianov D.A., Gusarova A.V., Savchenko N.L., Kolubaev E.A.**
Influence of multi-pass friction stir processing on the formation of microstructure and mechanical properties of Ti₆Al₄V alloy

Foundry

- 52 Trebukhov S.A., Volodin V.N., Ulanova O.V., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M.**
Vapor-liquid equilibrium in the tin–lead system in primary vacuum

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 60 Guryev A.M., Ivanov S.G., Guryev M.A., Deev V.B., Loginova M.V.**
Influence of the composition of a boron-containing active medium in the form of a coating on the structure and properties of a diffusion layer on titanium parts
- 67 Korotkova N.O., Shurkin P.K., Cherkasov S.O., Aksenov A.A., Finogeev A.S.**
Effect of copper concentration and annealing temperature on the structure and mechanical properties of Al–2 wt.%Mn ingots and cold rolled sheets

Chronicle

- 79** Vladimir Ivanovich Nikitin is 80 years old
- 80** In blessed memory of Yu.S. Karabasov

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В БАРБОТАЖНОЙ ЗОНЕ ПЛАВИЛЬНОГО АГРЕГАТА «ПОБЕДА» МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Сообщение 2. Гидрогазодинамика продувки жидкости газом с помощью донной фурмы в защитной газовой оболочке

© 2022 г. К.В. Булатов¹, В.П. Жуков¹, Е.В. Братыгин¹, Н.А. Томилов¹, В.А. Меньшиков²

¹ ОАО «Уральский научно-исследовательский и проектный институт горного дела, обогащения, металлургии, химии, стандартизации» (ОАО «Уралмеханобр»), г. Екатеринбург, Россия

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

Статья поступила в редакцию 23.05.21 г., доработана 16.08.21 г., подписана в печать 18.08.21 г.

Аннотация: Выполнено холодное моделирование гидрогазодинамики барботируемой жидкой ванны плавильного агрегата «Победа» (ПАП) с использованием донной фурмы в защитной газовой оболочке. Показано, что внедрение газа в жидкость при величине критерия Архимеда $Ar = 5\div 60$ протекает в пульсационном режиме. Исследована область взаимодействия газа с жидкостью при $Ar = idem$ для раздельного и совместного истечения воздуха через кольцевое и круглое сопла. При всех рассматриваемых значениях Ar в жидкости образуется двухфазная зона, состоящая из «ножки» различной геометрической формы, каверны и газожидкостного слоя над поверхностью ванны. Выявлены наиболее характерные особенности формирования зоны продувки, геометрии факела и его структуры в зависимости от условий ввода дутья и значений Ar . Обнаружено, что при интенсивной продувке через центр фурмы и кольцевой зазор в структуре каверны преобладает эжектированная жидкость, доля которой возрастает при увеличении расхода газа в оболочке, а вблизи среза сопла «ножка» состоит из газовой фазы. Сформулировано предположение, что наличие в окислительной струе дополнительного количества сульфидного расплава обеспечивает более полное разрушение магнетита в объеме ванны и образование защитного гарнисажа в непосредственной близости от сопла. Проведена количественная оценка размеров наиболее характерных геометрических участков факела, свидетельствующая о периодическом и экстремальном характере распространения струи в жидкости. Получены эмпирические уравнения взаимосвязи максимальных продольных и поперечных размеров «ножки» с динамическими условиями ввода дутья в оболочку ($Ar_{об}$) и центральную трубу ($Ar_{ц}$) для двух областей значений Ar : $Ar_{об} \geq Ar_{ц}$ и $Ar_{об} \leq Ar_{ц}$. Установлено, что ввод дутья в оболочку повышает скорость расширения «ножки» на срезе сопла до 137 мм/с. Определена зависимость средней высоты ($H_{ср}$, м) подъема брызг над спокойной поверхностью ванны, которая в интервалах $25 \geq Ar_{об} \geq 5$ и $60 \geq Ar_{ц} \geq 12$ имеет вид $H_{ср} = 0,027(Ar_{об} + Ar_{ц})^{0,27}$. По уравнению Шлихтинга рассчитана величина максимального удаления от среза сопла, когда сохраняется совместное осевое движение в жидкости кольцевой и круглой струй с равными скоростями. Предполагается, что защитный эффект работы донной фурмы с оболочкой проявляется в зоне фурменного пояса на расстоянии 7–10 см от среза сопел. Отмечено, что каверна после отрыва от сопла перемещается вниз по вертикали, а встречный поток жидкости, набегая на лобовую часть каверны, движется в противоположном направлении, обтекая поверхность раздела фаз с соизмеримой скоростью. На основании более интенсивного изменения поперечного размера зоны взаимодействия в области сопел и заметного бокового движения жидкости рекомендовано принятие соответствующих мер по снижению эрозивного воздействия расплава в зоне фурменного пояса ПАП в начальном участке развития струи.

Ключевые слова: защитная оболочка, кольцевой зазор, донная фурма, критерий Архимеда, плавильный агрегат «Победа», цилиндрическое сопло, кольцевое сопло, длина струи, диаметр струи, брызгообразование, эжекция.

Булатов К.В. — канд. техн. наук, ген. директор ОАО «Уралмеханобр» (620063, г. Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87).
E-mail: Bulatov_KV@umbr.ru.

Жуков В.П. — докт. техн. наук, проф., вед. науч. сотр. лаборатории окускования и физико-механических испытаний (ОиФМИ), ОАО «Уралмеханобр». E-mail: zhukov.v.p@mail.ru.

Братыгин Е.В. — канд. техн. наук, зав. лабораторией ОиФМИ, ОАО «Уралмеханобр». E-mail: bev@umbr.ru.

Томилов Н.А. — инженер лаборатории ОиФМИ, ОАО «Уралмеханобр». E-mail: tomilov.n@yahoo.com.

Меньшиков В.А. — канд. техн. наук, инженер кафедры металлургии цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 17). E-mail: kvadron@yandex.ru.

Для цитирования: Булатов К.В., Жуков В.П., Братыгин Е.В., Томилов Н.А., Меньшиков В.А. Исследование физических явлений в барботажной зоне плавильного агрегата «Победа» методом холодного моделирования. Сообщение 2. Гидрогазодинамика продувки жидкости газом с помощью донной фурмы в защитной газовой оболочке. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 1. С. 4–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-4-14.

Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modeling method

Part 2. Hydro-gas dynamics of liquid blowing with gas using bottom gas-protected lance

K.V. Bulatov¹, V.P. Zhukov¹, E.V. Bratygin¹, N.A. Tomilov¹, V.A. Menshikov²

¹ JSC «Ural Research and Design Institute of Mining Processing, Metallurgy, Chemistry, Standartization» (JSC «Uralmekhanobr»), Ekaterinburg, Russia

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

Received 23.05.2021, revised 16.08.2021, accepted for publication 18.08.2021

Abstract: The cold flow simulation of the Pobeda furnace bubbled bath hydro-gas dynamics was performed using the bottom lance in a protective gas shell. It was shown that gas infusion into liquid at $Ar = 5-60$ is carried out in pulse-coupled mode. The gas-liquid interaction area was investigated at $Ar = idem$ for separate and joint air egress through ring and round nozzles. A two-phase zone was formed in liquid that consisted of a «leg» featuring different geometrical shape, a cavity and a gas-liquid layer over the bath surface at all considered Ar values. The most peculiar features of blowing zone formation, flame configuration and its structure depending on blow injection configuration and Ar values were found out. It was detected that ejected liquid prevails in the cavity structure at intensive blowing through the lance center and ring gap, and its content increases as gas flow rate rises in the shell, and the «leg» near the nozzle exit consists of the gas phase. An assumption was made that the presence of additional sulfide melt amount in the oxidative jet provides more complete magnetite destruction in the bath volume and protective skull formation in close proximity to the nozzle. Sizes of most indicative geometrical areas of flame were quantified, and they demonstrated periodical and extreme jet spread behavior in liquid. Empirical equations were obtained that describe the relation between maximum longitudinal and transverse «leg» sizes at dynamical conditions of blow injection into the shell (Ar_{shell}) and central tube (Ar_{center}) for two value ranges $Ar_{shell} \geq Ar_{center}$ and $Ar_{shell} \leq Ar_{center}$. It was found that blow injection into the shell increases «leg» extension velocity on the nozzle exit up to 137 mm/s. The dependence of average splash lift height (H_{avg} , m) above the calm bath surface was defined, which is $H_{avg} = 0.027(Ar_{shell} + Ar_{center})^{0.27}$ within $25 \geq Ar_{shell} \geq 5$ and $60 \geq Ar_{center} \geq 12$ ranges. Schlichting equation was used to calculate the value of maximum offset from the nozzle surface where the joint axial movement of ring and round jets in liquid is maintained with equal velocities. It is assumed that the protective effect of the bottom lance with the shell appears in the lance belt area over a distance of 7–10 cm from the nozzle exit. It was noted that the cavity after separation from the nozzle moves down vertically, and the countercurrent liquid flow bounding on the cavity front moves in an opposite direction slipping the phase interface with comparable velocity. Due to more intensive changes in the interaction zone transverse size in the nozzle area and noticeable lateral liquid movement it was recommended to take corrective actions to decrease the erosive effect of melt in the Pobeda furnace lance belt at the initial jet development area.

Keywords: protective shell, ring gap, bottom lance, Archimedes criteria, Pobeda furnace, cylindrical nozzle, ring nozzle, jet length, jet diameter, splash formation, ejection.

Bulatov K.V. — Cand. Sci. (Eng.), general director of the JSC «Ural Research and Design Institute of Mining Processing, Metallurgy, Chemistry, Standartization» (JSC «Uralmekhanobr») (620063, Russia, Ekaterinburg, Khokhryakova str., 87). E-mail: Bulatov_KV@umbr.ru.

Zhukov V.P. — Dr. Sci. (Eng.), prof., leading researcher of the Laboratory of sintering and physical and mechanical tests (LSPMT), JSC «Uralmekhanobr». E-mail: zhukov.v.p@mail.ru.

Bratygin E.V. — Cand. Sci. (Eng.), chief of Laboratory LSPMT, JSC «Uralmekhanobr». E-mail: bev@umbr.ru.

Tomilov N.A. — engineer of Laboratory LSPMT, JSC «Uralmekhanobr». E-mail: tomilov.n@yahoo.com.

Menshikov V.A. — Cand. Sci. (Eng.), engineer of the Department of non-ferrous metallurgy, Ural Federal University n.a. the first president B.N. Eltsin of the Russia (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 17). E-mail: kvadron@yandex.ru.

For citation: Bulatov K.V., Zhukov V.P., Bratygin E.V., Tomilov N.A., Menshikov V.A. Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modeling method. Part 2. Hydro-gas dynamics of liquid blowing with gas using bottom gas-protected lance. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 4–14 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-4-14.

Введение

Ранее методом холодного моделирования исследованы некоторые закономерности гидродинамики боковой продувки жидкости с использованием фурмы в защитной газовой оболочке [1]. Целью настоящей работы являлась оценка гидрогазодинамической обстановки барботажной зоны при истечении газа в жидкость через вертикально ориентированные кольцевое и круглое сопла донной фурмы аналогичной конструкции.

Большинство данных, полученных в результате физического моделирования гидрогазодинамических явлений, возникающих при продувке расплава газами снизу, относится к технологии производства и рафинирования стали в кислородных конвертерах, электродуговых печах, ковшах [2–9]. Вместе с тем, несмотря на технологическую эффективность донного дутья [10–15], информация о гидрогазодинамике барботируемой ванны

для процессов и аппаратов цветной металлургии ограничена [16–21].

Результаты моделирования и их обсуждение

Эксперименты проводили с помощью фурмы, установленной в днище модельного реактора лабораторной установки, используемых в работе [1]. В ходе моделирования визуализировали кинофрагменты и контролировали образование характерных зон взаимодействия газа с жидкостью при различных динамических условиях, определяемых критерием Архимеда. В исследуемом интервале чисел $Ar = 5 \div 60$ величина безразмерного давления составляет

$$\bar{P} = P_n / P_0, \quad (1)$$

где P_n — абсолютное давление окружающей среды ($1,022 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$) при погружении донного сопла на глубину 0,1 м в воду; $P_0 = 1,019 \cdot 10^5 \div 1,032 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ — абсолютное давление истечения. Расчетное значение $\bar{P}$ изменяется в диапазоне $1,003 \geq \bar{P} \geq 0,990$, что может свидетельствовать о пульсационном режиме истечения газа [22].

Типичная картина барботаж за 1 с продувки, контуры характерных областей взаимодействия

газа с жидкостью, порядок определения их линейных размеров и основные структурные составляющие различных зон реактора показаны на рис. 1. Видно, что в жидкости образуется динамическая двухфазная область, называемая факелом дутья, с видимой поверхностью раздела (2) между основным объемом жидкой фазы (4) и внедренным газом. Участок факела, непосредственно примыкающий к соплу, или «ножка» (6), соединяет срез сопла с газовым формированием большего размера, именуемым в последующем каверной (7). Через ножку происходит подпитка каверны газом в процессе формирования факела.

Образование ножки сложной изменчивой геометрии с различными длиной и траекторией наблюдается во всех опытах, независимо от условий продувки, и является характерным признаком пульсационного режима истечения газа в жидкость [22]. За пределами факела находится сплошная фаза жидкости (4) с дисперсными пузырьками газа, идентифицированная на снимке мелкими светлыми точками. Каверна представляет собой сложную газожидкостную систему, состоящую из массивов подсасываемой (эжектированной) из основного объема жидкости (4) и газовой фазы, визуализируемой на снимке более светлым фоном (7). Кроме перечисленных фаз в ней находятся части

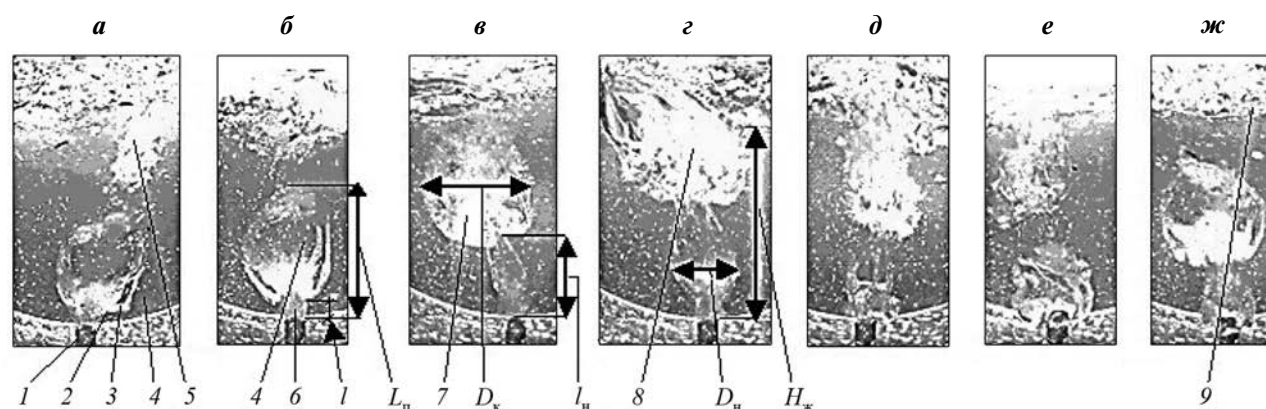


Рис. 1. Фрагменты кинограммы истечения газа в жидкость через кольцевое сопло при $Ar_{об} = 5$ и геометрические параметры зоны продувки

1 — сопло с внешним диаметром 9,8 мм; 2 — граница раздела фаз газ–жидкость; 3 — индикатор; 4 — основной объем жидкости в реакторе; 5 — каверна, отделившаяся от факела; 6 — прямолинейный участок ножки длиной l ; 7 — каверна и газовая область; 8 — жидкостно-газовая зона каверны; 9 — поверхностный газожидкостный слой
 L_n — полная длина факела; D_k , D_n — максимальные размеры соответственно каверны и ножки в поперечном сечении; l_n — длина искривленной ножки; $H_{ж}$ — высота спокойной ванны без барботаж

Fig. 1. Video fragments of gas egress to liquid through ring nozzle at $Ar_{shell} = 5$ and blowing area geometrical parameters

1 — 9.8 mm outer diameter nozzle; 2 — gas–liquid phase interface; 3 — indicator; 4 — main volume of liquid in reactor; 5 — cavity separated from flame; 6 — straight-line leg portion of l length; 7 — cavity and gas area; 8 — liquid–gas cavity area; 9 — surface gas–liquid layer
 L_n — full flame length; D_k , D_n — maximum sizes of cavity and leg in cross section, respectively; l_n — curved leg length; $H_{ж}$ — height of calm bath without bubbling

двухфазной системы жидкость—газ с преобладающей долей жидкости (8). Поверхностный слой (9) располагается над ванной и также состоит из двухфазной системы, но в основном содержит газовую фазу с мелкими включениями жидкости.

Динамика, геометрия и структура области взаимодействия газа с жидкостью зависят от условий продувки. В начальный период формирования и распространения факела (рис. 1, а и б) образуется сравнительно прямолинейный и вертикальный участок ножки длиной l , имеющий поперечный размер $\sim 8,4$ мм, соизмеримый с внутренним диаметром кольцевого сопла 8,2 мм. В этом случае структура ножки однородная, с преобладанием газа без видимых включений других фаз. По мере развития факела конфигурация ножки изменяется (рис. 1, в и г) и она приобретает характерную грушевидную форму (рис. 1, г). После отрыва каверны (рис. 1, д) осуществляется новый цикл (рис. 1, е).

Продувка через центральное круглое сопло ($d_{\text{внутр}} = 5$ мм) при $Ar_{\text{ц}} = 5$ отличается более протяженной и вытянутой в вертикальном направлении

более узкой ножкой (см. рис. 2, б и в) с начальным диаметром на срезе сопла $\sim 5,1$ мм. В структуре ножки (см. рис. 2, а—г) преобладает фаза 4, но с большим содержанием газовых включений, чем при продувке только через кольцевое сопло (см. рис. 1, б и в).

Гидродинамическая обстановка при одновременном истечении газа из кольцевого и центрального сопел, воспроизводимая для одинаковых динамических условий ввода дутья, показана на рис. 3.

Сопоставимый анализ фотографий рис. 1—3 позволяет дополнительно выявить следующие особенности развития факела. В частности, из данных рис. 1, г видно, что его форма и структура изменяются, когда полная длина $L_{\text{п}}$ становится больше уровня спокойной жидкости $H_{\text{ж}}$. Этому случаю соответствует нежелательный технологический режим работы промышленного агрегата, когда погруженный факел и газовые образования прорываются через слой жидкой ванны в атмосферу печи. Данное явление на практике приводит

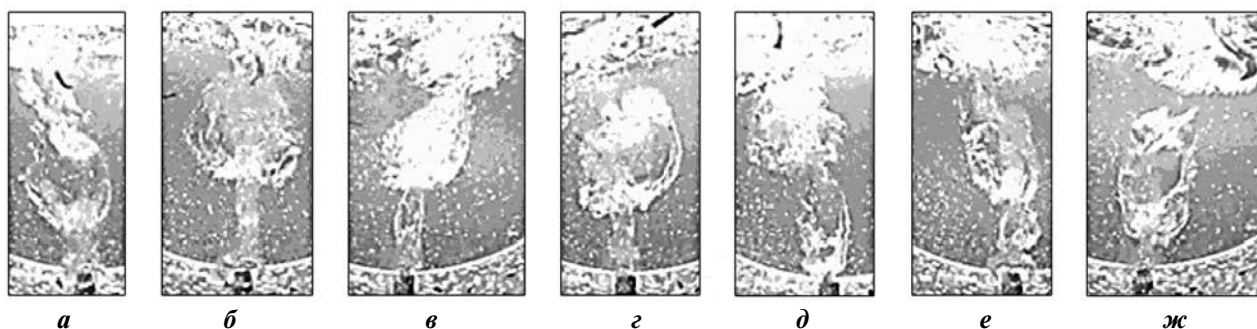


Рис. 2. Кинофрагменты истечения газа в жидкость из круглого сопла при $Ar_{\text{ц}} = 5$

Fig. 2. Video fragments of gas egress to liquid from round nozzle at $Ar_{\text{center}} = 5$

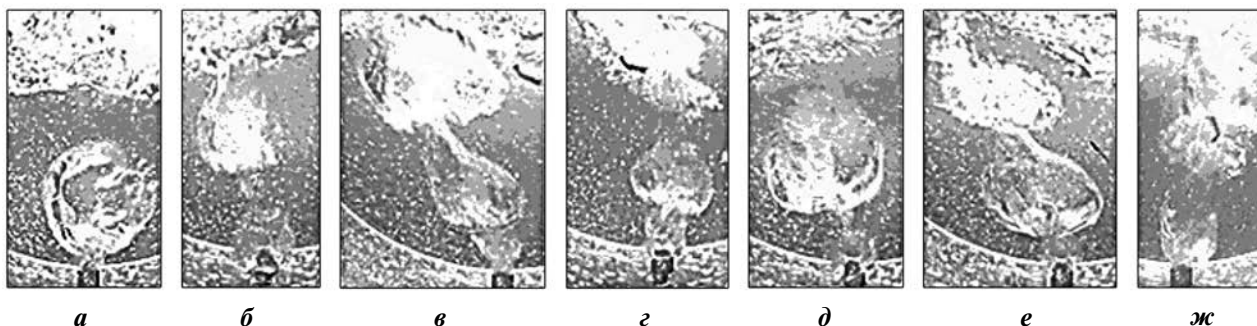


Рис. 3. Кинофрагменты совместного истечения газа в жидкость из кольцевого и круглого сопел при $Ar_{\text{об}} = Ar_{\text{ц}} = 5$

Fig. 3. Video fragments of joint gas egress to liquid from ring and round nozzles at $Ar_{\text{shell}} = Ar_{\text{center}} = 5$

к уменьшению степени усвоения кислорода расплавом и повышенному брызгоуносу. При достижении $L_{\text{п}} \geq H_{\text{ж}}$ (рис. 1, *г*; рис. 2, *д*; рис. 3, *в*) ножка резко увеличивается в поперечном размере ($D_{\text{н}}$). Расширяющаяся ее часть служит основой для последующего преобразования в каверну, которое происходит в новом цикле, что более наглядно видно на рис. 2, *ж* и рис. 3, *в—д*. Наряду с этим в каверне повышается содержание газообразной составляющей (7) и двухфазной системы (8). При этом уменьшается доля фазы 4 по сравнению с погруженным факелом, распространяющимся в объеме жидкости (см. рис. 1, *а*; рис. 2, *ж*; рис. 3, *в*).

При совместной продувке через кольцевое и круглое сопла (рис. 3, *в—д*) наблюдаются более заметное искривление траектории факела и деформация каверны. Данное явление может объясняться объемными циркуляционными течениями, возникающими при снижении гидродинамического сопротивления по длине факела при его выходе за пределы жидкости [22]. Последние усиливаются за счет повышения расхода дутья и поступления дополнительно вовлекаемого из поверхностного газожидкостного слоя (9 на рис. 1) газа, когда $L_{\text{п}} \geq H_{\text{ж}}$. На всех кинограммах визуализируется увеличение геометрических размеров $l_{\text{н}}$ и $D_{\text{н}}$, приводящее в дальнейшем к разрыву факела (см. рис. 1, *е*; рис. 2, *ж*; рис. 3, *г*), после чего рассмотренные процессы повторяются.

Общая картина внедрения газа в жидкость при равных динамических условиях продувки для больших чисел $Ar_{\text{об}}$, $Ar_{\text{ц}} = 25$ выборочно представлена на рис. 4, из которого видно ее качественное

отличие от кинофрагментов рис. 1—3. В частности, при раздельном истечении газа из кольцевого сопла отсутствует горизонтальный начальный участок струи 1 и практически сразу образуется расширяющаяся ножка (рис. 4, *а*). В то же время выход газа из цилиндрического отверстия визуализируется сравнительно прямолинейным участком ножки (рис. 4, *б*), которая затем деформируется и одновременно увеличивается в продольном и поперечном направлениях (рис. 4, *в* и *г*). Совместная подача газа в кольцевой зазор и центральную трубу сопровождается в начале формирования нового цикла факела образованием на срезе сопел близкого к сферической форме газового объема (рис. 4, *е*). По мере распространения факела в жидкости, вплоть до выхода за ее пределы, зона взаимодействия приобретает обычную геометрию, состоящую из ножки и каверны (рис. 4, *д*). В структуре каверны идентифицируются фазы 4, 7, 8, а сама ножка состоит из однородного газа. При зарождении факела (рис. 4, *е*) в нем преобладает жидкость 4.

Из кинограмм, соответствующих верхней границе динамического критерия $Ar = 60$ видно, что при совместном вводе дутья в центральный и периферийный каналы геометрическая форма факела сохраняется (рис. 5, *а*, *б*). В структуре каверны основными составляющими являются фазы 4 и 8 (рис. 5, *а*), а при более интенсивной продувке через оболочку (рис. 5, *б*) на границе с основной массой жидкости появляются включения газа 7 и увеличивается доля фазы 4. Состав ножки практически однородный и состоит из газовой фазы.

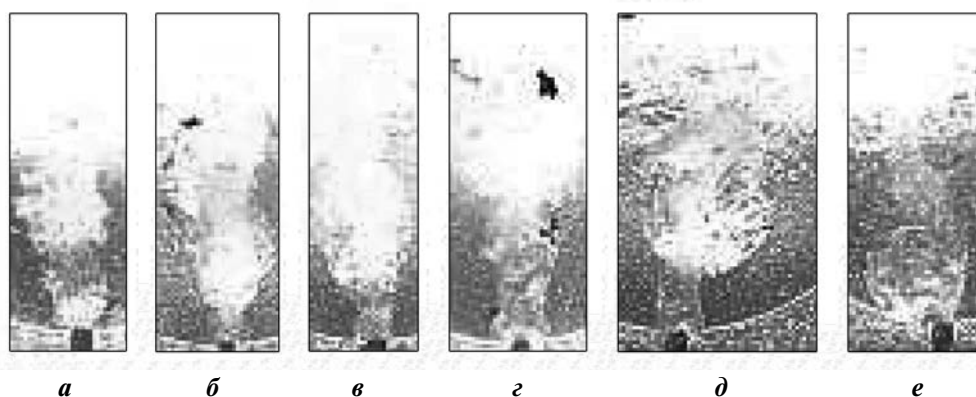


Рис. 4. Фрагменты кинограмм распространения факела в жидкости для $Ar = 25$ при истечении газа из кольцевого сопла (*а*), центрального (*б—г*), совместно кольцевого и центрального (*д, е*)

Fig. 4. Video fragments of flame spread in liquid for $Ar = 25$ at gas egress from ring nozzle (*a*), central nozzle (*b—g*), together ring and central nozzles (*d, e*)

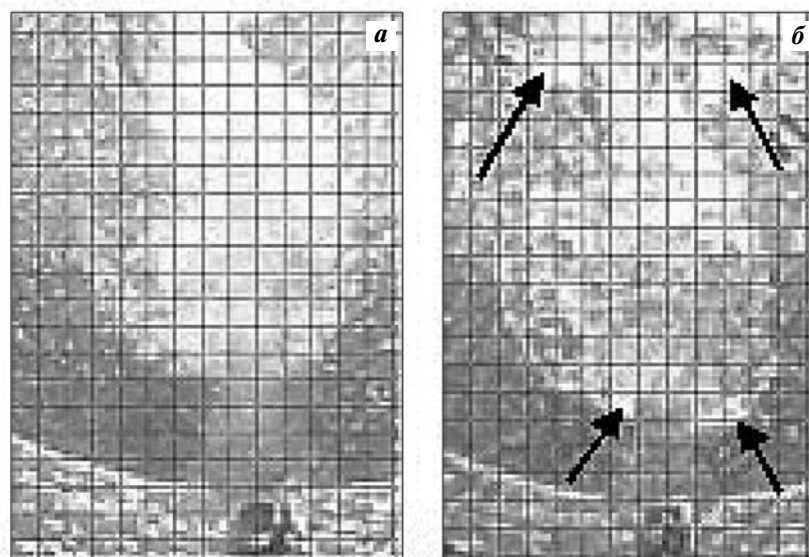


Рис. 5. Структура области взаимодействия газ–жидкость при $Ar_{ц} = 60$

$Ar_{об} = 5$ (а) и 25 (б)
Стрелками показана фаза 7

Fig. 5. Gas–liquid interaction area structure at $Ar_{center} = 60$

$Ar_{shell} = 5$ (a) and 25 (b)
Arrows indicate Phase 7

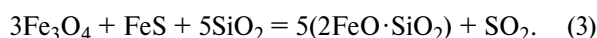
Дополнительно, по данным рис. 5 а, б, определяли содержание жидкости (4) в каверне, величину которой оценивали на основании приведенной площади, %:

$$\bar{F} = F_4 / F_k, \quad (2)$$

где F_4 — площадь, занимаемая фазой (4); F_k — общая поверхность контура каверны.

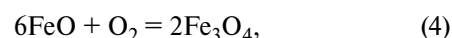
Результаты измерений показали, что с повышением критерия $Ar_{об}$ величина $\bar{F}$ возрастает с 22,86 % (рис. 5, а) до 36,15 % (рис. 5, б). Улучшение эжекционных свойств может объясняться увеличением интенсивности продувки при больших числах Ar .

Полученные данные о структуре области взаимодействия газ–жидкость приобретают значение для последующего анализа физико-химических закономерностей различных металлургических реакций, протекающих в фурменной зоне. В частности, наличие заметного объема эжектируемого в факел дополнительного количества сульфидного расплава увеличивает полноту протекания реакции



Высокая температура реакционной зоны, избыток FeS , постоянное обновление контактной

поверхности, обусловленное пульсацией и расширением факела, в том числе за счет отвода в его объем SO_2 , создают благоприятные термодинамические и кинетические условия для взаимодействия (3). В то же время отсутствие избытка сульфидов вблизи среза сопел в газовом объеме ножки приводит к избыточному образованию магнетита по реакции



который может служить основой для формирования защитного гарнисажа на футеровке агрегата и корпусе фурм. Таким образом, осуществление реакции (3) в объеме жидкой ванны препятствует накоплению магнетита в шлаке и положительно влияет на уменьшение потери меди с ним, а в непосредственной области сопел, за счет взаимодействия (4), создаются условия для защиты зоны фурменного пояса.

Математическая обработка экспериментальных данных свидетельствует о том, что при донной продувке в исследуемом диапазоне критерия Архимеда, так же как и при боковом вводе дутья, сохраняется пульсационный режим развития струи в жидкости. При этом изменение наиболее характерных геометрических размеров факела (l_n , D_n , D_k , L_n) носит периодический и экстре-

мальный характер (рис. 6). Из данных рис. 6 следует, что параметры донной струи $l_{н, \max} = 63,7$ мм, $L_{п, \max} = 132,3$ мм больше, чем для аналогичных условий боковой продувки (47,83 и 56,75 мм [1]). Это объясняется тем, что осевые значения скорости газа и направление распространения внешней границы факела совпадают по направлению с вертикальной составляющей скоростного напора дутья. Поперечный размер ножки $D_{н, \max} = 36,75$ мм оказался больше, чем диаметр горизонтального участка боковой струи, равный 25,5 мм. Высота спокойной жидкости ($H_{ж}$), т.е. области ванны, где отсутствуют газосодержащие формирования погружной струи, в зависимости от ее текущего объема, изменяется в интервале 98–122 мм (на рис. 6 обозначена штрихом). В точке достижения максимальной длины факела, когда $L_{п, \max} \geq H_{ж}$ и возможен выход факела за поверхность ванны, $L_{п, \max} = 132,3$ мм.

Количественную оценку линейных размеров факела осуществляли для гидродинамических условий его распространения вблизи сопла, т.е. в области ножки, где происходит наибольшее воздействие дутья на футеровку и конструкционные элементы фурмы. Результаты экспериментов по

продувке жидкости через центральную трубу с вводом различного количества дутья в оболочку фурмы обобщали для двух областей переменных значений: $Ar_{об} \geq Ar_{ц}$ и $Ar_{об} \leq Ar_{ц}$ при $Ar_{ц} = \text{const}$. В интервале изменения чисел Архимеда $25 \geq Ar_{об} \geq 0$ и при постоянных величинах $Ar_{ц} = 5$ и 60 за аргумент функции принимали выражение $Ar_{ц} + Ar_{об}/Ar_{ц}$. Получены следующие эмпирические уравнения для максимальных геометрических размеров, м:

при $Ar_{об} \geq Ar_{ц}$:

$$l_{н, \max} = 25,32 \cdot 10^{-3} (Ar_{ц} + Ar_{об}/Ar_{ц})^{0,35}, \quad (5)$$

$$D_{н, \max} = 3,30 \cdot 10^{-3} (Ar_{ц} + Ar_{об}/Ar_{ц})^{1,23}, \quad (6)$$

при $Ar_{об} \leq Ar_{ц}$:

$$l_{н, \max} = 0,155 (Ar_{ц} + Ar_{об}/Ar_{ц}) - 9,24, \quad (7)$$

$$D_{н, \max} = 0,056 (Ar_{ц} + Ar_{об}/Ar_{ц}) - 3,34. \quad (8)$$

Результаты расчета по уравнениям (5)–(8) свидетельствуют о том, что ввод дутья в оболочку оказывает разное влияние на линейные размеры нож-

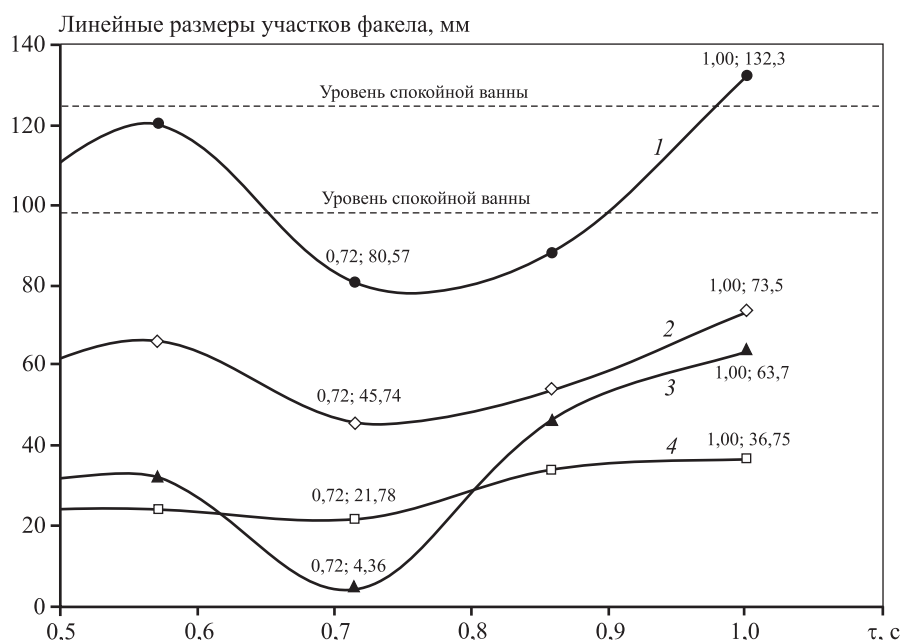


Рис. 6. Изменение характерных геометрических размеров факела во времени при совместной продувке через оболочку и центральную трубу для значений $Ar_{об} = Ar_{ц} = 25$
1 – $L_{п}$; 2 – $D_{к}$; 3 – $l_{н}$; 4 – $D_{н}$

Fig. 6. Change in typical flare geometrical dimensions in time at joint blowing through shell and central tube for values $Ar_{shell} = Ar_{center} = 25$
1 – $L_{п}$; 2 – $D_{к}$; 3 – $l_{н}$; 4 – $D_{н}$

ки. По мере увеличения отношения $Ar_{об}/Ar_{ц}$ при $Ar_{об} \geq Ar_{ц}$, величины $l_{н,маx}$ и $D_{н,маx}$ соответственно возрастают в 1,2 и 1,9 раза, т.е. в поперечном направлении размер ножки изменится в большей степени, чем в продольном. В интервале значений $Ar_{об} \leq Ar_{ц}$ линейные размеры $l_{н,маx}$ и $D_{н,маx}$ увеличиваются практически одинаково — в 1,7 раза.

На рис. 7 показано изменение величин l_n и D_n по мере распространения факела, принятое в середине исследуемого интервала ($Ar_{об} = 12$) и при $Ar_{об} > Ar_{ц}$. Для удобства расчета среднего значения максимальной скорости изменений геометрических размеров факела, определяемой как $\Delta l_n / \Delta t$ и $\Delta D_n / \Delta t$, все графики представлены в виде кусочно-линейной аппроксимации.

Математическая обработка данных рис. 7 свидетельствует о том, что ввод дутья в оболочку практически не влияет на скорость удлинения ножки, изменяющейся от 154 до 159 мм/с. Однако продувка через оболочку приводит к увеличению скорости расширения с 65 до 137 мм/с, что качественно согласуется с результатами расчетов по уравнениям (5) и (6).

Зависимость средней высоты (м) подъема брызг над спокойной поверхностью ванны в интервалах чисел Архимеда $25 \geq Ar_{об} \geq 5$ и $60 \geq Ar_{ц} \geq 12$ имеет вид

$$H_{cp} = 0,027(Ar_{об} + Ar_{ц})^{0,27}. \quad (9)$$

Более интенсивное брызгообразование при донной продувке, по сравнению с боковым дутьем, объясняется действием сил Архимеда, направленных вверх и совпадающих с вертикальным распространением донных струй.

Принимая во внимание используемое ранее положение [1] о том, что близость профилей по длине факела скоростей движения газа в затопленных струях дозвукового истечения в жидкость сохраняется на расстоянии $y = 0,005 \div 0,010$ м от среза сопла, определен поперечный размер струи в этом месте. На данном участке диаметр струи (см. рис. 4, а) составляет $(23,5 \div 29,4) \cdot 10^{-3}$ м. Полагая также, что для круглой струи профиль скоростей описывается уравнением Шлихтинга:

$$U/U_{max} = (1 - \zeta^{1,5})^2, \quad (10)$$

где U — скорость струи в поперечном сечении на расстоянии y ; U_{max} — максимальное значение скорости, равное $29,76 \cdot 10^{-3}$ м/с; $\zeta = y/r$; r — границы осесимметричной струи в рассматриваемом сечении, определяем величину U . После подстановки

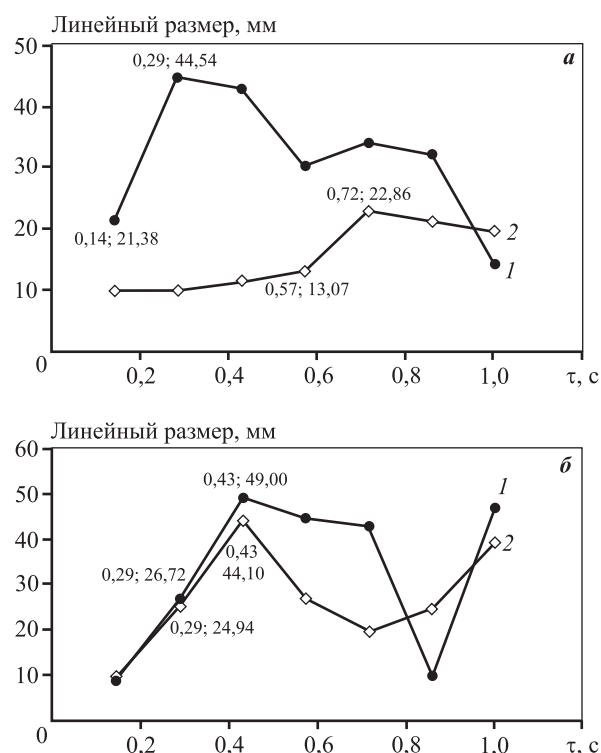


Рис. 7. Изменение характерных геометрических размеров факела l_n (1) и D_n (2) во времени при продувке через центральную трубу (а) и совместной подаче газа в оболочку и центральную трубу (б)

$Ar_{ц} = 5$; $Ar_{об} = 12$

Fig. 7. Change in typical flare geometrical dimensions l_n (1) and D_n (2) in time at blowing through central tube (a) and joint gas supply to shell and central tube (b)

$Ar_{center} = 5$; $Ar_{shell} = 12$

численных значений в уравнение (10) получим, что максимальная скорость воздуха в струе истечения в случае продувки через оболочку уменьшается до величин $U = (15,53 \div 5,37) \cdot 10^{-3}$ м/с.

Решая уравнение (10) относительно величины y и ранее полученных значений U в условиях совместного течения кольцевой и круглой струй (рис. 4, д), определено расстояние от сопла до участка, на котором сохраняется осевое совместное движение струй. В расчете принимали, что диаметр поперечного сечения на прямолинейном участке развития струи практически постоянен и составляет $19,60 \cdot 10^{-3}$ м. Полученные данные свидетельствуют о том, что при $U = \text{const}$ совместное движение струй протекает на расстоянии от сопел, равном $0,00413 \div 0,00678$ м.

Продувка через центральное сопло при более высоком значении критерия Архимеда (рис. 5, б) для

$r = 0,0135$ м (точка начала искривления оси потока) приводит к изменению величины u в более широком интервале: $0,0076—0,0095$ м.

Таким образом, с учетом геометрического масштаба моделирования следует ожидать, что использование донной фурмы в защитной газовой оболочке (воздух) при $Ar_{об} = Ar_{ц} = 25$ и $Ar_{об} = 25$ и $Ar_{ц} = 60$ позволяет экранировать взаимодействие кислорода дутья центрального канала с основной массой ванны на расстоянии $\sim 7\div 10$ см от сопел в зоне фурменного пояса ПАП.

Для анализа эффективности процессов массо- и теплообменного взаимодействия струи с расплавом определенным интерес представляет оценка скорости движения жидкости, непосредственно примыкающей к поверхности раздела фаз. На рис. 8 проиллюстрировано покадровое перемещение индикатора-метки (n) вблизи внешней границы каверны в момент ее отрыва от сопла (a) и дальнейшего свободного движения в жидкости (b). В действительности индикатор перемещается в трехмерном пространстве, однако геометрические размеры факела по условиям эксперимента контролировали на плоскости в декартовых координатах $X—Y$. Поэтому оценивали вертикальную (W_y) и горизонтальную (W_x) составляющие траекторий движения индикатора и каверны. Положение осей привязывали к соплу, что позволяло фик-

сированно контролировать изменение линейных размеров в зависимости от времени и переменной геометрии факела. При этом ось абсцисс совпадала со срезом сопла, а ось ординат была направлена по центру. Координаты индикатора определяли как проекции перемещения его геометрического центра на соответствующие оси, т.е. $\Delta y_n = y_2 - y_1$, а $|\Delta x|_n$ рассчитывали по абсолютной величине $|x_1 + x_2|$. Координаты каверны в поперечном направлении более удобно визуализировать в точках максимального положения ее экватора ($\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$), а в продольном — полюса (Π_1, Π_2), тогда $|\Delta y_k| = |y_{\Pi_2} - y_{\Pi_1}|$ и $|\Delta x_k| = |x_{\mathcal{E}_2} - x_{\mathcal{E}_1}|$.

Из кинофрагментов рис. 8 видно, что каверна после отрыва от сопла под влиянием циркуляционных течений в жидкости перемещается вниз по вертикали, натекая на сопло, а индикатор движется в противоположном направлении. Осевые вертикальные проекции скоростей перемещения индикатора в жидкости и полюса каверны оказались, соответственно, равными $W_{y_n} = \Delta y_n / \Delta t = 93,33$ мм/с и $W_{y_k} = |\Delta y_k| / \Delta t = 85,56$ мм/с. Следовательно, каверна движется вниз с осевой скоростью, практически соизмеримой с величиной W_{y_n} . Последнее означает, что встречный поток жидкости, набегая на лобовую часть каверны (полюс), движется вблизи ее поверхности в противоположном направлении с такой же скоростью, что и сама

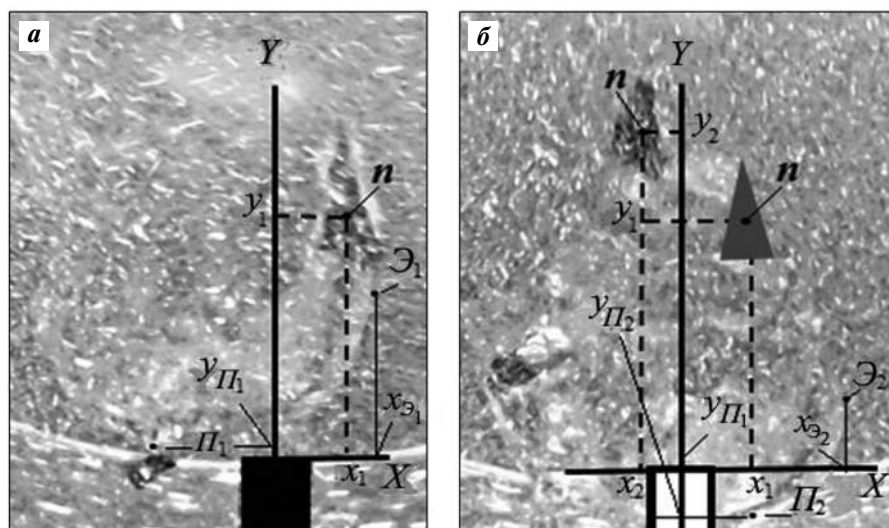


Рис. 8. Фрагменты кинограммы и система координат при движении каверны с частицей-индикатором (n) в окрестности сопел за мгновенное время распространения струи

$\tau_1 = 0,86$ с (a), $\tau_2 = 1,00$ с (b)

Fig. 8. Video fragments and coordinate system when cavity moves with indicator particle (n) near nozzles for the time of instantaneous jet spread

$\tau_1 = 0.86$ s (a), $\tau_2 = 1.00$ s (b)

каверна, обтекая поверхность раздела фаз. Вправо по оси X точка экватора смещается на расстояние $x_{э_2} - x_{э_1} = 8,71$ мм со скоростью $W_{x_k} = 62,22$ мм/с, а индикатор движется противоположно с более высокой скоростью $W_{x_n} = 116,66$ мм/с. Более высокая поперечная составляющая скорости движения жидкости, по-видимому, объясняется дополнительным влиянием тангенциальной силы, возникающей в результате кривизны реактора. Отмеченное ранее интенсивное расширение «ножки» до 137 мм/с и боковое движение расплава вблизи среза сопла со скоростью 116,66 мм/с в совокупности могут приводить к усиленному износу футеровки и дутьевых устройств. Это вызывает необходимость принятия дополнительных мер по снижению эрозивного воздействия расплава в зоне фурменного пояса ПАП в начальном участке развития струи.

Заключение

Методом холодного моделирования исследованы гидрогазодинамические процессы в жидкой ванне ПАП, протекающие при продувке расплава снизу, с помощью донной фурмы в защитной газовой оболочке. Определены характерные области взаимодействия газовой струи с жидкостью и получены эмпирические уравнения для размеров различных участков факела в зависимости от критерия Архимеда. Получены данные о структуре струи по мере ее распространения в объеме ванны. Показано, что за счет эжекции происходит вовлечение жидкости в струю, количество которой увеличивается с ростом интенсивности подачи газа в оболочку. Сформулировано предположение о том, что наличие сульфидного расплава в структуре факела на разных участках развития струи создает предпосылки для эффективного разрушения в ПАП магнетита сульфидом железа, а его отсутствие способствует образованию защитного шлакового гарнисажа. Из предположения соосного движения кольцевой и круглой струй с равными скоростями истечения при условии $Ar_{об} = Ar_{ц}$ определено расстояние от среза сопел до участка факела, на котором проявляется защитный эффект оболочки. Показано, что при свободном натекании каверны факела на сопло и после потери связи с ним скорость ее перемещения сопоставима со скоростью набегания потока жидкости вблизи поверхности зоны взаимодействия. На основании результатов исследований рассмотрены некоторые гидрогазодинамические особенности распростра-

нения донных кольцевой и круглой струй в жидкости, влияющие на эффективность работы фурм в оболочке.

Литература

1. Булатов К.В., Жуков В.П., Братыгин Е.В., Томилов Н.А., Меньшиков В.А. Исследование физических явлений в барботажной зоне плавильного агрегата «Победа» методом холодного моделирования. Сообщение 1. Исследование гидрогазодинамических закономерностей продувки жидкости газом с помощью боковой фурмы в защитной газовой оболочке. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. No. 3. С. 15—23. Bulatov K.V., Zhukov V.P., Bratygin E.V., Tomilov N.A., Mentshikov V.A. Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modeling method. Message 1. Investigation of fluid and gas dynamics of bubbling using a side-blowing gas-protected lance. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. No. 3. P. 15—23 (In Russ.).
2. Эльдарханов А.С., Нурадинов А.С., Нахаев М.Р. Физическое моделирование движения жидкой стали в промежуточном ковше при донной продувке инертным газом. *Сталь*. 2018. No. 3. С. 14—17. Eldarkhanov A.S., Nuradinov A.S., Nakhaev M.R. Physical modeling of the movement of liquid steel in the intermediate bucket at the bottom blowing of an inert gas. *Stal'*. 2018. No. 3. P. 14—17 (In Russ.).
3. Письменов С.А., Поволоцкий Д.Я., Устюгов А.А. Гидродинамика ванны при продувке металла в ковше-печи: Физическое моделирование. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2007. No. 3. С. 5—6. Pismenov S.A., Povolotskii D.Ya., Ustyugov A.A. Bath hydrodynamics when purging metal in a bucket furnace: Physical modeling. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*. 2007. No. 3. P. 5—6 (In Russ.).
4. Тимофеева А.С., Кожухов А.А., Никитченко Т.В., Камнев А.А. Холодное моделирование продувки жидкой стали инертным газом через погружную фурму и донный продувочный блок. В сб.: *Труды Междунар. науч. конф., посвященной 115-летию со дня рождения акад. А.М. Самарина* (Москва, 14—15 ноября 2017 г.). М.: ООО Интерконтакт Наука, 2017. С. 16—18. Timofeeva A.S., Kozhukhov A.A., Nikitchenko T.V., Kamev A.A. Cold modeling of purging liquid steel with an inert gas through the submersible lance and the bottom blowing unit. In: *Proc. of the Intern. scientific conference, dedicated to the 115th anniversary of the birth of Academician A.M. Samarin* (Moscow, 14—15 Nov. 2017). Moscow: Intercontact Nauka, 2017. P. 16—18 (In Russ.).

5. Юшкевич П.О., Молчанов Л.С. Холодное моделирование циркуляционных потоков в конвертерной ванне при комбинированной продувке. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2017. No. 3 (78). С. 44—50.
Yushkevich P.O., Molchanov L.S. Cold modeling of circulating streams in a converter bath with a combined purge. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv*. 2017. No. 3 (78). P. 44—50 (In Ukr.).
6. Роговский А.Н., Шипельников А.А., Скаков С.В., Бобылева Н.А., Тюленев Е.Н., Кононыхин Г.Н., Глебов В.П. Моделирование гидродинамики стали в ковше при подаче аргона через донный пористый блок. В сб.: *Труды III Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием* (Липецк, 20—22 мая 2020 г.). Липецк: ЛГТУ, 2020. С. 105—111.
Rogotovskii A.N., Shipelnikov A.A., Skakov S.V., Bobyleva N.A., Tyulenev E.N., Kononykhin G.N., Glebov V.P. Modeling of hydrodynamics of steel in a ladle with argon supply through a bottom porous block. In: *Proc. III All-Russian scientific and practical conference with intern. participation* (Lipetsk, 20—22 May 2020). Lipetsk: LGTU, 2020. P. 105—111 (In Russ.).
7. Гизатулин Р.А. Закономерности распределения газовой фазы в жидкости при продувке снизу. *Вестн. Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер. Металлургия*. 2006. No. 10 (65). С. 63—69.
Gizatulin R.A. The patterns of the distribution of the gas phase in the liquid when purging from the bottom. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Metallurgiya*. 2006. No. 10 (65). P. 63—69 (In Russ.).
8. Mazumdar D., Guthrie R. Modeling energy dissipation in slag-covered steel baths in steelmaking ladles. *Metall. Mater. Trans. B*. 2010. Vol. 41 (B) P. 976—989.
9. Nakanishi K., Fujii T., Szekely J. Possible relationship between energy dissipation and agitation in steel-processing operations. *Ironmak. Steelmak.* 1975. Vol. 2 (3). P. 193—197.
10. Булатов К.В., Якорнов С.А., Ибрагимов А.Ф., Исхаков И.И. Промышленные испытания плавки сульфидного концентрата в ПАП на кислородном дутье с использованием донных фурм. *Металлург*. 2020. No. 8. С. 36—40.
Bulatov K.V., Yakornov S.A., Ibragimov A.F., Iskhakov I.I. Industrial tests of sulphide copper concentrate melting in smelter «Pobeda» on oxygen blow using bottom tuyeres. *Metallurg*. 2020. No. 8. P. 36—40 (In Russ.).
11. Булатов К.В., Якорнов С.А., Ибрагимов А.Ф., Исхаков И.И., Жуков В.П. Горизонтальный конвертер и способ совмещенной плавки-конвертирования: Пат. 2734613 (РФ). 2020.
Bulatov K.V., Yakornov S.A., Ibragimov A.F., Iskhakov I.I., Zhukov V.P. Horizontal converter and method of combined melting-converting: Pat. 2734613 (RF). 2020 (In Russ.).
12. Chen L., Hao Z.D., Yang T.Z., Liu W.F., Zhang D.C., Zhang L., Bin S., Bin W.D. A comparison study of the oxygen-rich side blow furnace and the oxygen-rich bottom blow furnace for liquid high lead slag reduction. *JOM*. 2015. Vol. 67. P. 1123—1129.
13. Zhao B., Cui Z., Wang Z.A. New copper smelting technology bottom blown oxygen furnace developed at dongying fangyuan nonferrous metals. In: *Mater. 4-th Intern. Symp. on high temperature*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. P. 1—10.
14. Cui Z., Shen D., Wang Z. New process of copper smelting with oxygen enriched bottom blowing technology. Youse Jinshu, 2010.
15. Jiang X., Cui Z., Chen M., Zhao B. Study of plume eye in the copper bottom-blown smelting furnace. *Metall. Mater. Trans. B*. 2019. Vol. 50. P. 765—778.
16. Shui L., Cui Z.X., Ma X.D., Rhamdhani M.A., Nguyen A.V., Zhao B.J. Mixing phenomena in a bottom blown copper smelter: A water model study. *Metall. Mater. Trans. B*. 2015. Vol. 46. P. 1218—1225.
17. Wang Q.M., Guo X.Y., Wang S.S., Liao L.L., Tian Q.H. Multiphase equilibrium modeling of oxygen bottom-blown copper smelting process. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. P. 2503—2511.
18. Shao P., Jiang L. Flow and mixing behavior in a new bottom blown copper smelting furnace. *Int. J. Mol. Sci.* 2019. Vol. 20. No. 22. Art. 5757. <https://doi.org/10.3390/ijms20225757>.
19. Shui L., Cui Z., Ma X., Jiang X., Chen M., Xiang Y., Zhao B. A water model study on mixing behavior of the two-layered bath in bottom-blown copper smelting furnace. *JOM*. 2018. Vol. 70 (10). P. 2065—2070.
20. Zhang Z.Y., Chen Z., Yan H.J., Liu F.K., Liu L., Cui Z.X., Shen D.B. Numerical simulation of gas-liquid multiphase flows in oxygen enriched bottom-blown furnace. *Chin. J. Nonferr. Met.* 2012. Vol. 22. P. 1826—1834.
21. Черемисин Д.Д. Разработка математических моделей процесса огневого рафинирования меди в агрегатах с донной продувкой: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2019.
Cheremisin D.D. Development of mathematical models of the process of fire refining copper in the aggregates with bottom blowing: Abstract of a thesis of the dissertation of Cand. Sci. (Eng.). Ekaterinburg: URFU, 2019 (In Russ.).
22. Сурин В.А., Назаров Ю.Н. Массо- и теплообмен, гидрогазодинамика металлургической ванны. М.: Металлургия, 1993.
Surin V.A., Nazarov Yu.N. Mass and heat transfer, hydro-gas dynamics of a metallurgical bath. Moscow: Metallurgiya, 1993 (In Russ.).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ ПЕТАЛИТОВОЙ РУДЫ ХЛОРИДОВОЗГОНОЧНЫМ ОБЖИГОМ

© 2022 г. И.М. Комелин*

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

Статья поступила в редакцию 04.03.21 г., подписана в печать 15.04.21 г.

Аннотация: Проведены полупромышленные испытания хлоридовозгоночной технологии извлечения лития из петалитовой руды с попутным получением цементного клинкера. Определены основные технико-экономические показатели производства карбоната лития. Метод хлоридовозгоночного обжига позволяет совместить обжиг руды и возгонку лития с процессом получения (обжигом) портландцементного клинкера. Таким образом появляется возможность распределить энергозатраты высокотемпературного обжига на гораздо больший объем продуктов — клинкер и соли лития. Извлекаемый литий в виде паров хлорида лития улавливается водным поглотительным раствором, имеющим многократно меньший объем по сравнению с объемами выщелачивающих растворов в известковой, сернокислотной или автоклавной щелочной технологиях. Соответственно уменьшаются потоки перерабатываемых растворов, что существенно экономит реактивы и энергию при их переработке, а также значительно снижает капитальные затраты на емкостное оборудование. Благодаря высокому содержанию в литиевых алюмосиликатных рудах оксидов алюминия и кремния возможно их использование в производстве цементного клинкера вместо глинистого компонента шихты.

Ключевые слова: литий, петалит, хлоридовозгоночный обжиг, карбонат лития, портландцементный клинкер, цемент.

Комелин И.М. — вед. эксперт Центра инжиниринга промышленных технологий НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: komelin@mail.ru.

Для цитирования: Комелин И.М. Извлечение лития из петалитовой руды хлоридовозгоночным обжигом. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 1. С. 15–26. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-15-26.

Lithium extraction from petalite ore by chloride sublimation roasting

I.M. Komelin

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

Received 04.03.2021, accepted for publication 15.04.2021

Abstract: Pilot plant tests were carried out for the technology for chloride sublimation of lithium from petalite ore with concurrent cement clinker production. Main technical and economic indicators of lithium carbonate production were determined. Chloride sublimation roasting allows combining ore roasting and lithium sublimation with the process of Portland cement clinker production (roasting). Thus, it becomes possible to distribute energy expenditure for high-temperature firing over a much larger volume of products — clinker and lithium salts. Lithium recovered in the form of lithium chloride vapors is captured by an aqueous absorption solution, which has a much smaller volume compared to the volumes of leaching solutions in lime, sulfuric acid or autoclave alkaline technologies. Correspondingly, the flows of processed solutions are reduced, which significantly saves reagents and energy during their processing and significantly reduces the capital costs of tank equipment. Due to the high content of aluminum and silicon oxides in lithium aluminosilicate ores, it is possible to use them in the production of cement clinker instead of the clay component of the charge.

Keywords: lithium, petalite, chloride sublimation roasting, lithium carbonate, Portland cement clinker, cement.

Komelin I.M. — leading expert of Industrial Technology Engineering Center of National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: komelin@mail.ru.

For citation: Komelin I.M. Lithium extraction from petalite ore by chloride sublimation roasting. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 15–26 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-15-26.

* В работе принимали участие А.Б. Златковский, Н.Н. Койгушский, Е.А. Комелина и Л.С. Карпова.

Введение

Растущее потребление литиевых аккумуляторов и электромобилей стимулирует рост литиевой промышленности. Кроме аккумуляторов литий широко применяется в керамической, стекольной, смазочной, металлургической промышленности и медицине. По прогнозам, производство литий-ионных аккумуляторов значительно увеличит спрос на литий в ближайшем будущем.

Для представления о потенциальном спросе на литий: например, для производства одного аккумулятора электромобиля «Tesla Model S» требуется 63 кг карбоната лития. Выпуск электромобилей в 2020 г. достиг 4,2 % от мирового выпуска автомобилей, или 3,24 млн шт. (из них «Tesla» — 500 тыс. шт./год), а к 2030 г. каждый четвертый выпускаемый автомобиль будет с электроприводом [1]. Также непрерывно растет производство литиевых аккумуляторов для аварийных источников питания, мобильных телефонов, планшетов, ноутбуков, велосипедов, самокатов и прочих мобильных устройств [2].

Литий не образует в природе концентрированных месторождений. В разведанных на территории бывшего СССР рудах содержание оксида лития не превышает 1,5 % [3]. Переработка такого бедного сырья традиционными методами (обжиг, выщелачивание, очистка растворов, концентрирование и выделение лития из растворов) требует высоких энергозатрат, больших потоков сырья, реактивов,

промпродуктов, а также обязательного решения проблемы утилизации твердых отходов.

В отличие от солевых источников, для извлечения лития из сподумена, лепидолита, петалита, амблигонита и эвкриптита необходимо гораздо больше технологических процессов. Из-за высоких энергозатрат на термообработку и упаривание растворов, больших расходов реактивов и необходимых материалов производство лития из твердых минералов является гораздо более дорогостоящим процессом, чем добыча из рассолов, даже несмотря на то, что эти минералы имеют более высокое содержание лития, чем в гидроминеральных месторождениях. Из вышеуказанных минералов сподумен является наиболее часто используемым для производства лития. После добычи и крупного дробления сподумен нагревают до 1100 °С, а затем охлаждают до 65 °С. Затем его измельчают до –0,35 мм и снова нагревают до 250 °С с концентрированной серной кислотой. Затем следуют операции выщелачивания сульфатного спека, фильтрации пульпы, промывки нерастворимого остатка водой, нейтрализации и очистки раствора. В очищенный литийсодержащий раствор добавляют карбонат натрия, и полученный карбонат лития кристаллизуется, нагревается, фильтруется, промывается от хлорида натрия и сушится [4, 5].

Сравнение себестоимости добычи лития из сподуменового концентрата и из солевых источников, по данным [6], приведено на рис. 1.

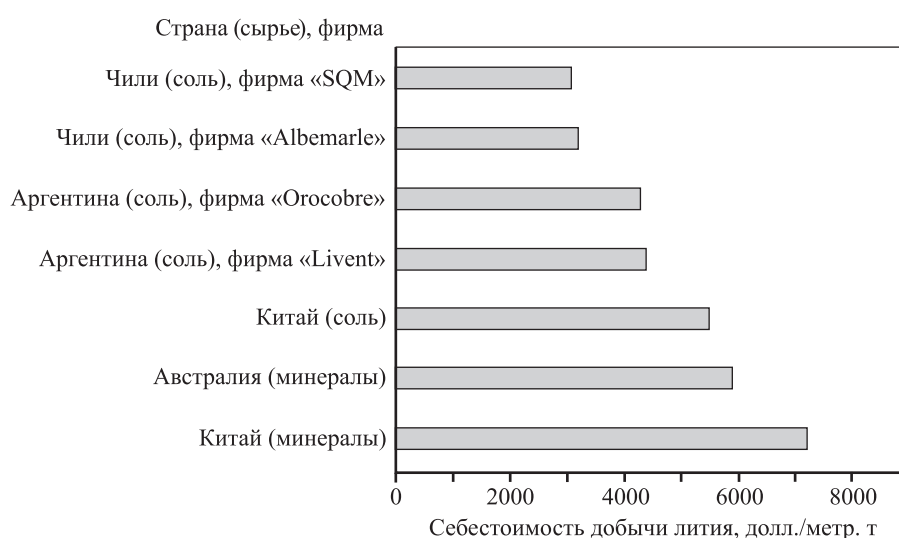


Рис. 1. Себестоимость добычи лития из минерального сырья и из солевых источников [6]

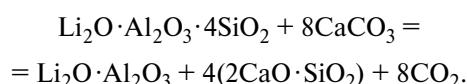
Fig. 1. Cost price of lithium production from mineral raw materials and from salt sources [6]

Добыча лития из бедного алюмосиликатного сырья (менее 3 % Li_2O) из-за высоких энергетических затрат, большого расхода реактивов и многостадийности производства неконкурентоспособна добыче из гидроминеральных (солевых) месторождений. Исключение составляет австралийский сподуменовый концентрат (китайской фирмы «Talison Lithium»), содержащий 7,5 % оксида лития. Производство солей лития в 2020 г. (кроме Австралии с ее сподуменовым месторождением Гринбуш, где добывается 35 % мирового производства карбоната лития) ведется из рассолов или рапы солевых озер и сосредоточено в преобладающих масштабах в Чили (Salar de Atacama), Аргентине (Salar de Hombre Muerto), США (соляные озера шт. Невада), Боливии (солончак Salar de Uyuni) и Китае (солевые озера Zabayu и Taijinaier).

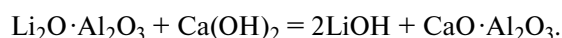
На территории Украины разведаны только рудные пегматитовые литиевые месторождения (Полоховское, Станковатское и Шевченковское) и отсутствуют запасы гидроминерального сырья [7]. Поэтому задача снижения стоимости производства лития из алюмосиликатных руд особенно актуальна для Украины.

Применяемые для извлечения лития чаще всех остальных технологий сернокислотная и известковая схемы переработки литиевых руд (сподумена, лепидолита) обладают следующими недостатками: 1) необходимость высокотемпературной обработки руды; 2) использование большого объема растворов для выщелачивания солей лития; 3) образование значительного объема экологически вредных отходов. Значимость этих факторов обусловила прекращение производства солей лития из сподуменовой руды Завитинского месторождения в 1997 г. С тех пор по настоящее время Россия всю потребность в солях лития покрывает импортом карбоната лития.

Известковая технология включает спекание литиевой руды с известняком при $t = 1200 \div 1250$ °C:



При выщелачивании спека водой в присутствии избытка извести алюминат лития разлагается с образованием гидроксида лития:



Для выщелачивания руды или концентрата с равным количеством обожженного известняка тре-

буется двойное по объему количество воды и еще столько же промывных вод. При выщелачивании спека известняка с рудой, содержащей 1,5 % Li_2O , для получения 1 т карбоната лития необходимо переработать 3025 м³ раствора с концентрацией 0,16 г/л Li_2O . Переработка такого огромного объема раствора требует больших энергозатрат (особенно на упаривание).

В сернокислотной технологии:

— используется высокотемпературный (1100 °C) нагрев руды, который требует высоких энергозатрат;

— образуется нерастворимый остаток, пропитанный 93 %-ной серной кислотой (избыток кислоты 30—40 % от теоретически необходимого количества), который необходимо нейтрализовывать, промывать и выбрасывать в отвал с соответствующими затратами на экологические мероприятия;

— получаемые объемы перерабатываемых растворов выщелачивания руды в 2 раза превышают объем руды, а объемов промывки используется еще в 2 раза больше, поэтому при выщелачивании руды с 1,5 % Li_2O на производство 1 т карбоната лития при извлечении 80 % потребуется переработать 1500 м³ раствора с 0,32 г/л Li_2O .

Переработка таких объемов растворов, которые образуются в известковой или сернокислотной технологиях, требует соответствующих энергетических, трудовых и материальных затрат на обслуживание оборудования и капитальных затрат на его приобретение и монтаж.

По этим причинам извлечение лития из бедных руд известковой и сернокислотной технологиями убыточно.

В последнее время предпринимаются попытки снизить стоимость переработки за счет утилизации отходов. Предложено [8] использовать остатки переработки литиевых руд по классической известковой технологии (спекание с известью и выщелачивание водой) в производстве портландцементного клинкера. Однако для выщелачивания спека сподуменовой руды (1,35 % Li_2O) с добавкой извести необходимы большие объемы технологических растворов, требующие оборудования соответствующих размеров и капитальных затрат, а получаемый после выщелачивания остаток спека пригоден для использования в производстве цемента только после повторного обжига при $t = 1300 \div 1400$ °C. То есть преимуществом для производства цемента остается только применение литиевого сырья в качестве бесплатного заменителя

глинистого сырья (отходы переработки алюмосиликатного сырья), но высокие энергозатраты на извлечение лития не снижаются.

Известен способ извлечения лития из петалитовой руды без высокотемпературной обработки [9]. Предлагается автоклавным выщелачиванием высококонцентрированным раствором щелочи (450 г/дм^3) с добавкой извести получать алюминатный раствор с $2\text{--}3 \text{ г/дм}^3 \text{ Li}_2\text{O}$ и $29\text{--}40 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, из которого в дальнейшем выделяется литий в виде гидроалюмината лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Образующийся автоклавный шлам, %: $0,51\text{--}1,02 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $0,04 \text{ Li}_2\text{O}$; $34,81\text{--}34,90 \text{ SiO}_2$; $34,49\text{--}35,49 \text{ CaO}$; $18,66\text{--}20,06 \text{ Na}_2\text{O}$; $8,13\text{--}8,33$ п.п.п — с целью утилизации надо промывать большим количеством воды от щелочи. А большие объемы промвод требуют соответствующих энергозатрат на концентрирование и переработку. Для использования шлама (остатков руды) после выщелачивания лития в производстве цемента, так же как в известковой технологии, необходим высокотемпературный обжиг. Высокое содержание в шламе Na_2O ограничивает его применение в производстве портландцементного клинкера. Использование же в производстве больших объемов такого дорогого реагента, как NaOH , значительно увеличивает стоимость получаемых литиевых продуктов.

Таким образом, упомянутые традиционно применяемые схемы переработки бедных по литию пегматитовых руд не обеспечивают конкурентоспособного уровня затрат по сравнению с извлечением лития из солевых источников. А именно только такие бедные руды и составляют все разведанные месторождения в Украине и России.

Попытки удешевить производство лития из сподуменовой руды предпринимались еще в годы второй мировой войны. В США было организовано в крупных промышленных масштабах производство лития из сподуменовой руды хлоридовозгоночным обжигом с попутным производством цементного клинкера [10].

Физико-химические процессы извлечения лития при хлоридовозгоночном обжиге из сподуменового концентрата описаны А.А. Фурманом [11]. Сподуменовый концентрат смешивают с известняком и хлоридом кальция в соотношении $1 : 3 : 0,5$ и подвергают нагреву до 1200°C . Испаряющиеся хлориды щелочных металлов улавливают в электрофильтрах или в скрубберах с последующей очисткой уловленного хлорида лития. Общий вы-

ход Li составлял 90 %. В работе [12] указывается на то, что хлоридовозгоночный обжиг применим не только для сподумена, но и для лепидолита и петалита.

Из известных методов выделения лития из пегматитовых руд [13, 14] наибольшее предпочтение вызывает метод хлоридовозгоночного обжига, так как во всех остальных методах требуются предварительный обжиг руды при высокой температуре ($900\text{--}1000^\circ\text{C}$) с соответствующей затратой топлива (за исключением автоклавной щелочной технологии, упомянутой выше) и последующая обработка реагентами с образованием большого количества реакционной массы и еще большего количества растворов и промвод, которые необходимо очищать от примесей, концентрировать, выделять литий и обезвреживать маточники [15—27].

Метод хлоридовозгоночного обжига позволяет совместить обжиг руды и возгонку лития с процессом получения (обжигом) портландцементного клинкера. Таким образом, появляется возможность распределить энергозатраты на высокотемпературный обжиг на гораздо больший объем продуктов — клинкер и соли лития. Извлекаемый литий в виде паров хлорида лития улавливается водным поглотительным раствором, имеющим многократно меньший объем по сравнению с объемами выщелачивающих растворов в известковой, сернокислотной или автоклавной щелочной технологиях. Соответственно уменьшаются потоки подвергаемых переработке растворов, что существенно экономит реактивы и энергию (расход теплоносителя на упаривание промвод и расход электроэнергии на питание приводов насосов, мешалок и пр.). Также значительно снижаются капитальные затраты на емкостное оборудование. Благодаря высокому содержанию в литиевых алюмосиликатных рудах оксидов алюминия и кремния возможно их использование в производстве цементного клинкера вместо глинистого компонента шихты. Оксид кремния в литиевых рудах способствует термогидролизу хлорида кальция при обжиге, связывая образующийся CaO в силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [28], и получению клинкера с минимальным остаточным содержанием хлора, что улучшает его качество. Введение в цементную сырьевую смесь (шихта для получения цементного клинкера) соединений хлора снижает расход топлива благодаря ускорению твердофазных реакций клинкерообразования (образования двух- и

трехкальциевых силикатов и алюмосиликатов) и существенной интенсификации процессов за счет жидкофазного спекания клинкера [29]. До настоящего времени использование хлоридных солей в производстве цемента сдерживается отсутствием в цементном производстве специальных установок для обезвреживания хлорсодержащих газов [30]. Благодаря наличию мокрой газоочистки для выходящей из вращающейся печи парогазовой смеси (каскадно-пенного абсорбера) появляется возможность реализации вышеупомянутых преимуществ в технологии хлоридовозгоночного обжига литиевых руд с попутным производством портландцементного клинкера.

Заинтересованность потенциальных заказчиков в разрабатываемой технологии получения карбоната лития с попутным производством цементного клинкера обусловлена ее преимуществами по сравнению с существующими способами переработки алюмосиликатных руд:

— хлоридовозгоночная технология извлечения лития из бедных литиевых руд позволяет использовать остаток руды после извлечения лития в производстве портландцементного клинкера;

— извлечение лития и высокотемпературный обжиг шихты, при котором происходит образование клинкерных минералов, осуществляются в одном технологическом процессе, что дает возможность снизить себестоимость производимых продуктов (карбоната лития и клинкера) за счет распределения затрат на большой объем продуктов по сравнению с традиционными способами переработки литиевых руд;

— при сложившемся уровне цен на литиевую продукцию традиционные гидрометаллургические технологии переработки алюмосиликатных литиевых руд и концентратов с содержанием Li_2O менее 3 % не обеспечивают рентабельность про-

изводства из-за высоких энерго- и материальных затрат на переработку;

— предлагаемая технология переработки литиевого сырья с попутным производством цементного клинкера выгодно отличается от традиционных известковой и сернокислотной технологий отсутствием твердых отходов производства, подлежащих захоронению с соответствующими затратами на охрану природы, меньшими объемами перерабатываемых растворов и меньшим количеством реагентов.

Экспериментальная часть

Настоящая работа была проведена для определения основных технико-экономических показателей извлечения лития из петалитовой руды хлоридовозгоночным обжигом с попутным производством цементного клинкера. Исследования выполнены по заказу КП «Кировгеология» (г. Киев). Эксперименты проведены на опытной печи Харьковского опытного цементного завода (ХОЦЗ).

Пробу петалитовой руды Полоховского месторождения (Кировоградская обл., Украина) предоставил УкрГИМР (ныне КО УкрГТРИ). Проба представляет собой необогащенный дробленный рудный материал, полученный в УкрГИМРе в 1999 г. при обработке крупнообъемной (305 т) представительной пробы петалитовой руды из центральной части 1-й рудной залежи Полоховского литиевого месторождения. Подробные сведения о месторождении руды описаны в работе [9]. Масса технологической пробы составляла 1 т, крупность материала — менее 1 мм. Химический состав руды представлен в табл. 1.

Минеральный состав мелкозернистой петалитовой руды 1-го рудного тела, мас. %: петалит — 27,6, альбит — 28,0, калиевый шпат — 20,9, кварц —

Таблица 1. Химический состав петалитовой руды

Table 1. Chemical composition of petalite ore

Компонент	Доля, мас. %	Компонент	Доля, мас. %	Компонент	Доля, мас. %
Li_2O	1,30	CaO	0,59	п.п.п	0,54
K_2O	2,26	MgO	0,007	в том числе:	
Na_2O	3,30	MnO	0,09	CO_2	0,11
SiO_2	74,10	Rb_2O	0,04	Nb_2O_5	0,002
Al_2O_3	16,54	Cs_2O	<0,003	Ta_2O_5	0,002
Fe_2O_3	0,47	P_2O_5	0,48	SnO_2	0,006

21,7, сподумен — 1,0. Остальное — трифилин, апатит, гранат, хризоберилл и силлиманит.

Два предварительных обжига, проведенные с целью создания обмазки печи литийсодержащей шихтой, показали, что существующее оборудование для улавливания пыли, выносимой из печи обжига (пылевая камера и циклон), позволяет уловить только 10–12 % лития. Поэтому дальнейшие обжиги были выполнены после оснащения печи оборудованием для мокрого улавливания пыли и возгонов (абсорбером).

Как показали проведенные испытания, уловить испаряющиеся хлориды отдельно от пыли шихты невозможно, а наличие хлорида кальция в преобладающих количествах в составе испаряющихся хлоридов делает вообще неосуществимым выделение хлорида лития из образующейся смеси. Поэтому испаряющиеся хлориды совместно с выносимой из печи пылью целесообразнее перерабатывать гидрометаллургическим методом.

В качестве основного улавливающего аппарата был использован каскадно-пенный абсорбер. Он представляет собой разновидность высокоинтенсивного безрешетчатого пенного аппарата. Проходя под опущенной в жидкость перегородкой, газ выталкивает и диспергирует часть ее на своем пути. При этом образуется высокотурбулентная динамически устойчивая пена, состоящая из отдельных тонких пленок и микроструктур запыленного газа и жидкости, создающих малое сопротивление массопереносу как благодаря их толщине, так и за счет интенсивного обмена поверхности межфазного контакта. Эта пена возникает исключительно за счет энергии газового потока, без специальных вспенивателей, и полностью распадается при отключении прососа газа.

Для приготовления сырьевой смеси был использован хлорид кальция высшего сорта (ГОСТ 450-77). Красный шлам — отход производства глинозема Николаевского глиноземного завода (Украина) имел состав, мас. %: 4,66 SiO_2 , 47,7 Fe_2O_3 , 9,0 Al_2O_3 , 22,3 CaO , 0,48 Na_2O , 5,09 TiO_2 , 10,77 H_2O . Красный шлам применяли в качестве железосодержащей добавки к шихте.

Для осаждения кальция из поглотительного раствора был взят сульфат натрия технический (ГОСТ 1363-47, 1 сорт — не менее 95 мас. % Na_2SO_4).

Для очистки раствора и осаждения карбоната лития использованы барий хлористый технический (двухводный) (ГОСТ 742-78, содержание

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — не менее 96,5 мас. %) и техническая сода кальцинированная марки А (ГОСТ 5100-85).

Для приготовления растворов соды и хлорида бария брали воду питьевую, соответствующую ГОСТ 2874-82. В промышленном производстве возможно применение промвод карбоната лития.

Для очистки карбоната лития методом растворения в воде и выделения из раствора при его нагреве использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Технологический процесс включал следующие операции: измельчение сырья; смешение и грануляция шихты; хлоридовозгоночный обжиг пенталитовой руды; мокрое улавливание хлоридных возгонов и пыли с получением литийсодержащего раствора; очистка полученного раствора от примесей (хлоридов натрия, калия, кальция, железа и др.); осаждение карбоната лития; очистка карбоната лития и его сушка.

Обжиг проводили во вращающейся печи диаметром 0,5 м и длиной 7 м, оборудованной для улавливания пыли пылевой камерой (одновременно выполняющей роль загрузочной головки печи) и каскадно-пенным абсорбером, расположенным на расстоянии 2 м от пылевой камеры. Газоход, соединяющий пылевую камеру и каскадно-пенный абсорбер, являлся также и теплообменником для подогрева дутья. Газы просасывались через печь,

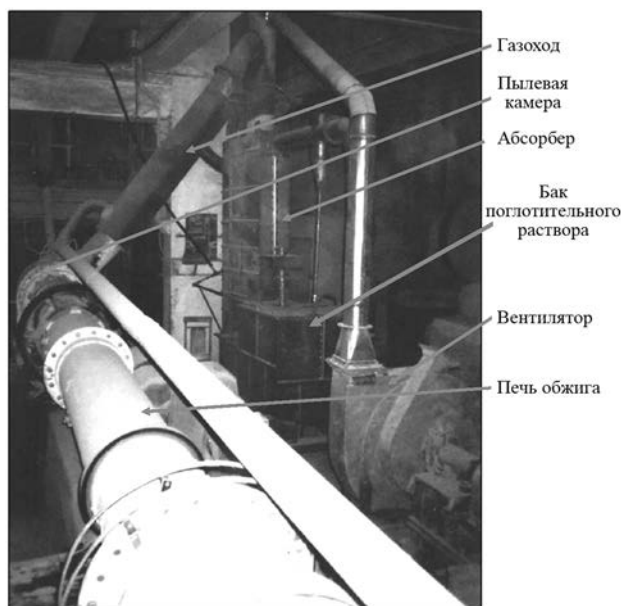


Рис. 2. Вращающаяся печь обжига литийсодержащей шихты

Fig. 2. Rotary furnace for lithium-containing charge roasting

пылевую камеру, газоход и абсорбер центробежным вентилятором высокого давления. Фотография опытной печи приведена на рис. 2.

Результаты испытаний

Состав шихты и показатели процессов обжига представлены в табл. 2.

В первом обжиге при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и содержании в шихте хлорида кальция 11 % наблюдалось на-

Таблица 2. Состав шихты и показатели процессов обжига

Table 2. Charge composition and roasting process indicators

Показатель	Величина по обжигам		
	1	2	3
Состав шихты, мас. %:			
известняк Каракубский (54 % CaO)	67	75,2	70,8
петалитовая руда (1,3 % Li ₂ O)	22	19,8	17,2
CaCl ₂ тв. (96,5 %)	11	5	8,15
красный шлам (48 % Fe ₂ O ₃)	0	0	3,85
Масса шихты, кг	214	286	317
Температура обжига, °C	1200	1400	1350
Извлечение лития, отн. %	56	85	84
Хлор в клинкере, мас. %	0,460	0,045	0,055
Масса клинкера, кг	130	147	170
Литий в клинкере, мас. %	0,121	0,026	0,021
Масса нерастворимого остатка от выщелачивания пыли, возгонов и кека из абсорбера, кг*	12,5	17,8	18,7
Литий в нерастворимом остатке абсорбера, мас. %		0,029	
* Учтено пропорционально массе шихты.			

стылеобразование (налипание сырьевой смеси на футеровке печи), поэтому печь пришлось дважды останавливать (тушить горелку) и очищать ее от намерзших колец шихты. По этой причине клинкер первого обжига содержал значительную часть необожженной шихты. Во втором и третьем обжиге настылеобразования не было.

Температура отходящих газов в пылевой камере в начале обжига составляла 650 °C, а к его окончанию поднималась до 750 °C. Температура погло- тительного раствора в абсорбере в конце обжига достигала температуры кипения.

Из полученных данных следует, что наилучшие показатели по извлечению лития и качеству клин- кера имеет шихта с 5 % CaCl₂, а температура обжи- га должна быть не менее 1400 °C.

Объем поглотительного раствора (со всех обжи- гов), слитого из циркуляционного бака и абсорбе- ра после проведения всех трех обжигов, составлял 590 л. Раствор имел слабокислую реакцию (pH = 5,5). Поскольку при проведении обжига происхо- дит упаривание поглотительного раствора, он был упарен до объема 49,75 л. Содержание солей в нем приведено в табл. 3. Масса возгонов, собранных со стенок газохода, составила 20 кг, масса пыли из пылевой камеры — 5,5 кг (со всех обжигов). Пыль пылевой камеры и возгоны газохода представляли собой рыхлый, очень гигроскопичный порошок, быстро увлажняющийся на воздухе. При выще- лачивании водой (Т/Ж = 1/2) получены растворы, состав которых приведен в табл. 3. Кек из циркуля- ционного бака абсорбера представлял собой пыль, уловленную в абсорбере и осажденную на дно бака для поглотительного раствора. Этот кек был из- влечен из бака после проведения всех обжигов и высушен. Масса сухого кека составила 25 кг.

В процессе улавливания возгонов и пыли при мокрой пылегазоочистке выходящей из враща- ющейся печи пылепарогазовой смеси образуется пульпа, состоящая из воды, пыли шихты (CaO,

Таблица 3. Содержание солей в поглотительном растворе абсорбера и в растворах выщелачивания пыли пылевой камеры и возгонов газохода

Table 3. Salt content in absorber solution and solutions for slag pit dust and gas duct sublimate leaching

Наименование раствора	Концентрация, г/л			
	LiCl	KCl	NaCl	CaCl ₂
Раствор выщелачивания пыли пылевой камеры	5,38	1,1	5,0	12,5
Раствор выщелачивания возгонов газохода	5,47	3,32	4,33	14,40
Поглотительный раствор абсорбера упаренный	28,7	32,1	124,2	273,0

Таблица 4. Распределение лития по продуктам обжига

Table 4. Lithium distribution by roasting products

Продукты обжига	Доля лития в продуктах, отн. %		
	Обжиг 1	Обжиг 2	Обжиг 3
Клинкер	25,7	5,19	5,04
Раствор выщелачивания пыли пылевой камеры	1,3	1,41	1,62
Раствор выщелачивания возгонов газохода	4,7	5,20	5,99
Поглотительный раствор абсорбера	50,6	78,38	76,37
Кек из циркуляционного бака абсорбера	0,3	0,34	0,40
Нерастворимый остаток выщелачивания пыли и возгонов	1,0	1,22	1,27
Всего обнаружено*	83,5	91,8	90,7
Всего уловлено в перерабатываемые растворы	56,5	85,0	84,0

* Большая невязка объясняется трудностью отбора представительной средней пробы твердых продуктов (сырьевой смеси, возгонов, кека и клинкера).

петалит), хлоридов лития, натрия, калия, железа и кальция. Хлорид кальция в шихте при обжиге подвергается термогидролизу с выделением хлорида водорода и повторно образуется на поверхности гранул клинкера (откуда уносится потоком газов) или уже в пылепарогазовой смеси при взаимодействии с пылью оксида кальция. Наличие хлорида кальция в пыли пылевой камеры и в возгонах газохода указывает на то, что реакция нейтрализации хлорида водорода проходит в печи, а не в растворе абсорбера — этим объясняется такое высокое содержание хлорида кальция в поглотительном растворе. Расчет показывает, что если бы образующийся при термогидролизе хлорида кальция в шихте хлорид водорода не реагировал с пылью известняка, то концентрация HCl в поглотительном растворе составляла бы 5 %, что соответствовало бы $\text{pH} = 1$. Практическое отсутствие кислой реакции в поглотительном растворе ($\text{pH} = 5,5$) подтверждает это предположение. Распределение лития, введенного в печь с петалитовой рудой, по продуктам обжига представлено в табл. 4.

Переработка промпродуктов

Наличие хлорида кальция в получаемых растворах не позволяет применить схему очистки, заключающуюся в высаливании примесных солей хлоридом водорода [31], так как хлорид лития кристаллизуется совместно с хлоридом кальция.

Выделение лития из такого раствора наиболее экономично с использованием сорбционной технологии, например, с применением сорбента на

основе ДГАЛ-Cl [32, 33], но в данном исследовании был использован метод химической очистки раствора, осаждения карбоната лития и его последующей очистки.

Поскольку при проведении обжига наибольший выход лития происходит в поглотительный раствор абсорбера, для дальнейшего изучения был выбран этот раствор. Остальные растворы имеют сходный состав (см. табл. 3) и при добавлении в поглотительный раствор абсорбера несущественно изменяют его состав.

Для оценки степени загрязнения карбоната лития карбонатом кальция первоначально опробована схема очистки без предварительного отделения кальция из раствора. Проводили упаривание пробы поглотительного раствора до температуры кипения $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, кристаллизацию хлоридов натрия и калия и осаждение карбонатов кальция и лития раствором соды. Смесь карбонатов после промывки подвергали очистке растворением в воде с продувкой углекислым газом и фильтрацией пульпы. Получающийся маточник после кипячения выделял карбонат лития с примесью 10,5 % карбоната кальция. Такое высокое содержание карбоната кальция объясняется увеличением его растворимости в присутствии углекислого газа [34].

Для уменьшения содержания примеси кальция в получаемом карбонате лития в дальнейшем, для выделения лития из поглотительного раствора, была применена следующая схема:

— отделение кальция из поглотительного раствора при $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ осаждением в виде сульфата каль-

ция путем добавления сульфата натрия с последующей фильтрацией образующейся пульпы;

— очистка фильтрата и промвод сульфата кальция от растворенного сульфата кальция (растворимость CaSO_4 — 1,94 г/л) содой, а именно прибавлением раствора соды до $\text{pH} = 10\div 12$ (растворимость CaCO_3 — 0,038 г/л при $t = 50^\circ\text{C}$);

— очистка полученного раствора от сульфат-иона добавлением хлорида бария (растворимость BaSO_4 — 0,0024 г/л при $t = 20^\circ\text{C}$);

— упаривание очищенного раствора до плотности 1,25 г/см³ (при $t = 18^\circ\text{C}$) в несколько этапов (упаривание, кристаллизация NaCl и KCl , отделение маточника (содержание NaCl и KCl — по 0,1 %), промывка кристаллов солей, объединение промвод и маточника и их упаривание, кристаллизация);

— осаждение черного карбоната лития из упаренного маточника добавлением раствора соды до $\text{pH} = 13\div 14$;

— отделение осадка черного карбоната лития из пульпы фильтрацией;

— очистка черного карбоната лития растворением в холодной деионизованной воде, отделением нерастворимого остатка фильтрацией и осаждением очищенного карбоната при кипячении фильтрата;

— отделение осажденного очищенного карбоната лития фильтрацией горячей пульпы и промывка осадка карбоната лития горячей водой ($>90^\circ\text{C}$) от остатков маточника;

— сушка кеков очищенного карбоната лития (Li_2CO_3) и гипса (CaSO_4) и промытой смеси солей $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (выделившихся при упаривании и кристаллизации) с получением товарных продуктов.

Качество полученного карбоната лития после очистки растворением в воде, а также растворением в воде с продувкой углекислым газом и по-

следующим выделением из раствора кипячением приведено в табл. 5.

Очищенный растворением в воде карбонат лития соответствует требованиям ТУ 6-09-3728-83 марки «Ч».

При отделении кальция из раствора осаждением в виде сульфата кальция получается густой, плохо фильтруемый кек, который нужно промывать большим количеством воды для отделения растворенного хлорида лития, а получаемые промводы — упаривать и объединять с маточником.

При промышленном использовании хлоридовозгоночного обжига будет осуществляться возврат маточников и промвод на стадию улавливания лития (в абсорбер), вследствие чего концентрация лития в поглотительном растворе будет увеличиваться, а интенсивное испарение поглотительного раствора в абсорбере за счет теплообмена с выходящими из печи газами с температурой $400\text{—}450^\circ\text{C}$ позволит исключить стадию упаривания и сразу направлять горячий концентрированный поглотительный раствор абсорбера на фильтрацию, очистку и кристаллизацию.

Получаемый портландцементный клинкер в обжиге 2 соответствовал марке 400 на портландцемент белый (ГОСТ 965-89), а в обжиге 3 — марке 300 на шлакопортландцемент (ГОСТ 10178-85). Химический состав клинкера приведен в табл. 6.

По результатам обжигов сырьевой смеси, содержащей петалитовую руду, на опытной печи ХОЦЗ можно отметить следующие отличия достигнутых технико-экономических показателей от существующих в производстве цементного клинкера:

— при использовании петалитовой руды вместо глины влажность шлама (шихты) снижается на 3—4 мас.%, а следовательно, как показывает практика работы цементных заводов, уменьшается расход тепла на 4—6 %;

Таблица 5. Качество полученного карбоната лития из поглотительного раствора с отделением кальция после очистки двумя методами

Table 5. Quality of lithium carbonate obtained from absorber solution with calcium separation after purification by two methods

Вид очистки Li_2CO_3	Содержание, мас.%					
	Li_2CO_3	K	Na	Ca	Fe	Cl
Растворение в воде с продувкой CO_2	98,3	<0,002	0,017	1,01	<0,001	0,02
Растворение в воде	99,5	<0,002	0,006	0,01	<0,001	0,03

Таблица 6. Химический состав клинкера, мас. %

Table 6. Chemical composition of clinker, wt. %

Обжиг	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaSO ₄	Cl ⁻	Прочие
2	23,12	5,35	66,67	0,58	0,55	0,260	Не опр.	0,35	0,045	3,08
3	20,82	5,31	67,99	0,57	0,70	3,13	0,31	0,34	0,055	0,78

— наличие хлорида кальция в составе сырьевой смеси приводит к увеличению пористости получаемого клинкера, что обеспечивает снижение расхода электроэнергии на его помол на 15–20 % по сравнению с обычным портландцементным клинкером (экономия ~4,5 кВт на 1 т клинкера).

Основные технико-экономические показатели производства

По результатам лабораторного опробования технологии выделения лития из промпродуктов хлоридовозгонного обжига шихты, содержащей петалитовую руду, получены удельные (на 1 т товарного карбоната лития) нормы расхода реагентов (при 100 %-ном содержании) и выхода попутной продукции:

Расходуется, т:

сульфат натрия (Na ₂ SO ₄)	28,54
вода, м ³	66,0
сода (Na ₂ CO ₃)	2,44
хлорид бария (BaCl ₂)	0,34

Образуется, т:

карбонат лития сухой	1,00
гипс сухой (CaSO ₄)	
(содержит 2,9 % BaSO ₄ и 2,7 % CaCO ₃)	29,40
соль NaCl + 5 % KCl	29,95
клинкер портландцементный	284

Необходимо отметить, что сульфат кальция (гипс) применяется при производстве портландцемента как добавка 3–5 мас. % при помоле клинкера (потребность собственного производства цемента составит около 20 %, остальной сульфат кальция нужно будет продавать на другие заводы или в производство гипсокартона). Образующуюся при производстве карбоната лития смесь солей (95 % NaCl + 5 % KCl) возможно использовать в электролитическом производстве магния как добавку в электролит, так как соли очищены от сульфатов, а хлорид калия является полезной добавкой в электролит.

Энергозатраты на обжиг приняты по аналогии с действующим производством на Ольшанском ОАО «Югцемент» во вращающихся печах диаметром 5 м, длиной 185 м, производительностью по клинкеру 70 т/ч.

Удельный расход (на 1 т клинкера) сырья и энергоресурсов на производство портландцементного клинкера следующий:

Сырье, т:

Шихта (окомкованная) 1,63

В том числе:

известняк (54 % CaO)	1,14
руда петалитовая (1,45 % Li ₂ O, 16 % Al ₂ O ₃)	0,29
красный шлам (50 % Fe ₂ O ₃)	0,06
CaCl ₂ (100 %)	0,14

Энергоресурсы:

Газ природный, м ³	55,24
Электроэнергия, кВт·ч	0,36
Вода техническая, м ³	1

Новизна полученных результатов заключается в определении таких основных технологических параметров (для опытной печи) процесса хлоридовозгонного обжига шихты, содержащей петалитовую руду, как состав шихты, температура обжига, содержание хлора в клинкере, состав поглотительного раствора, образующегося при улавливании лития из отходящей пыле-парогазовой смеси вращающейся печи обжига. Также новым техническим решением является использование петалитовой руды взамен глинистого компонента шихты в производстве цементного клинкера. В ходе крупнолабораторных исследований опробована схема извлечения лития из поглотительного раствора и установлены расходные нормы сырья и реактивов. Определена принципиальная возможность получения цементного клинкера хлоридовозгонным обжигом шихты, содержащей литиевую руду, известковый, железистый компоненты и хлорид кальция.

Выводы

1. Хлоридовозгонный обжиг алюмосиликатных литиевых руд совмещает в одном высокотемпературном процессе извлечение лития в водный раствор и производство цементного клинкера. Соответственно, этот процесс позволяет отнести энергозатраты на высокотемпературный обжиг литиевой руды на производство цементного клинкера и уменьшить стоимость переработки литиевой руды.

2. Получаемый цементный клинкер соответствует техническим требованиям на портландцементный клинкер по ГОСТ 31108-2016, в том числе по содержанию хлора.

3. Утилизация отходов литиевой руды позволяет уменьшить стоимость сырья при производстве цементного клинкера на величину стоимости глинистого компонента шихты.

4. Гидрохимическая технология выделения лития из получаемых в результате хлоридовозгонки растворов хотя и позволяет получить продукт, удовлетворяющий требованиям современных потребителей, однако из-за высокого содержания хлорида кальция требует большого расхода реактивов и не может конкурировать с сорбционными или экстракционными технологиями.

5. Существующее производство цементного клинкера требует оснастить установками мокрого улавливания пыли и возгонов для попутного производства солей лития. Затраты на обслуживание мокрой газоочистки учитываются в себестоимости карбоната лития, соответственно из себестоимости портландцементного клинкера исключаются затраты на обслуживание электрофильтров.

Литература/References

- Global electric vehicle market 2020 and forecasts. <https://www.canalys.com/newsroom/canalys-global-electric-vehicle-sales-2020>.
- Kudryavtsev P. Lithium in nature, application, methods of extraction (review). *J. Sci. Israel — Technol. Adv.* 2016. Vol. 18. No. 3. P. 63—83.
- Коцупало Н.П. Перспективы получения соединений лития из природных хлоридных рассолов. *Химия в интересах уст. развития*. 2001. Т. 9. С. 243—253.
Kotsupalo N.P. Prospects for obtaining lithium compounds from natural chloride brines. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2001. Vol. 9. P. 243—253 (In Russ.).
- Karrech A., Azadi M.R., Elchalakani M., Shahin M.A., Seibi A.C. A review on methods for liberating lithium from pegmatites. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 145. P. 106085. DOI:10.1016/j.mineng.2019.106085.
- Luong V.T., Kang D.J., An J.W., Kim M.J., Tran T. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 134—135. P. 54—61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.015>.
- <https://ru.investing.com/analysis/article-200277503>.
- Мельников В.С., Павлишин В.И., Бугаенко В.Н., Семка В.А. Редкие элементы Украины. *Минерал. журн.* 1998. Т. 20. No. 1. С. 92—97.
Melnikov V.S., Pavlishin V.I., Bugaenko V.N., Semka V.A. Rare elements of Ukraine. *Mineralogicheskii zhurnal*. 1998. Vol. 20. No. 1. P. 92—97 (In Russ.).
- Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Ягольницер М.А., Маркова В.М., Ляхов Н.З. О рентабельности производства продукции при комплексной переработке литиевых руд. *Минер. ресурсы России. Экономика и управление*. 2008. No. 6. С. 52—56.
Kotsupalo N.P., Ryabtsev A.D., Yagol'nitsa M.A., Markova V.M., Lyakhov N.Z. On the profitability of the production of products in the complex processing of lithium ores. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2008. No. 6. P. 52—56 (In Russ.).
- Павленко Т.В., Панченко Р.Г., Омельчук А.А., Рудковская Л.М., Онищук С.В. Исследование петалитовой руды Полоховского месторождения в качестве сырья для получения гидроалюмината лития. *Минер. журн.* (Украина). 2005. Т. 27. No. 4. С. 70—75.
Pavlenko T.V., Panchenko R.G., Omel'chuk A.A., Rudkovskaya L.M., Onishchuk S.V. Research of petalite ore from the Polokhovskoye deposit as a raw material for obtaining lithium hydroaluminate. *Mineralogicheskii zhurnal* (Ukraine). 2005. Vol. 27. No. 4. P. 70—75 (In Russ.).
- Хедер Р., Нильсен Р., Херре М. В сб.: *Литий*. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 5—22.
Kheder R., Nil'sen R., Kherre M. In: *Lithium*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1954. P. 5—22 (In Russ.).
- Фурман А.А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. С. 30—31.
Furman A.A. Inorganic chlorides. Moscow: Khimiya, 1980. P. 30—31 (In Russ.).
- Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов*. М.: Металлургия, 1973. С. 589—599.
Zelikman A.N., Meerson G.A. *Metallurgy of rare metals*. Moscow: Metallurgiya, 1973. P. 589—599 (In Russ.).
- Плющев В.Е., Степин Б.Д. *Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия*. М.: Химия, 1970.
Plyushchev V.E., Stepin B.D. *Chemistry and technology*

- of lithium, rubidium and cesium compounds. Moscow: Khimiya, 1970 (In Russ.).
14. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. Ostroushko Yu.I., Buchikhin P.I., Alekseeva V.V. Lithium, its chemistry and technology. Moscow: Atomizdat, 1960 (In Russ.).
 15. Barbosa L., González J.A., Ruiz M. Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. *Thermochim. Acta*. 2015. Vol. 605. P. 63–67. DOI: 10.1016/J.TCA.2015.02.009.
 16. Barbosa L.I., Valente G., Orosco R.P., González J.A. Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas. *Miner. Eng.* 2014. No. 56. P. 29–34. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.10.026.
 17. Barbosa L.I., Valente N.G., González J.A. Kinetic study on the chlorination of β -spodumene for lithium extraction with Cl_2 gas. *Thermochim. Acta*. 2013. Vol. 557. P. 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.033>.
 18. Dessemmond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J.-F. Revisiting the traditional process of spodumene conversion and impact on lithium extraction. In: *Proc. first global conf. on extractive metallurgy «Extraction 2018»*. <https://www.springerprofessional.de/role-of-research-in-non-ferrous-metallurgy-development-peter-hay/16053728?fulltextview=true>.
 19. Yan Q., Li Xinhai, Zhixing Wang, Wang J., Huajun Guo, Qi-yang Hu, Peng W., Xi-fei Wu. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2012. Vol. 22 (7). P. 1753–1759. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61383-6.
 20. Zhang X., Aldahri T., Tan X., Liu W., Zhang L., Tang S. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2020. Vol. 147. P. 107777. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107777>.
 21. Xing Z., Cheng G., Yang H., Xue X., Jiang P. Mechanism and application of the ore with chlorination treatment: A review. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 154. P. 106404. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106404>.
 22. Margarido F., Vieceli N., Durão F., Guimarães C., Nogueira C.A. Minero-metallurgical processes for lithium recovery from pegmatitic ores. *Comun. Geol.* 2014. Vol. 101. Especial II. P. 795–798.
 23. Fosu A.Y., Kanari N., Vaughan J., Chagnes A. Literature review and thermodynamic modelling of roasting processes for lithium extraction from spodumene. *Metals*. 2020. Vol. 10. P. 1312. DOI: 10.3390/met10101312.
 24. Zhang X., Aldahri T., Tan X., Liu W., Zhang L., Tang S. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting. *Chem. Eng. Process.* 2020. Vol. 47. P. 107777. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107777.
 25. Yan Q., Li X., Wang Z., Wu X., Guo H., Hu Q., Peng W., Wang J. Extraction of valuable metals from lepidolite. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 117. P. 116–118. DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2012.02.004.
 26. Luong V.T., Kang D.J., An J.W., Kim M.J., Tran T. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 134. P. 54–61. DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2013.01.015.
 27. Zhang X., Aldahri T., Xiumin T., Liu W., Zhang L., Tang S. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting. *Chem. Eng. Process.* 2020. Vol. 147. P. 107777. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107777.
 28. Сорокина В.С., Резник И.Д. Термодинамический анализ процесса хлоридовозгонки Pb, Zn, Cu, Au, Ag и Fe. *Цветные металлы*. 1969. No. 8. С. 34–38. Sorokina V.S., Reznik I.D. Thermodynamic analysis of the process of chloride sublimation of Pb, Zn, Cu, Au, Ag, and Fe. *Tsvetnye Metally*. 1969. No. 8. P. 34–38 (In Russ.).
 29. Кудельман Б., Гасанова А., Маифаимов А. Хлорирующий обжиг в производстве строительных материалов. Ташкент: Мехнат, 1989. Kudel'man B., Gasanova A., Maifaimov A. Chlorinating roasting in the production of building materials. Tashkent: Mekhnat, 1989 (In Russ.).
 30. Мовсесов Э.Е. Использование хлорсодержащих отходов в производстве цемента. *Цветные металлы*. 1986. No. 7. С. 91–92. Movsesov E.E. Use of chlorine-containing waste in the production of cement. *Tsvetnye Metally*. 1986. No. 7. P. 91–92 (In Russ.).
 31. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. М.: МИСиС, 2006. Kulifeev V.K., Miklushevskii V.V., Vatulin I.I. Lithium. Moscow: MISIS, 2006 (In Russ.).
 32. Коцупало Н.П. Перспективы получения соединений лития из природных хлоридных рассолов. *Химия в интересах уст. развития*. 2001. No. 9. С. 243–253. Kotsupalo N.P. Prospects for obtaining lithium compounds from natural chloride brines. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2001. No. 9. P. 243–253 (In Russ.).
 33. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырье — неисчерпаемый источник лития в XXI веке. *Изв. Томск. политех. ун-та*. 2004. Т. 307. No. 7. С. 64–70. Ryabisev A.D. Hydro-mineral raw materials are an inexhaustible source of lithium in the 21st century. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2004. Vol. 307. No. 7. P. 64–70 (In Russ.).
 34. Справочник по растворимости солевых систем. Т. 1. М.-Л.: Госхимиздат, 1953. Handbook on the solubility of salt systems. Vol. 1. Moscow; Leningrad: Goskhimizdat, 1953 (In Russ.).

ПОЛУЧЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ДЕТЕКТИРУЮЩИХ МЕДИЦИНСКИХ СИСТЕМ

© 2022 г. О.В. Юрасова¹, Д.А. Самиева¹, Е.С. Кошель^{1,2}, Ю.А. Карпов²

¹ Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), г. Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 28.05.21 г., доработана 27.08.21 г., подписана в печать 02.09.21 г.

Аннотация: В детектирующем устройстве позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ) используются кристаллы-сцинтилляторы, обеспечивающие высокое качество снимков. К перспективным кристаллам для ПЭТ-детекторов относят ортосиликаты лютеция, активированные церием. Оптические свойства получаемых кристаллов-сцинтилляторов напрямую зависят от примесного состава исходных материалов, в связи с чем к ним устанавливаются достаточно жесткие требования по содержанию основного вещества: Lu_2O_3 – 99,999 мас.%, CeO_2 – 99,99 мас.%. В качестве исходного материала для получения оксида лютеция требуемой чистоты применяли его концентрат с содержанием основного вещества 99,1 мас.%, для получения оксида церия – карбонаты редкоземельных металлов, состав которых включал до 54 % церия. В работе представлены схемы технологического процесса получения высокочистых Lu_2O_3 и CeO_2 , основанные на сочетании методов экстракции и ионного обмена. Экстракционную очистку лютеция и церия от сопутствующих редкоземельных примесей осуществляли с применением экстрагента «Aliquat 336» и три-*n*-бутилфосфата соответственно. Были рассчитаны основные режимы работы экстракционных каскадов. Общее количество ступеней для очистки лютеция составило 17, для очистки церия – 20. Технология очистки оксидов лютеция и церия состоит в комбинировании способов очистки и варьирования циклов в зависимости от содержания примесей, в связи с чем необходим оперативный контроль качества получаемых веществ практически после каждой стадии. Аналитический контроль химической чистоты технологических продуктов осуществлен методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и искровым источником возбуждения пробы.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, сцинтилляционные материалы, люминофоры, ортосиликат лютеция.

Юрасова О.В. – канд. техн. наук, начальник лаборатории технологии получения веществ особой чистоты АО «Гиредмет» (111524, г. Москва, Электродная ул., 2, стр. 1). E-mail: OVYurasova@rosatom.ru.

Самиева Д.А. – вед. инженер-технолог АО «Гиредмет». E-mail: DASamieva@rosatom.ru.

Кошель Е.С. – канд. хим. наук, нач. центра АО «Гиредмет». E-mail: ESKoshel@rosatom.ru.

Карпов Ю.А. – акад. РАН, докт. хим. наук, гл. науч. сотр. лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31).

Для цитирования: Юрасова О.В., Самиева Д.А., Кошель Е.С., Карпов Ю.А. Получение и контроль качества высокочистых оксидов редкоземельных металлов для кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 1. С. 27–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-27-38.

Production and quality control of high-purity rare-earth metal oxides for scintillator crystals of medical detection systems

O.V. Yurasova, D.A. Samieva, E.S. Koshel, Yu.A. Karpov

Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC «Giredmet»), Moscow, Russia

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received 28.05.2021, revised 27.08.2021, accepted for publication 02.09.2021

Abstract: The positron emission tomography (PET) detector uses scintillator crystals to provide high image quality. Cerium-activated lutetium orthosilicates are promising crystals for PET detectors. The optical properties of resulting scintillator crystals directly depend on the

impurity composition of starting materials, so they are subject to considerably stringent requirements to the basic substance content: Lu_2O_3 — 99.999 wt.%, CeO_2 — 99.99 wt.%. A starting material used for obtaining lutetium oxide of the required purity was its concentrate with a basic substance content of 99.1 wt.% with REM carbonates containing up to 54 % cerium used to obtain cerium oxide. The paper presents process flow diagrams for obtaining high-purity Lu_2O_3 and CeO_2 based on a combination of extraction and ion exchange methods. Extraction purification of lutetium and cerium from accompanying rare-earth impurities was carried out using Aliquat 336 and tri-*n*-butyl phosphate, respectively. Main operating modes of extraction cascades were calculated. The total number of stages was 17 for lutetium purification, and 20 for cerium purification. The purification technology for lutetium and cerium oxides consists in combining purification methods and varying cycles depending on the content of impurities. In this regard, it is necessary to control the quality of resulting substances practically after each stage. The chemical purity of technology products was subjected to analytical control by mass spectrometry with inductively coupled plasma and a spark excitation source.

Keywords: rare earth metals, scintillation materials, phosphors, lutetium orthosilicate.

Yurasova O.V. — Cand. Sci. (Eng.), head of the Laboratory of technology for obtaining substances of high purity, JSC «Giredmet» (111524, Russia, Moscow, Elektrodnaia str., 2, build. 1). E-mail: OYurasova@rosatom.ru.

Samieva D.A. — leading engineer of JSC «Giredmet». E-mail: DASamieva@rosatom.ru.

Koshel E.S. — Cand. Sci. (Chem.), head of the center of JSC «Giredmet». E-mail: ESKoshel@rosatom.ru.

Karpov Yu.A. — acad. of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), prof., chief researcher of the Chemical analysis laboratory of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31).

For citation: Yurasova O.V., Samieva D.A., Koshel E.S., Karpov Yu.A. Production and quality control of high-purity rare-earth metal oxides for scintillator crystals of medical detection systems. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 27–38 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-27-38.

Введение

В медицине для ранней диагностики патологий и заболеваний применяется позитронная эмиссионная томография (ПЭТ). В детектирующем устройстве ПЭТ используются кристаллы-сцинтилляторы, обеспечивающие высокое качество снимков. К перспективным кристаллам для ПЭТ-детекторов относят ортосиликаты лютетия (LSO), активированные церием [1]. Для получения кристаллов состава Lu_2SiO_5 : Ce требуется шихта, изготовленная из исходных редкоземельных оксидов с содержанием основного вещества: Lu_2O_3 — 99,999 мас.%, CeO_2 — 99,99 мас.%. Критическими примесями в оксидах являются: Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, содержание каждого из которых должно быть не более 5–10 ppm, также в материале строго регламентируется доля редкоземельных металлов (РЗМ) — таких, как Pr, Nd, Sm, Er, Tb, Yb, — не более 5 ppm каждого.

Для получения оксидов лютетия и церия требуемого качества специалистами АО «Гиредмет» разработана экстракционно-сорбционная технология, состоящая из последовательных операций:

- растворение исходного сырья в минеральных кислотах с получением раствора с заданным качественным составом (содержание РЗМ, минеральной кислоты и т.п.);
- экстракционное разделение и очистка основного компонента от сопутствующих РЗМ;
- сорбционная очистка раствора основного компонента от нередкоземельных примесей;

- осаждение оксалата РЗМ;
- термическая обработка: сушка и прокалка редкоземельного оксалата до оксида;
- формирование партии конечного редкоземельного оксида.

Качество конечных оксидов зависит не только от реализуемой технологии, но и от аналитического контроля исходных, промежуточных и готовых продуктов, основанного на использовании современных методик анализа РЗМ. Анализ лютетия, церия и материалов на их основе — сложнейшая аналитическая задача [2–9]. Целям контроля качества материалов на разных стадиях технологического процесса в полной мере удовлетворяют примененные в исследованиях методы атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и масс-спектрометрии (МС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП), а также искровой масс-спектрометрии (ИМС), с искровым источником ионизации. Основными достоинствами этих аналитических методов являются высокая чувствительность определения примесей, широкий перечень контролируемых примесей, низкие значения погрешности определения редкоземельных примесей в редкоземельных матрицах. Комбинация этих методов позволяет проводить панорамный анализ РЗМ в твердотельном варианте (ИМС) и анализировать растворы (АЭС-ИСП и МС-ИСП).

Настоящая работа посвящена технологическим решениям по получению индивидуальных окси-

дов лютетия и церия высокой степени чистоты с использованием аналитических методов, примененных для контроля продуктов по всей технологической цепочке — от исходных до конечных. Технология получения высокочистых оксидов, обеспечивающих состав шихты для LSO-сцинтилляторов высокого качества, в современной России разработана впервые.

Экспериментальная часть

Получение индивидуальных высокочистых оксидов Lu_2O_3 и CeO_2 — сложная многостадийная задача, во многом обусловленная химическими и физическими свойствами обоих редкоземельных металлов, а также их нахождением в сырье совместно и в сочетании с другими элементами. Основными технологическими способами разделения и очистки РЗМ являются экстракция и ионный обмен (сорбция) [10, 11]. Чтобы получить качественные исходные оксиды для сцинтилляторов состава $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ в данной работе исследованы оба способа и предложено их последовательное сочетание:

- экстракция для глубокого разделения полезного компонента и сопутствующих РЗМ;
- сорбционная очистка для отделения редкоземельных примесей.

Для минимизации вероятности загрязнения и внесения дополнительных примесей на стадиях очистки использованы дистиллированная вода и реактивы марок ХЧ и/или ОСЧ, а на конечных операциях (сорбционной очистке и осаждении оксалатов) — реактивы марки ОСЧ и бидистиллированная вода.

Получение высокочистого оксида лютетия

Основными требованиями к химической чистоте оксида лютетия являются:

- содержание основного вещества должно быть не менее 99,999 мас.%;
- содержание примесей не должно превышать, мас.‰: редкоземельных (НРЗП) — Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn — $5 \cdot 10^{-5}$ каждого; сумма редкоземельных (РЗП) — $1 \cdot 10^{-3}$, в том числе Pr, Nd, Sm, Er, Tb, Yb — не более $5 \cdot 10^{-4}$ каждого.

Критической и одновременно трудноотделяемой примесью для лютетия является иттербий.

Для решения задачи получения высокочистого

оксида лютетия в качестве исходного сырья может быть использован его «богатый» концентрат либо оксид невысокого качества. В данном исследовании, при разработке технологических решений, применяли Lu_2O_3 с содержанием основного вещества 99,1 мас.% (табл. 1). Первичный анализ материала выполнен на искровом масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01BM-2 (JEOL, Япония). Аналитические возможности ИМС позволяют быстро, без дополнительных стадий подготовки (химических и механических), провести панорамный анализ химического состава оксида лютетия.

Технология очистки оксида лютетия состоит из комбинации способов очистки и варьирования циклов очистки в зависимости от содержания примесей, поэтому необходим оперативный контроль качества получаемых веществ практически после каждой стадии.

Технологическая схема получения Lu_2O_3 чистотой 99,999 мас.% включает следующие операции:

1. Растворение исходного оксида в соляной кислоте с контролем pH полученного раствора на уровне значений 2,5—4,0 и определением содержания РЗП и НРЗП методом ИМС (см. табл. 1).

2. Экстракционное извлечение лютетия и отделение его от сопутствующих РЗП с применением экстрагента класса четвертичных аммониевых оснований «Aliquat 336», разбавленного в уайт-спирите [12—17].

Для решения задачи составления экстракционного каскада в АО «Гиредмет» разработана методика расчета работы каскада [17], которая применялась в настоящих исследованиях. Схема работы экстракционного каскада представлена на рис. 1.

Каскад состоит из экстракционной части (5 ступеней) и промывной (12 ступеней). Экстрагент, насыщенный лутетием и очищенный от сопутствующих РЗП, объединяли в емкость, затем рекстрагировали водой. Режим каскада приведен в табл. 2.

Для корректировки работы экстракционного каскада необходим оперативный контроль содержания лутетия и иттербия в водных растворах после первой (рафинат) и второй ступеней, а также в промытом экстрагенте, выходящем из последней ступени промывной части.

В связи с необходимостью анализа растворов РЗМ применены метод АЭС-ИСП с использованием спектрометра iCAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США) и метод МС-ИСП со спектро-

метром XSeries II (Thermo Electron Corp., США). После выхода каскада на равновесие (содержание лутетия и примесей в растворах в отмеченных выше ступенях остается неизменным) доля кон-

тролируемых элементов должна быть: не более 1–2 г/л лутетия в рафинате и не более 0,005 г/л иттербия в промытом экстракте. После подтверждения требуемого уровня содержаний в растворах

Таблица 1. Содержание примесей в исходном оксиде Lu_2O_3 (ИМС)

Table 1. Content of impurities in initial Lu_2O_3 oxide (intermetallic compound)

Элемент	Доля, 10^{-4} мас. %	Элемент	Доля, 10^{-4} мас. %	Элемент	Доля, 10^{-4} мас. %
Li	3	Se	<0,05	Sm	<0,1
Be	<0,005	Br	1	Eu	<0,1
B	3	Rb	<0,05	Gd	4
F	8	Sr	<0,05	Tb	23
Na	55	Y	57	Dy	82
Mg	0,2	Zr	0,02	Ho	171
Al	30	Mo	<0,05	Er	230
Si	20	Ru	<0,05	Tm	300
P	5	Rh	<0,05	Yb	7800
S	6	Pd	<0,05	Hf	<0,2
K	4	Ag	<0,05	W	<0,2
Ca	16	Cd	<0,05	Re	<0,2
Sc	0,12	In	<0,05	Os	<0,2
Ti	0,10	Sn	<0,05	Ir	<0,2
V	0,03	Sb	<0,05	Pt	<0,2
Cr	0,06	Te	<0,05	Au	<0,2
Fe	54	I	<0,05	Tl	<0,2
Mn	0,08	Cs	<0,1	Pb	<0,2
Co	5	Ba	<0,1	Bi	<0,2
Ni	9	La	<0,1	Th	0,4
Cu	0,11	Ce	<0,1	U	0,2
Zn	9	Pr	<0,1	Ge	<0,05
Ga	<0,05	Nd	<0,1	As	<0,05

Примечание. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения, равной 0,15–0,30.

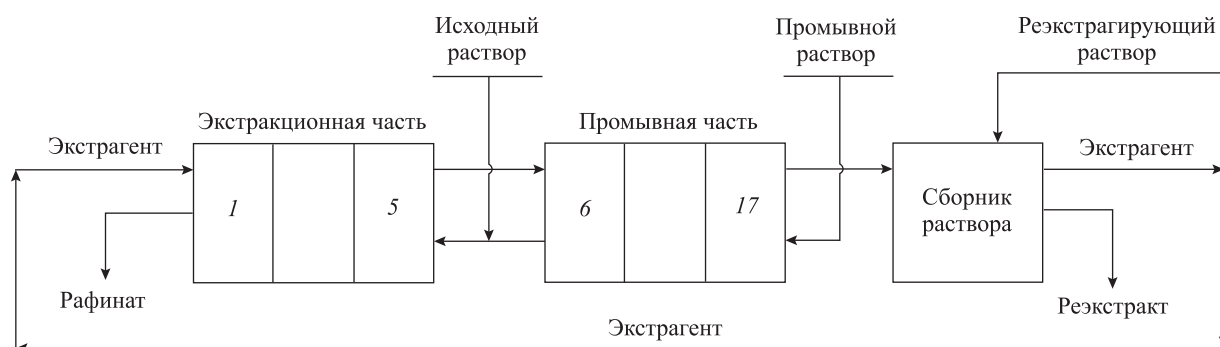


Рис. 1. Схема экстракционного каскада отделения лутетия от суммы РЗМ

Fig. 1. Extraction cascade flow chart of lutetium separation from REM amount

Таблица 2. Режим работы экстракционного каскада
по извлечению лутетия и отделению его от сопутствующих РЗП

Table 2. Operating mode of extraction cascade for lutetium extraction and separation from associated trace rare earth metals

Исходные данные для расчета каскада разделения	Значения параметров	Расчетные параметры каскада разделения	Значения параметров
$\beta_{Lu/Yb}$	2,405	Γ (оптимальный отбор компонентов)	0,4
ΣPZO в исх. р-ре, г/л	50	Число ступеней на экстракции	5
Макс. емкость экстрагента, г/л	52	Число ступеней на промывке	12
Содержание РЗМ в реэкстракте, %	0,0003	Расход, л/л исх. р-ра:	
Содержание лутетия в реэкстракте, %	99,9997	исходного р-ра	1,0
Содержание в исх. р-ре хуже экстрагируемых элементов, %	0,9	экстрагента	1,21
Содержание в исх. р-ре лучше экстрагируемого элемента, %	99,1	промывного р-ра	0,5
		реэкстрагирующего р-ра	0,8

Таблица 3. Результаты анализа Lu_2O_3

Table 3. Lu_2O_3 analysis results

Элемент	Доля, 10^{-4} мас.%	Элемент	Доля, 10^{-4} мас.%	Элемент	Доля, 10^{-4} мас.%
Li	0,1	Se	<0,05	Sm	<0,1
Be	<0,005	Br	1	Eu	<0,1
B	0,5	Rb	<0,05	Gd	0,3
F	1	Sr	<0,05	Tb	0,1
Na	5	Y	0,08	Dy	0,3
Mg	0,1	Zr	<0,05	Ho	3
Al	0,8	Mo	<0,05	Er	2
Si	8	Ru	<0,05	Tm	2
P	0,3	Rh	<0,05	Yb	2
S	2	Pd	<0,05	Hf	<0,2
K	4	Ag	<0,05	W	<0,2
Ca	10	Cd	<0,05	Re	<0,2
Sc	0,1	In	<0,05	Os	<0,2
Ti	0,1	Sn	<0,05	Ir	<0,2
V	<0,01	Sb	<0,05	Pt	<0,2
Cr	0,05	Te	<0,05	Au	<0,2
Fe	0,08	I	<0,05	Tl	<0,2
Mn	0,09	Cs	<0,1	Pb	<0,2
Co	0,15	Ba	<0,1	Bi	<0,2
Ni	0,09	La	<0,1	Th	0,4
Cu	0,10	Ce	<0,1	U	0,2
Zn	5	Pr	<0,1	Ge	<0,05
Ga	<0,05	Nd	<0,1	As	<0,05
Примечание. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения, равной 0,15–0,30.					

лютеция и иттербия промытый экстракт собирается в объединенный раствор и реэкстрагируется водой. Ниже представлены результаты анализа объединенного раствора реэкстрата лютеция методом МС-ИСП, г/л:

Lu $61,7 \pm 0,9$

Yb $0,0030 \pm 0,0002$

3. Сорбционная очистка объединенного реэкстракта лютеция от редкоземельных примесей. Для этого pH раствора корректируется аммиаком до уровня $3,0 \pm 0,2$ (в исследованиях значение pH составляло 2,8), далее раствор пропускается со скоростью 10 мл/мин через сорбционную колонну (диаметром 2,5 см), наполненную углем БАУ (размер частиц ≥ 3 мм), модифицированным

диметилглиоксимом (высота слоя сорбента — 30 см). Результаты анализа раствора сорбата следующие, г/л:

V $< 0,001$

Cr $< 0,001$

Mn $< 0,001$

Fe $0,0032$

Co $< 0,001$

Ni $< 0,001$

Cu $0,0026 \pm 0,0004$

4. Осаждение оксалата лютеция раствором щавелевой кислоты [18]. Раствор лютеция нагревается до температуры $60\text{--}70$ °С, в него при перемешивании добавляют раствор щавелевой кислоты с

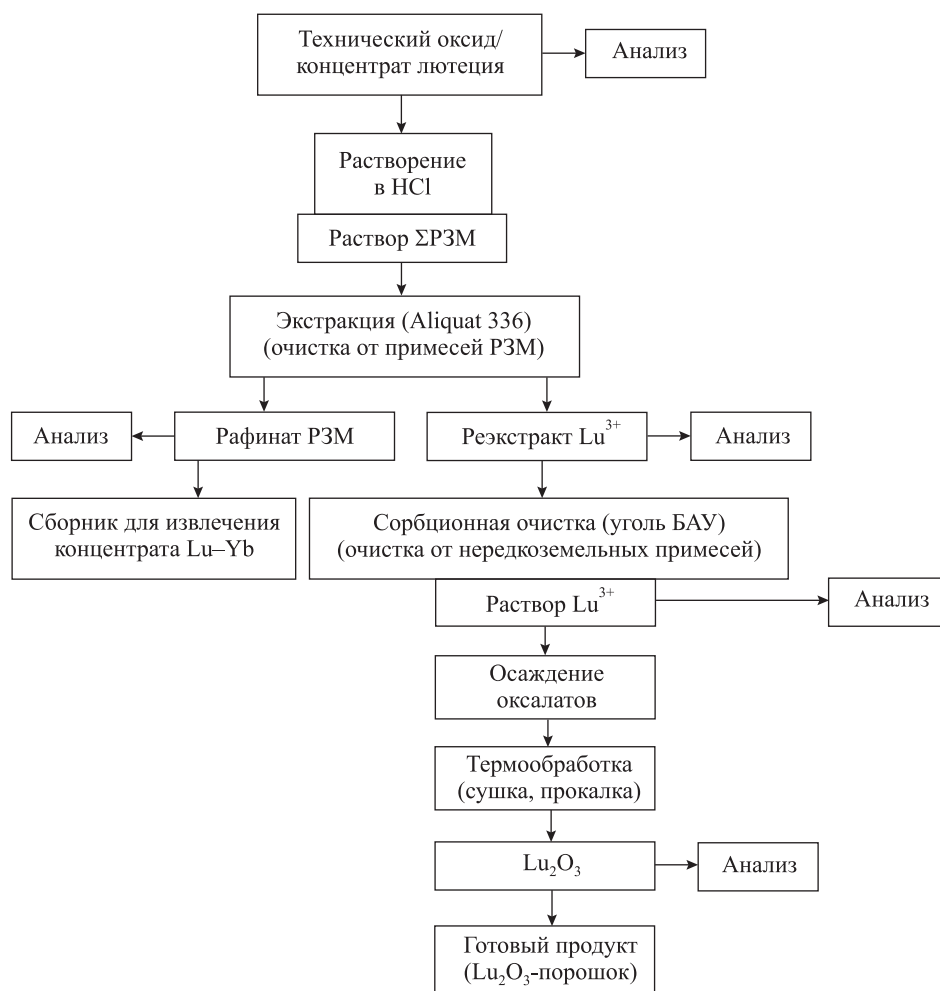


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения высокочистого оксида лютеция

Fig. 2. Process flow diagram of high-purity lutetium oxide production

концентрацией 100 г/л и проводят осаждение при 10 %-ном избытке осадителя. Выпавший осадок РЗМ фильтруют и промывают на фильтре бидистиллированной водой при соотношении Т : Ж = 1 : 2. Во время этого этапа осуществляется дополнительная очистка от НРЗП.

5. Термическая обработка — сушка и прокатка оксалата лютетия до оксида — с использованием печного оборудования. В настоящих исследованиях операция проведена в муфельной печи при температурах 100 и 850 °С соответственно. Полученный после термообработки оксид лютетия (в виде порошка белого цвета) просеивается, исследуется на содержание примесей и упаковывается в герметичную тару. Аналитический контроль качества полученного Lu_2O_3 выполнен методом ИМС (результаты см. в табл. 3), выбор которого объясняется тем, что он обладает рекордной чувствительностью определения как редкоземельных, так и нередкоземельных примесей. В этом методе отсутствует стадия химического растворения исследуемого материала, а следовательно, устранена возможность загрязнения пробы в процессе пробоподготовки.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема получения высокочистого оксида лютетия, включая этапы контроля химической чистоты продукта на разных стадиях процесса (рис. 2).

Получение диоксида церия

Требования к диоксиду церия установлены менее жесткие. Содержание основного вещества в конечном продукте — CeO_2 — должно составлять не менее 99,99 мас.%. Доля примесей не должна превышать, мас.%: редкоземельных (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn) — $5 \cdot 10^{-4}$ каждого; сумма редкоземельных — $1 \cdot 10^{-2}$, в том числе Pr, Nd, Sm, Er, Tb — $1 \cdot 10^{-3}$ каждого.

Для решения задачи в качестве исходного сырья в исследованиях применяли карбонаты РЗМ производства Соликамского магниевого завода (СМЗ), содержащие в своем составе до 54 % церия (табл. 4), но можно было использовать и «богатые» концентраты церия.

Получение диоксида церия требуемой степени чистоты осуществляется согласно следующим операциям:

1. Растворение концентрата РЗМ в азотной кислоте из расчета получения раствора нитратов суммы РЗМ с концентрацией 280—400 г/л.

2. Окисление церия ($\text{Ce}^{3+} - 1e \rightarrow \text{Ce}^{4+}$). Это позволяет резко изменить свойства церия по сравнению с трехвалентными РЗМ и достаточно легко отделить Ce^{4+} от сопутствующих лантаноидов [10, 11]. Для этих целей предложено использовать электрохимический метод [19, 20]. Переход Ce^{3+} в Ce^{4+} составляет не менее 99 %, элементный состав раствора при этом не изменяется.

3. Экстракционное извлечение церия и отделение его от сопутствующих РЗП с применением доступного экстрагента класса нейтральных фосфорорганических соединений — три-*n*-бутилфосфата, а также разбавителя (керосина, уайт-спирита и т.п.) [12].

Организация экстракционного каскада может быть выполнена с помощью смесительных аппаратов отстойного либо центробежного типов [11, 21, 22], использованных в настоящей работе. Расчет работы каскада возможен с применением разработанной в АО «Гиредмет» методики [17]. Схема работы экстракционного каскада представлена на рис. 3.

Каскад из центробежных экстракторов состоял из экстракционной части (3 ступени), промывной (9 ступеней) и реэкстракционной (8 ступеней). В последней использовали реэкстрагент-1 (раствор пероксида водорода) и реэкстрагент-2 (дистиллированную воду). Режим работы каскада приведен в табл. 5.

Таблица 4. Состав РЗМ-концентрата ОАО «СМЗ»

Table 4. Composition of OJSC «Solikamsk Magnesium Works» REM concentrate

Химический состав*, мас.%									
La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	CaO	SrO	Fe_2O_3	SiO_2	Cl
26,1	54,2	5,0	13,0	0,97	0,06	0,04	0,001	0,02	0,05
* Сертификат качества, ТУ 1767-009-00545484-2000.									

Таблица 5. Режим работы каскада разделения церия от сопутствующих РЗМ

Table 5. Extraction cascade flow chart of cerium separation from associated REM

Исходные данные для расчета каскада разделения	Значения параметров	Расчетные параметры каскада разделения	Значения параметров
$\beta_{\text{Ce/РЗП}}$	72	Число ступеней:	
$\Sigma \text{РЗО в исх. р-ре, г/л}$	280	на экстракции	3
в том числе Ce^{3+}	151	на промывке	9
Макс. емкость экстрагента, г/л	120	на реэкстракции	8
Содержание РЗМ в реэкстракте, %	$\leq 0,01$	Расход, л/л исх. р-ра:	
Содержание церия в рафинате, %	< 1	исходного р-ра	1,0
Содержание в исх. р-ре хуже экстрагируемых элементов, %	≤ 46	экстрагента	1,25
Содержание в исх. р-ре лучше экстрагируемого элемента, %	≥ 54	промывного р-ра	0,25
Γ (оптимальный отбор компонентов)	0,38	реэкстрагирующего р-ра 1 (H_2O_2 в 0,5М HNO_3)	1,2
		реэкстрагирующего р-ра 2 (0,5М HNO_3)	1,2

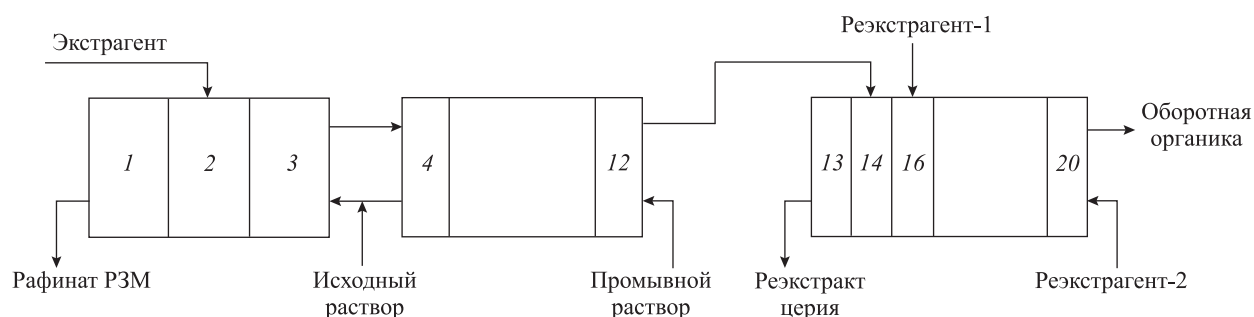


Рис. 3. Схема работы экстракционного каскада разделения церия от сопутствующих РЗМ

Fig. 3. Extraction cascade flow chart of cerium separation from associated REM

Корректировка работы экстракционного каскада осуществлялась по результатам анализа растворов, выходящих из первой ступени — рафината (на содержание Ce), последней промывной ступени промытого экстракта (на содержание Sm). Растворы реэкстрактов, практически одинаковые по составу, объединяли.

После выхода каскада на равновесие содержание контролируемых элементов должно быть: церия в рафинате — не более 0,5—1,0 г/л, самария в реэкстракте в растворе церия — менее 0,001 г/л. После получения в растворах требуемых значений церия и самария реэкстракт церия собирается в объединенный раствор и анализируется, как и в случае с оксидом лутеция, на содержание РЗП методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Содержание ком-

понентов в объединенном растворе реэкстракта церия оказалось следующим, г/л:

Ce 80—90
Sm..... 0,009 ± 0,001

4. Сорбционная очистка от редкоземельных примесей из объединенного раствора реэкстракта. Для этого раствор церия прогревается до разложения остатков пероксида водорода, показатель pH раствора церия доводится раствором аммиака до уровня $3,0 \pm 0,2$, затем раствор пропускается со скоростью 10 мл/мин через сорбционную колонну (диаметром 2,5 см), наполненную углем БАУ (размер частиц ≥ 3 мм, высота слоя сорбента 30 см). Очищенный раствор контролируется на содержание НРЗП. Результаты

определения примесей после сорбции были следующие, г/л:

V	< 0,001
Cr.....	< 0,001
Mn.....	< 0,001
Fe.....	0,027 ± 0,002
Co.....	0,0040 ± 0,0003
Ni.....	0,0010 ± 0,0003
Cu.....	0,0060 ± 0,0002

5. Осаждение оксалатов РЗМ раствором щавелевой кислоты известным в технологии РЗМ методом [18], по аналогии с осаждением лютеция в тех же условиях.

6. Термическая обработка — сушка и прокалка оксалата церия до оксида. В настоящих исследованиях операция проводилась в муфельной печи при температурах 100 и 850 °С соответственно. Полученный после термообработки диоксид церия в виде порошка желтоватого цвета просеивается, контролируется на примеси и упаковывается в герметичную тару. Конечный продукт анализируется на расширенный состав примесей. Результаты анализа методом ИМС представлены в табл. 6.

По результатам исследований разработана технологическая схема получения диоксида церия (рис. 4), включающая этапы контроля химической чистоты продуктов на разных стадиях процесса.

Таблица 6. Результаты ИМС-анализа CeO_2

Table 6. CeO_2 spark mass spectrometry results

Элемент	Доля, 10^{-4} мас.%	Элемент	Доля, 10^{-4} мас.%	Элемент	Доля, 10^{-4} мас.%
Li	3	Se	<0,05	Sm	9
Be	<0,006	Br	<0,05	Eu	4
B	<0,006	Rb	<0,05	Gd	<0,1
F	1	Sr	<0,05	Tb	<0,1
Na	1,5	Y	1,4	Dy	<0,1
Mg	<0,1	Zr	<0,05	Ho	<0,1
Al	1,7	Mo	<0,1	Er	<0,1
Si	3	Ru	<0,06	Tm	0,2
P	<0,1	Rh	<0,03	Yb	0,6
S	10	Pd	<0,06	Hf	0,3
K	1	Ag	<0,06	W	<0,4
Ca	5	Cd	<0,1	Re	<0,2
Sc	<0,1	In	<0,04	Os	<0,2
Ti	<0,1	Sn	<0,1	Ir	<0,1
V	<0,1	Sb	<0,06	Pt	<0,4
Cr	<0,1	Te	<0,1	Au	<0,1
Fe	3	I	<0,06	Tl	<0,3
Mn	<0,1	Cs	<0,04	Pb	<0,3
Co	<0,1	Ba	<0,04	Bi	<0,1
Ni	4	La	0,7	Th	<0,1
Cu	0,2	Lu	0,7	U	<0,1
Zn	<0,1	Pr	5	Ge	<0,06
Ga	<0,06	Nd	3	As	<0,1

Примечание. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения, равной 0,15–0,30.

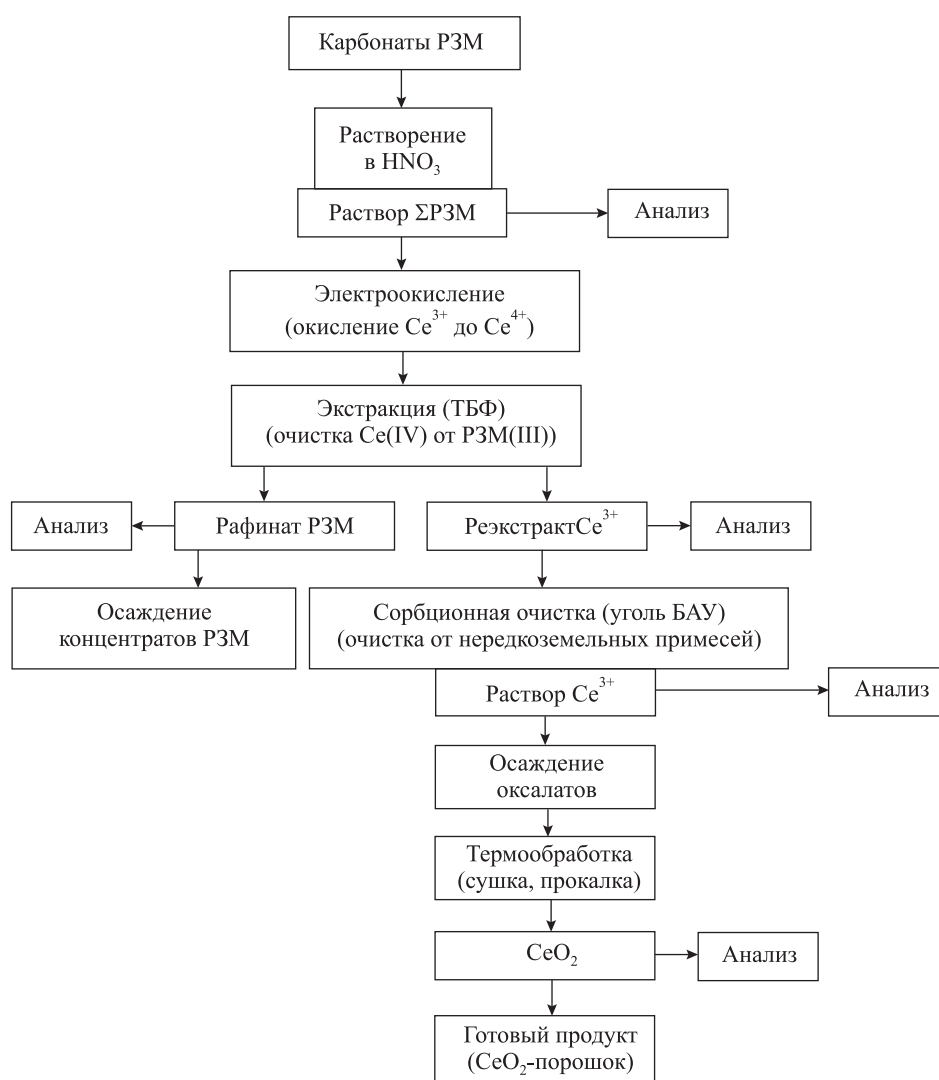


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения диоксида церия

Fig. 4. Process flow diagram of cerium dioxide production

Заключение

Проведены исследования и разработаны технологические схемы получения оксидов лантана и церия с применением последовательного сочетания методов экстракции (для глубокого разделения полезного компонента и сопутствующих РЗМ) и сорбционной очистки с использованием угля БАУ (для отделения редкоземельных примесей), обеспечивающих получение индивидуальных редкоземельных оксидов лантана и церия, соответствующих требованиям к шихте для синтеза кристаллов-сцинтилляторов на основе LSO.

Исследование в части методов химического анализа выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

Исследования химического состава проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет» и Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

Acknowledgments: *The research in terms of chemical analysis methods was funded by the Russian Science Foundation grant (Project No. 20-13-00180).*

Chemical composition studies were performed using the equipment of the JRS-TACC of Giredmet and JRC PMR IGIC RAS.

Литература/References

1. Tamulaitis G., Auffray E., Gola A., Korzhik M., Mazzi A., Mechinski V., Nargelas S., Talochka Y., Vaitkevicius A., Vasil'ev A. Improvement of the timing properties of Ce-doped oxyorthosilicate LYSO scintillating crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2020. Vol. 139. P. 109356—109356.
2. Rao T.P., Biju V.M. Trace determination of lanthanides in metallurgical, environmental, and geological samples. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2000. Vol. 30. No. 2—3. P. 179—220.
3. Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. Binary rare earth oxides. Berlin: Springer Science + Business Media, Inc. 2005.
4. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: A review. *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. No. 12. P. 2373—2390.
5. Горбатенко А.А., Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор). *Завод. лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. No. 4. С. 7—19.
Gorbatenko A.A., Revina E.I. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. 2015. *Inorg. Mater.* Vol. 51. No. 14. P. 1375—1388.
6. Ganjali M.R., Gupta V.K., Faridbod F., Norouzi P. Lanthanides series determination by various analytical methods. 1-st ed. Oxford: Elsevier, 2016.
7. Li B., Zhang Y., Yin M. Determination of trace amounts of rare earth elements in high-purity cerium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by solvent extraction. *Analyst*. 1997. Vol. 122. No. 6. P. 543—547.
8. Qin S., Bin H., Yongchao Q., Wanjau R., Zucheng J. Determination of trace rare earth impurities in high-purity cerium oxide by using electrothermal vaporization ICP-AES after HPLC separation with 2-ethylhexyl-hydrogen 2-ethylhexylphosphonate resin as the stationary phase. *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. Vol. 15. No. 10. P. 1413—1416.
9. Daskalova N.N., Velichkov S., Krasnobaeva N., Slavova P. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in «pure» rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-I. Cerium, neodymium and lanthanum matrices. *Spectrochim. Acta. Part B*. 1992. Vol. 47. No. 14. P. 1595—1620.
10. Поляков Е.Г. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 2018.
Polyakov E.G. Metallurgy of rare earth metals. Moscow: Metallurgiya, 2018 (In Russ.).
11. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987.
Mikhailichenko A.I., Mikhlin E.B., Patrikeev Yu.B. Rare earth metals. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
12. Liu Y., Chen J., Li D. Application and perspective of ionic liquids on rare earths green separation. *Sep. Sci. Technol.* 2012. Vol. 47. No. 2. P. 223—232.
13. Baba Y., Kubota F., Kamiya N., Goto M. Recent advances in extraction and separation of rare-earth metals using ionic liquids. *J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 44. No. 10. P. 679—685.
14. Makanyire T., Sanchez S., Jha A. Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids. *Adv. Manuf.* 2016. Vol. 4. No. 1. P. 33—46.
15. Kubota F., Shimobori Y., Koyanagi Y., Shimojo K. Uphill transport of rare-earth metals through a highly stable supported liquid membrane based on an ionic liquid. *Anal. Sci.* 2010. Vol. 26. No. 3. P. 289—290.
16. Larsson K., Binneman K. Separation of rare earths by split-anion extraction. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 206—214.
17. Гасанов А.А., Апанасенко В.В., Семенов А.А., Юрасова О.В. Расчет полного противоточного экстракционного каскада с обменной промывкой с использованием Excel. *Цветные металлы*. 2016. No. 5. С. 44—49.
Gasanov A.A., Apanasenko V.V., Semenov A.A., Yurasova O.V. Calculation of complete counter-current extraction cascade with exchange washing using Excel. *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 5. P. 44—49 (In Russ.).
18. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Федулова Т.В. Экстракционная технология получения высокочистого оксида лутетия для кристаллов-сцинтилляторов ортосиликатов лутетия. *Международ. науч.-иссл. журн.* 2019. No. 11—1 (89). С. 79—82.
Yurasova O.V., Samieva D.A., Fedulova T.V. Extraction technology of high pure lutetium oxide production for crystalsscintillators of lutetium orthosilicates. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*. 2019. No. 11—1 (89). P. 79—82 (In Russ.).
19. Матюха В.А. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. 3-е изд. М.: ИздАТ, 2008.
Matyukha V.A. Oxalates of rare-earth elements and actinides. 3-rd ed. Moscow: IzdAT, 2008 (In Russ.).

20. Гасанов А.А., Юрасова О.В., Харламова Т.А., Алафердов А.Ф. Конструкция электролизеров для окисления церия. *Цветные металлы*. 2015. No. 8. С. 50—53. Gasanov A.A., Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Alaferdov A.F. Design of electrolyzers for the oxidation of cerium. *Tsvetnye Metally*. 2015. No. 8. P. 50—53. (In Russ.).
21. Галиева Ж.Н., Волобуев О.И., Ячменев А.А., Игумнов М.С., Геря М.С., Быданов Б.А., Дронов Д.В., Семенов А.А. Универсальная технология разделения редкоземельных концентратов (РЗК) в каскадах центробежных экстракторов: Разработка технологии и оборудования, освоение производства. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2019. Т. 33. No. 1 (211). С. 33—35. Galieva Zh.N., Volobuev O.I., Yachmenev A.A., Igumnov M.S., Gerya M.S., Bydanov B.A., Dronov D.V., Semenov A.A. Universal technology for the separation of rare-earth concentrates (REK) in cascades of centrifugal extractors: development of technology and equipment, development of production. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. Vol. 33. No. 1 (211). P. 33—35 (In Russ.).
22. Юрасова О.В., Гасанов А.А., Харламова Т.А., Василенко С.А. Технология извлечения оксида церия (IV) из концентратов редкоземельных металлов с использованием методов электрохимического окисления и экстракции. *Цветные металлы*. 2016. No. 3. С. 42—49. Yurasova O.V., Gasanov A.A., Kharlamova T.A., Vasilenko S.A. Technology of cerium (IV) oxide extraction from rare-earth metal concentrates using electrochemical oxidation and extraction methods. *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 3. P. 42—49 (In Russ.).

ВЛИЯНИЕ МНОГОПРОХОДНОЙ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ВТ6

© 2022 г. **А.П. Зыкова, А.В. Воронцов, А.В. Чумаевский, Д.А. Гурьянов,
А.В. Гусарова, Н.Л. Савченко, Е.А. Колубаев**

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск, Россия

Статья поступила в редакцию 17.05.21 г., доработана 31.08.21 г., подписана в печать 23.09.21 г.

Аннотация: Фрикционная перемешивающая обработка (ФПО) – это передовая технология поверхностного изменения микроструктуры металлов и сплавов для улучшения механических и эксплуатационных свойств. Предыдущие работы по обработке титановых сплавов показали, что варьирование технологических параметров ФПО (таких, как скорость вращения, скорость перемещения и сила прижима инструмента) значительно влияет на эволюцию микроструктуры и механические свойства ВТ6. Однако влияние многопроходной ФПО на сплав ВТ6 не было изучено. Поэтому в работе исследовано влияние четырехпроходной ФПО титанового сплава ВТ6 на эволюцию микроструктуры, механические свойства и износостойкость этого сплава. Анализ микроструктуры показал, что зоне перемешивания формируется неоднородная микроструктура с динамически рекристаллизованными равноосными α -зернами, β -зернами и β -областями с α -фазой игольчатого и ламинарного типов, что связано с температурным градиентом зоны перемешивания в процессе ФПО. Установлено, что с увеличением количества проходов ФПО до 3 раз наблюдается повышение предела прочности (до 1173 МПа) и износостойкости (на 33 %). Улучшение предела прочности образцов после 3 проходов ФПО обусловлено уменьшением размеров зерен в зоне перемешивания на 88 % по сравнению с исходным ВТ6. Показано, что после 4 проходов ФПО в зоне перемешивания происходит увеличение размеров зерен и понижение предела прочности до 686 МПа, что связано с образованием крупных дефектов по контуру потоков металла. При этом износостойкость ВТ6 после 4 проходов ФПО возрастает на 39 % по сравнению с исходным материалом.

Ключевые слова: фрикционная перемешивающая обработка, титановые сплавы, фазовые превращения, размер зерна, износостойкость, предел прочности.

Зыкова А.П. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории структурного дизайна перспективных материалов Института физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН (634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4).
E-mail: zykovaap@mail.ru.

Воронцов А.В. – аспирант, мл. науч. сотр. лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях ИФПМ СО РАН.
E-mail: vav@ispms.ru.

Чумаевский А.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях ИФПМ СО РАН. E-mail: tch7av@gmail.com.

Гурьянов Д.А. – аспирант, мл. науч. сотр. лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях ИФПМ СО РАН.
E-mail: desa-93@mail.ru.

Гусарова А.В. – аспирант, мл. науч. сотр. лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях ИФПМ СО РАН.
E-mail: gusarova@ispms.ru.

Савченко Н.Л. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории контроля качества материалов и конструкций ИФПМ СО РАН.
E-mail: savnick@ispms.ru.

Колубаев Е.А. – докт. техн. наук, зав. лабораторией локальной металлургии в аддитивных технологиях ИФПМ СО РАН.
E-mail: eak@ispms.ru.

Для цитирования: Зыкова А.П., Воронцов А.В., Чумаевский А.В., Гурьянов Д.А., Гусарова А.В., Савченко Н.Л., Колубаев Е.А. Влияние многопроходной фрикционной перемешивающей обработки на формирование микроструктуры и механические свойства сплава ВТ6. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 1. С. 39–51.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-39-51.

Influence of multi-pass friction stir processing on the formation of microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy

A.P. Zykova, A.V. Vorontsov, A.V. Chumaevskii, D.A. Gurianov,
A.V. Gusarova, N.L. Savchenko, E.A. Kolubaev

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS), Tomsk, Russia

Received 17.05.2021, revised 31.08.2021, accepted for publication 23.09.2021

Abstract: Friction stir processing (FSP) is an advanced technology for altering the surface microstructure of metals and alloys to improve mechanical and performance properties. Previous research on titanium alloy processing showed that varying the FSP process parameters (such as rotational speed, movement speed and tool contact force) significantly affects the Ti–6Al–4V microstructure evolution and mechanical properties. However, the effect of multipass FSP on the Ti–6Al–4V alloy was not studied. Therefore, this paper studies the effect of four-pass FSP of the Ti–6Al–4V titanium alloy on the microstructure evolution, mechanical properties and wear resistance of this alloy. Microstructure analysis showed that the stirring zone forms heterogeneous microstructure with dynamically recrystallized equiaxed α grains, β grains and β areas with α phase of needle and lamellar type, which is associated with the stirring zone temperature gradient during FSP. It was found that an increase in the number of FSP passes up to 3 times improves the ultimate tensile strength (up to 1173 MPa) and wear resistance (by 33 %). The improved ultimate tensile strength of samples after 3 FSP passes is caused by grain size reduction in the stirring zone by 88 % compared to the initial Ti–6Al–4V alloy. It was shown that after 4 FSP passes the grain size increases and the ultimate tensile strength decreases to 686 MPa in the stirring zone, which is associated with large defects formed along the contour of metal flows. At the same time the Ti–6Al–4V wear resistance after 4 FSP passes increases by 39 % compared to the raw material.

Keywords: friction stirring processing, titanium alloys, phase transformations, grain size, wear resistance, ultimate strength.

Zykova A.P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), researcher of the Laboratory of structural design and advanced materials of the Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4). E-mail: zykovaap@mail.ru.

Vorontsov A.V. – postgraduate student, junior researcher of the Laboratory of local metallurgy in additive technologies of the ISPMS SB RAS. E-mail: vav@ispms.ru.

Chumaevskii A.V. – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Laboratory of local metallurgy in additive technologies of the ISPMS SB RAS. E-mail: tch7av@gmail.com.

Gurianov D.A. – postgraduate student, junior researcher of the Laboratory of local metallurgy in additive technologies of the ISPMS SB RAS. E-mail: desa-93@mail.ru.

Gusarova A.V. – postgraduate student, junior researcher of the Laboratory of local metallurgy in additive technologies of the ISPMS SB RAS. E-mail: gusarova@ispms.ru.

Savchenko N.L. – Dr. Sci. (Eng.), leading researcher of the Laboratory for quality control of materials and structures of the ISPMS SB RAS. E-mail: savnick@ispms.ru.

Kolubaev E.A. – Dr. Sci. (Eng.), head of the Laboratory of local metallurgy in additive technologies of the ISPMS SB RAS. E-mail: eak@ispms.ru.

For citation: Zykova A.P., Vorontsov A.V., Chumaevskii A.V., Gurianov D.A., Gusarova A.V., Savchenko N.L., Kolubaev E.A. Influence of multi-pass friction stir processing on the formation of microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 39–51 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-39-51.

Введение

Титановый сплав ВТ6 является привлекательным конструкционным материалом в различных областях современной промышленности благодаря превосходному балансу прочности и пластичности в сочетании с низкой плотностью, высокой вязкостью разрушения, усталостными характеристиками, коррозионной стойкостью и немагнитными свойствами. Эти сплавы наиболее широко применяются в аэрокосмической, химической, медицинской, автомобильной и военной отрас-

лях. Тем не менее сплав ВТ6 имеет плохие свойства поверхностного износа при использовании его в суровых условиях [1], что ограничивает срок службы изделий. В большинстве случаев применения ВТ6 достаточно или даже желательно усилить только поверхностный слой, в то время как другая часть сплава сохраняет свой первоначальный состав и структуру с высокой ударной вязкостью. Учитывая, что износостойкость зависит от сопротивления процессу разрушения или отделе-

ния материала с поверхности твердого тела, модификация поверхности может обеспечить решение, позволяющее увеличить долговечность изделий из сплава ВТ6.

В настоящее время технологии сварки трением с перемешиванием (СТП) и фрикционной перемешивающей обработки (ФПО) хорошо зарекомендовали себя как высокоэффективные сварочная и обрабатывающая технологии, позволяющие производить высококачественные сварные швы [2–5] и композиционные материалы [6–8] из титановых сплавов ВТ6 с отличными эксплуатационными характеристиками. ФПО может быть использована для повышения износостойкости скольжения и твердости поверхности сплавов путем изменения микроструктурных характеристик поверхности — таких, как измельчение зерна и деформационное упрочнение [9–12]. В работе [12] при обработке сплава ВТ6 за счет динамической рекристаллизации была получена ультратонкая микроструктура, состоящая из α -зерен ($\sim 0,51$ мкм) и небольшого количества β -фазы с высокой долей высокоугловых межзеренных границ (89,3 %). Технология ФПО при обработке чистого титана может быть эффективна как при высоких (>250 об/мин) [11, 13], так и при низких (<250 об/мин) скоростях вращения инструмента [11]. При скорости вращения 180 об/мин зерна в зоне перемешивания уменьшаются на 82 % (с 33,1 до 5,8 мкм), микротвердость увеличивается на 27 %, а предел текучести — на 71,7 % [11]. В работе [13] было изучено влияние трех проходов ФПО на микроструктуру и износостойкость чистого титана и установлено, что после такой обработки более высокие износостойкость и микротвердость образцов коррелируют с меньшим размером зерна.

Литературный обзор показал отсутствие данных по многопроходной ФПО титана марки ВТ6. Поэтому целью работы являлось исследование влияния многопроходной фрикционной перемешивающей обработки на эволюцию микроструктуры, механические свойства и износостойкость титанового сплава ВТ6.

Материалы и методы исследования

В работе исследовали промышленные пластины ВТ6 размером $60 \times 300 \times 2,5$ мм³ следующего химического состава, мас. %: 5,18 Al, 4,45 V, 0,228 Fe, 0,104 Ni, 0,002 Zr, ост. Ti. Их микроструктура в исходном состоянии характеризовалась первичными

зернами α -фазы со средним размером $4,5 \pm 1,7$ мкм и зернограничной β -фазой со средним размером $1,4 \pm 0,7$ мкм (рис. 1, а).

Фрикционную перемешивающую обработку заготовок из ВТ6 проводили в ИФПМ СО РАН на оборудовании для сварки трением с перемешиванием (рис. 1, б) с использованием технологических режимов, представленных в таблице. Четырехпроходную обработку ВТ6 выполняли последовательными проходами ФПО строго по предыдущему треку обработки со 100 %-ным перекрытием зоны перемешивания. Таким образом, эксперимент был проведен в 4 этапа и заключался только в вариации количества проходов ФПО от 1 до 4. Во избежание перегрева инструмента использовали систему его водяного охлаждения. Чистый аргон применяли в качестве защитного газа для предотвращения окисления обрабатываемой пластины ВТ6 и пина инструмента в процессе ФПО.

Микроструктурные характеристики обработанного ВТ6 исследовали с помощью оптической микроскопии на металлографическом цифровом микроскопе «Altami Met 1S» (ООО «Альтами»,

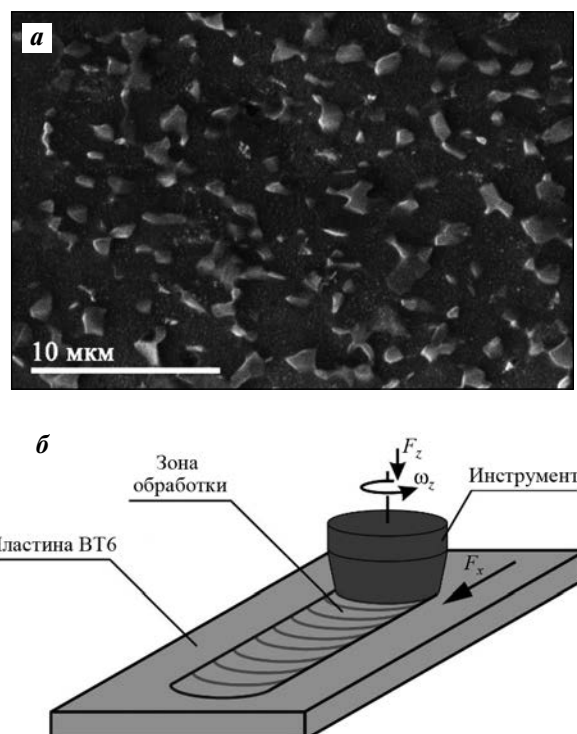


Рис. 1. Микроструктура исходной пластины ВТ6 (а) и схема процесса ФПО сплава ВТ6 (б)

Fig. 1. Microstructure of initial Ti–6Al–4V plate (а) and flow chart of Ti–6Al–4V alloy FSP (б)

Параметры процесса фрикционной перемешивающей обработки

Friction stir processing parameters

Образец	Номер прохода	Осевое усилие на инструменте, Н	Скорость вращения инструмента, об/мин	Скорость перемещения, мм/мин
BT6-1	1	2300	375	86
BT6-2	2	2300	375	86
BT6-3	3	2300	375	86
BT6-4	4	2300	375	86

г. С.-Петербург). Поперечные сечения образцов вырезали электроэрозионным методом и готовили стандартным металлографическим способом. Тонкие фольги, вырезанные в зонах перемешивания, были приготовлены сфокусированным ионным пучком и проанализированы с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-2100 (JEOL Ltd., Япония). Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (НПП «Буревестник», г. С.-Петербург) с шагом угла $0,05^\circ$ в интервале углов $2\theta = 40\div 100^\circ$ при экспозиции 10 с. После получения рентгенограмм рассчитывали объемную долю $\alpha(\alpha')$ -фаз титана по значениям интегральных интенсивностей соответствующих рефлексов [14]. Для определения наличия α' -фазы воспользовались оценкой соотношения c/a гексагональной решетки α -фазы титана [15].

Микротвердость измеряли на микротвердомере «Duramin-5» (Struers, Дания) с нагрузкой на индентор 50 г и временем его выдержки под нагрузкой 10 с. Измерения проводили только в зоне перемешивания для получения среднего значения микротвердости, число уколов для каждого образца составляло 30 шт.

Образцы для испытаний на одноосное растяжение вырезали из соединений в поперечном направлении таким образом, чтобы сварное соединение располагалось в центре рабочей части образца. Испытания на одноосное растяжение осуществляли на универсальной испытательной машине УТС-110М-100 (ООО «Тестсистемы», г. Иваново). Испытания на трение проводили с помощью трибометра «TRIBOtechnic» (Франция) по схеме «диск-палец». Пальцем служил образец титанового сплава BT6 после ФПО, а диск вырезали на электроэрозионном станке из необработанной промышленной пластины титанового сплава BT6. Скорость скольжения составляла 94 м/мин

при величине нормальной нагрузки 15 Н. Общая длина пути трения для каждого образца составляла 5600 м.

Результаты и их обсуждение

Предварительные испытания по подбору параметров обработки BT6 выполнялись с более низкими значениями осевого усилия на инструменте (1900—2250 кг) и более высокими скоростями вращения и перемещения инструмента (400—550 об/мин, 90 мм/мин). При таких параметрах обработанные пластины BT6 имели типичные дефекты для процесса ФПО: канал, грат, чрезмерное всплывание/погружение инструмента. При увеличении значения осевого усилия на инструменте до 2300 кг и уменьшении скоростей вращения и перемещения инструмента до 375 об/мин и 86 мм/мин при однопроходной ФПО удалось получить бездефектную обработанную поверхность BT6.

Параметры ФПО определяют эволюцию структурных α - и β -фаз пластифицированного титана, а также эффективность перемешивания. После первого прохода ФПО BT6 была зафиксирована максимальная сила сопротивления обработке ($F_x = 600\div 700$ кг), а также наибольшая температура поверхности обработанных дорожек ($t = 1050\div 1250^\circ\text{C}$) (рис. 2). Последующие 2—4 прохода ФПО характеризовались последовательным снижением значений силы F_x (рис. 2, б), при этом температура практически не менялась и варьировалась в диапазоне $t = 750\div 950^\circ\text{C}$ (рис. 2, а).

На рис. 3 представлены макроскопические изображения структуры поперечного сечения обработанных пластин BT6, на которых можно выделить зону перемешивания (ЗП), зону термического влияния (ЗТВ) и основной металл (ОМ). В области ЗТВ на материал влияет температура процесса ФПО, а микроструктура не имеет явных признаков

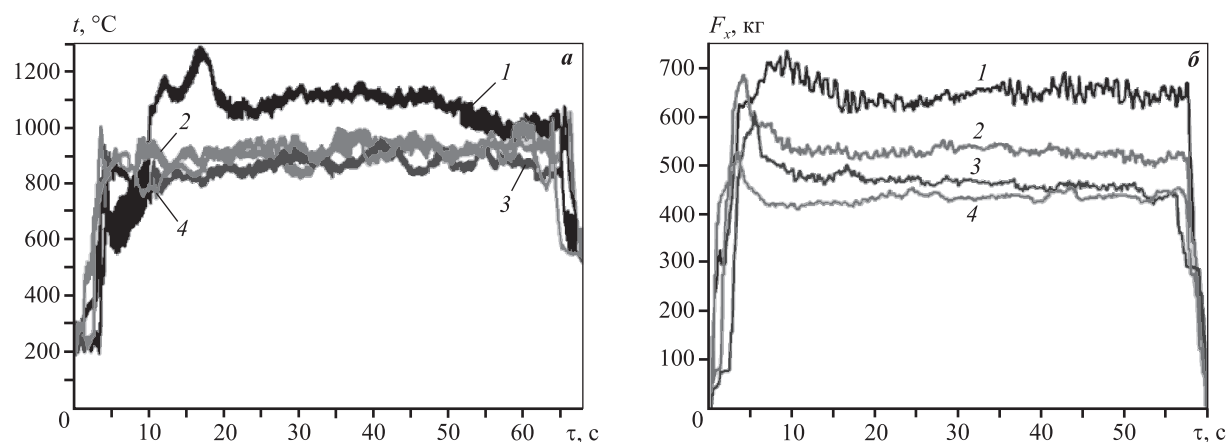


Рис. 2. Зависимости температуры (t) (а) и силы сопротивления (F_x) (б) от времени (τ) для ФПО сплава ВТ6 с различным количеством проходов (соответственно 1–4)

Fig. 2. Dependences of temperature (t) (a) and resistance force (F_x) (b) on time (τ) for Ti–6Al–4V alloy FSP with different number of passes (1–4, respectively)

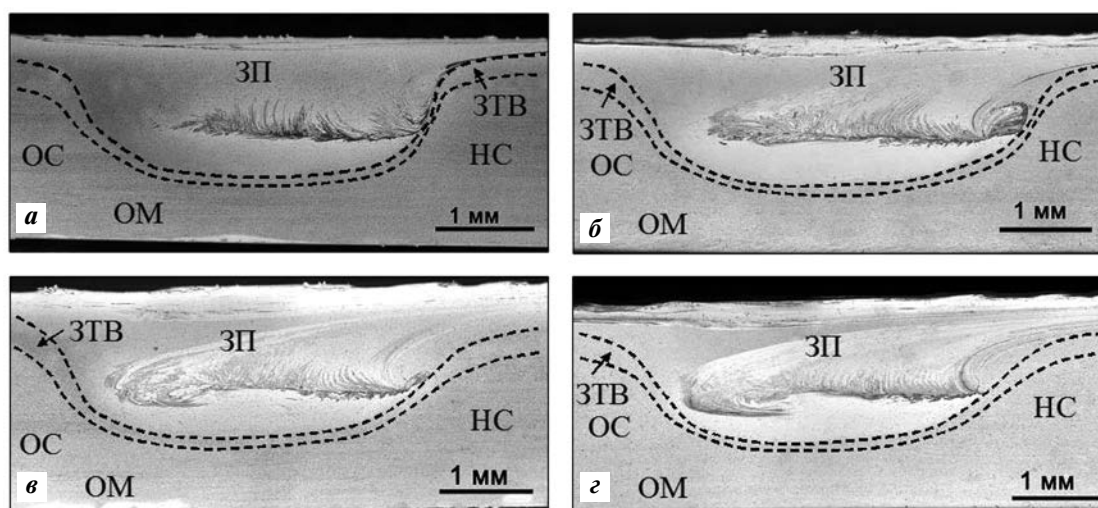


Рис. 3. Макроструктура зоны перемешивания ВТ6 при 1-проходной (а), 2-проходной (б), 3-проходной (в) и 4-проходной (г) фрикционной перемешивающей обработке

Fig. 3. Macrostructure of Ti–6Al–4V stirring zone at 1-pass (a), 2-pass (б), 3-pass (в) and 4-pass (г) friction stir processing

деформации. В зоне термомеханического влияния (ЗТМВ) материал подвергается как тепловому циклу, так и деформации. В ряде работ [16–18] было установлено, что при ФПО сплава ВТ6 формируются достаточно узкие ЗТВ и ЗТМВ, при этом ЗТМВ зачастую вообще неразличима [19–21]. На всех этапах многопроходной ФПО сплава ВТ6 наблюдается бездефектная структура зоны перемешивания (рис. 3). В целом макроструктура обработанных дорожек в поперечном сечении напоминает форму асимметричной чаши. Очевидно, что это связано с использованием конусообразного

инструмента и различным потоком материала на наступающей (НС) и отступающей (ОС) сторонах. Область ЗТВ на отступающей стороне больше, чем на наступающей, что обусловлено неравномерным распределением тепла и пластического течения в различных областях поперечного сечения обрабатываемой зоны. Сплав ВТ6 имеет высокие прочность и твердость, но плохие теплопроводность и текучесть, поэтому всегда будет возникать большой температурный градиент между НС и ОС [22, 23]. В работе [24] также было установлено неоднородное распределение температуры в зоне пере-

мешивания, которое заключалось в относительно высокой температуре на верхней поверхности и на продвигающейся стороне.

Эволюция структурно-фазового состояния образцов в ЗП после многопроходной ФПО была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. После первого прохода ФПО наблюдались динамически рекристаллизованные равноосные α -зерна (рис. 4, а, б). За счет повышения температуры в ЗП в процессе ФПО произошло увеличение объемной доли и рост β -зерен. Об этом свидетельствует темнопольное изображение на рис. 4, в, снятое в рефлексе (-110) с участка на рис. 4, а. В ЗП присутствуют области и более крупных β -зерен. В некоторых β -зернах отмечена β -трансформированная ламинарная α/β -структура (рис. 4, з). Также в структуре ЗП можно наблюдать игольчатую α' -фазу (рис. 4, д). Наличие β -областей с α -фазой игольчатого и ламинарного типов свидетельствует о том, что сначала произошло превращение $\alpha + \beta \rightarrow \beta$, а потом $\beta \rightarrow \alpha' + \beta$ во время охлаждения в процессе ФПО. Согласно температурному профилю на рис. 2, а, температура поверхности дорожки ВТ6 находилась в диапазоне 1050–1250 °С, что достаточно для β -перехода при

нагреве трением и сильной пластической деформации.

После 2, 3 и 4 проходов ФПО образцов ВТ6 в ЗП аналогично формируются динамически рекристаллизованные равноосные α -зерна, β -зерна, β -области с α -фазой игольчатого и ламинарного типов (рис. 5). Значительных изменений в структуре ЗП многопроходных образцов по сравнению с однопроводным образцом не наблюдается. Такой эффект, по-видимому, связан с более низкими температурами и нагрузкой при 2–4 проходах ФПО (см. рис. 2). Согласно температурным профилям на рис. 2, а, температура при 2–4-проводной ФПО составила $\sim 750\text{--}950$ °С. Такой температуры недостаточно для того, чтобы в зоне перемешивания оставшиеся α/β -зерна полностью претерпели превращение $\alpha \leftrightarrow \beta$ и при охлаждении трансформировались в α' -фазу. Однако после 2–4 проходов ФПО, сопровождающейся высокой температурой и сильной пластической деформацией, в зоне перемешивания наблюдается изменение размеров зерен (рис. 6).

Согласно гистограмме распределения зерен по размерам, их средняя величина после первого прохода ФПО составляет $d_{\text{ср}} = 0,55 \pm 0,25$ мкм

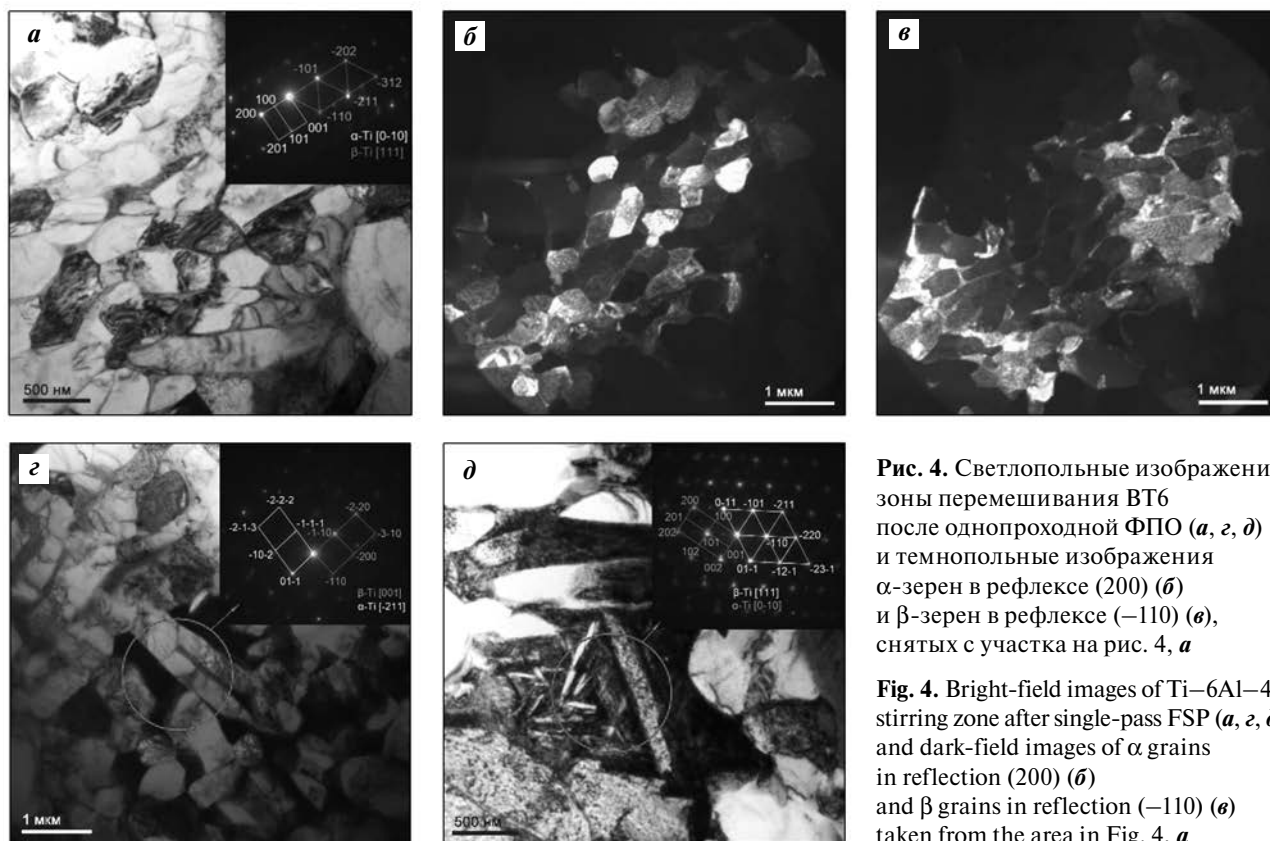


Рис. 4. Светлопольные изображения зоны перемешивания ВТ6 после однопроводной ФПО (а, з, д) и темнопольные изображения α -зерен в рефлексе (200) (б) и β -зерен в рефлексе (-110) (в), снятых с участка на рис. 4, а

Fig. 4. Bright-field images of Ti–6Al–4V stirring zone after single-pass FSP (a, z, d) and dark-field images of α grains in reflection (200) (b) and β grains in reflection (-110) (e) taken from the area in Fig. 4, a



Рис. 5. Светлопольные изображения микроструктуры ЗТВ после 2-проходной (а), 3-проходной (б) и 4-проходной (в) фрикционной перемешивающей обработки

Fig. 5. Bright-field images of heat effected zone microstructure after 2-pass (a), 3-pass (b) and 4-pass (c) friction stir processing

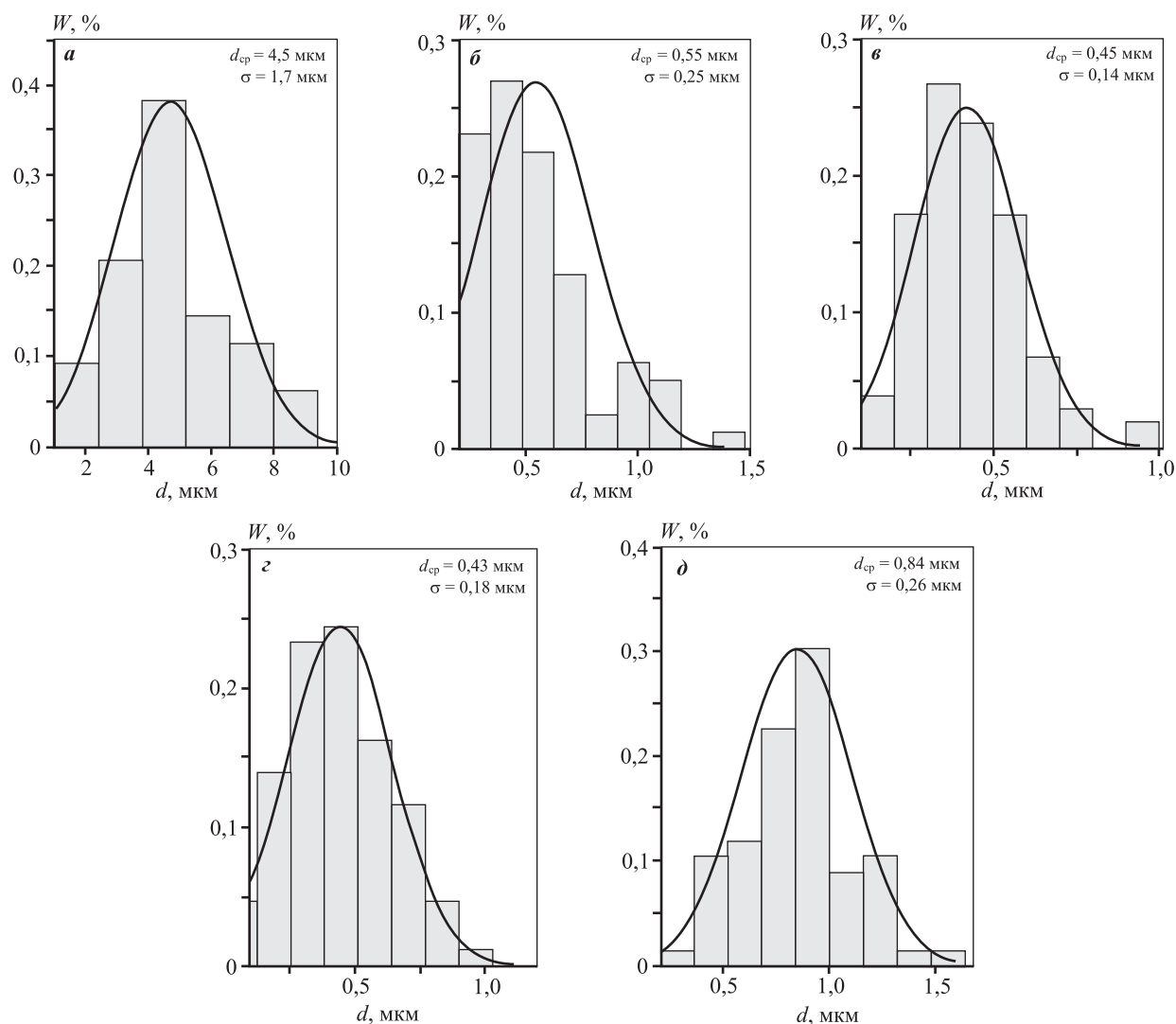


Рис. 6. Гистограммы распределения α -зерен по размерам в исходном ВТ6 (а), после 1-проходной (б), 2-проходной (в), 3-проходной (г) и 4-проходной (д) фрикционной перемешивающей обработки

Fig. 6. Size distribution histogram of α grains in initial Ti–6Al–4V (a), after 1-pass (b), 2-pass (c), 3-pass (d) and 4-pass (e) friction stir processing

(рис. 6, б), что на 88 % ниже по сравнению с зернами α -фазы в исходном ВТ6. После 2 и 3 проходов ФПО в зоне перемешивания наблюдается дальнейшее уменьшение размеров зерен — $d_{\text{ср}} = 0,45 \pm 0,14$ и $0,43 \pm 0,18$ мкм соответственно (рис. 4, в, г). После 4-го прохода ФПО в ЗП происходит значительное увеличение размеров зерен (рис. 6, д) — $d_{\text{ср}} = 0,84 \pm 0,26$ мкм, что в 2 раза больше по сравнению со средним размером зерен после трех проходов ФПО.

На рис. 7 представлены данные рентгенофазового анализа. Сравнение интенсивностей дифракционных пиков $\alpha(\alpha')$ -фазы и β -фазы исходного ВТ6 и его образцов после многопроходной ФПО демонстрирует значительное различие (рис. 7). Обработка рентгенограмм ВТ6 показала,

что ФПО приводит к значительному уменьшению объемной доли β -фазы (рис. 7, б). Это указывает на то, что большая часть β -фазы превращается в $(\alpha + \alpha')$. Однако значения объемной доли $\alpha(\alpha')$ -фазы при 1–4 проходах ФПО практически не изменяются и лежат в пределах погрешности (рис. 7, б). Отношение параметров решетки c/a использовалось для определения присутствия α' в образцах (рис. 7, в) [15]. Среднее отношение c/a , измеренное для исходного ВТ6, составило 1,5978, что указывает на присутствие α -фазы (рис. 7, в). С увеличением количества проходов ФПО значения отношения c/a уменьшились от 1,5931 до 1,5919. Данные значения попадают в область существования α' -фазы [15].

На рис. 8 представлены данные предела теку-

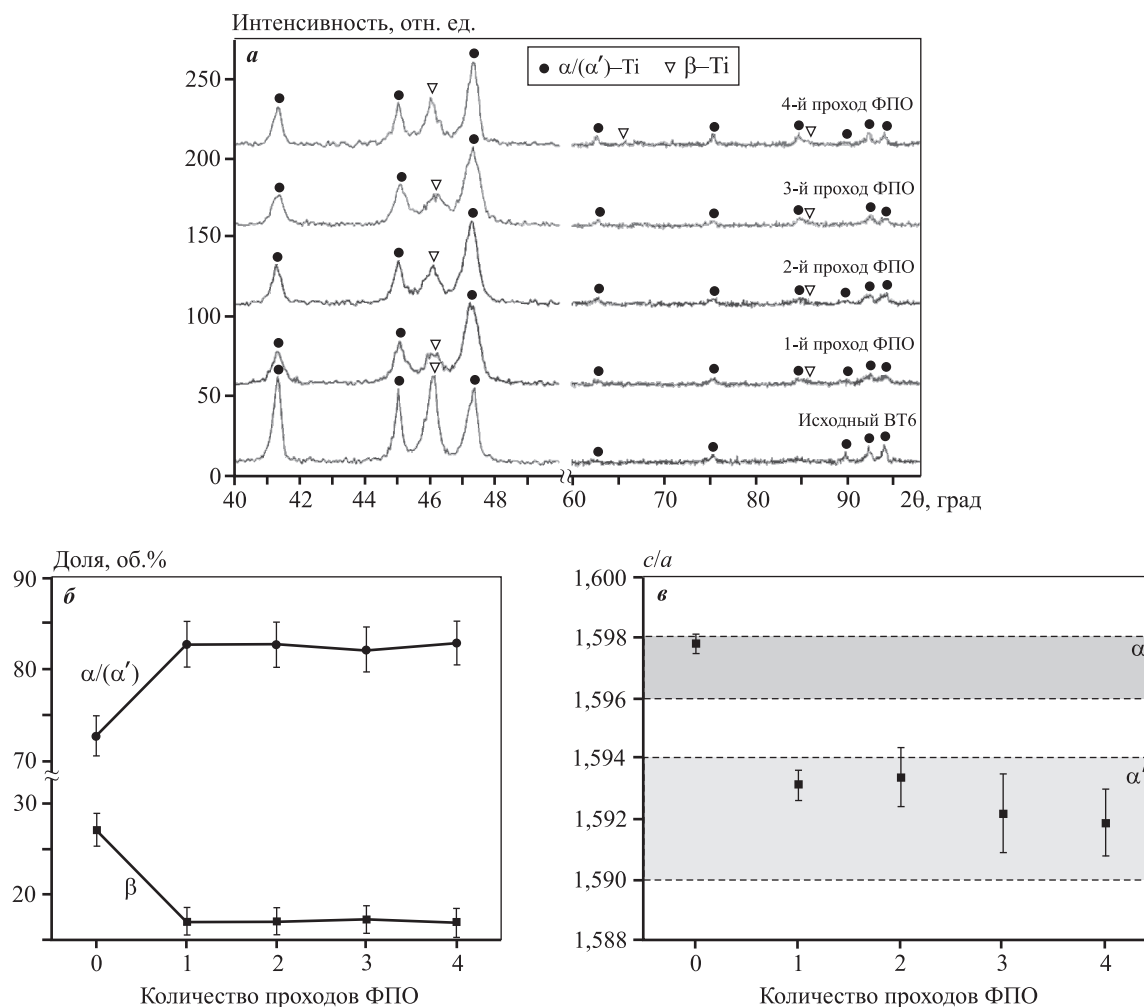


Рис. 7. Рентгенограммы образцов ВТ6 при различных проходах ФПО (а), объемная доля $\alpha(\alpha')$ - и β -фаз (б), а также отношение параметров решетки (в) в зависимости от количества проходов ФПО

Fig. 7. X-ray patterns of Ti–6Al–4V samples at different FSP passes (а), volume ratio of $\alpha(\alpha')$ and β phases (б), as well as lattice parameter ratio (в) depending on the number of FSP passes

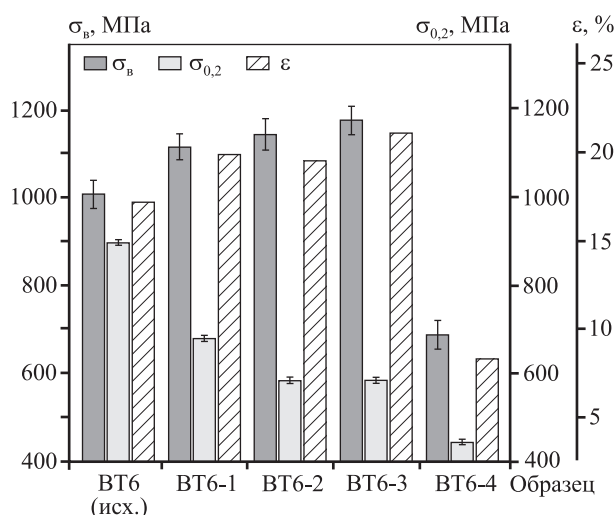


Рис. 8. Механические свойства образцов ВТ6 при различных количествах проходов ФПО

Fig. 8. Mechanical properties of Ti–6Al–4V samples at different numbers of FSP passes

части ($\sigma_{0,2}$), предела прочности ($\sigma_{\text{в}}$) и относительного удлинения (ε) образцов ВТ6 в зависимости от количества проходов фрикционной перемешивающей обработки. Предел прочности и относительное удлинение исходного ВТ6 составляют 1006 МПа и 14,9 % соответственно. После 1, 2 и 3 проходов ФПО происходит увеличение предела прочности на 17 % по сравнению с исходным ВТ6 (см. рис. 8). Повышение предела прочности при использовании многопроходной ФПО связано с измельчением зерен. Согласно соотношению Холла—Петча, уменьшение размера зерна образца приводит к увеличению механической прочности. Как показано на рис. 6, с ростом числа проходов (от 1 до 3) средний размер зерен в зоне перемешивания уменьшился с 0,55 до 0,43 мкм. Следовательно, более высокие значения предела прочности и предела текучести трехпроходного образца связаны с меньшим размером его зерен в зоне перемешивания, что сопоставимо с результатами других исследований [11, 13]. После 4 проходов ФПО предел прочности понижается до 686,6 МПа. После ФПО для всех образцов характерно снижение относительного удлинения.

На рис. 9 приведены средние значения микротвердости исходного ВТ6 и зоны перемешивания образцов после 1–4 проходов ФПО. Наименьшие значения микротвердости характерны для исходного ВТ6 и зоны перемешивания образца ВТ6-1 после 1 прохода ФПО. После 2, 3 и 4 проходов инструментом вдоль линии обработки происходит

рост значений микротвердости относительно предыдущего состояния. Наибольшая микротвердость в зоне перемешивания достигается после 4 проходов инструментом.

На рис. 10 представлены растровые электронные изображения изломов образцов ВТ6 после ФПО в режиме вторичных электронов. Разрушение образцов после 1 прохода фрикционной перемешивающей обработки происходит типично для сплава ВТ6 с образованием вязкого ямочного излома (рис. 10, а, б). На поверхности изломов могут присутствовать и неоднородности достаточно больших размеров (1 на рис. 10, б), хотя на макроуровне строение изломов остается однородным (рис. 10, а). После двух проходов инструментом вдоль линии обработки в материале, помимо снижения среднего размера зерна и увеличения предела прочности, происходит образование дефектов по контуру потоков металла в зоне перемешивания, проявляющихся на поверхности изломов после разрушения (2 на рис. 10, в). При этом в целом структура изломов также в основном представлена вязким ямочным строением (рис. 10, г). После трех проходов инструментом вдоль линии обработки формирование дефектов в структуре изломов зоны перемешивания также существенно (3 на рис. 10, д, е), но не приводит еще к снижению прочностных свойств материала. После 4-го прохода в материале, помимо увеличения среднего размера зерна, происходит образование достаточно крупных дефектов, четко проявляющихся на поверхности изломов после разрушения (4 на рис. 10, ж, з). Появление крупных дефектов в структуре не выявляется ни оптической, ни просвечивающей микроскопии.

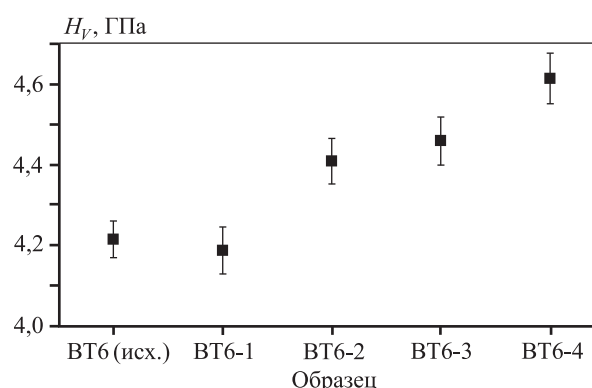


Рис. 9. Средние значения микротвердости образцов ВТ6 в зависимости от количества проходов ФПО

Fig. 9. Average microhardness values of Ti–6Al–4V samples depending on the number of FSP passes

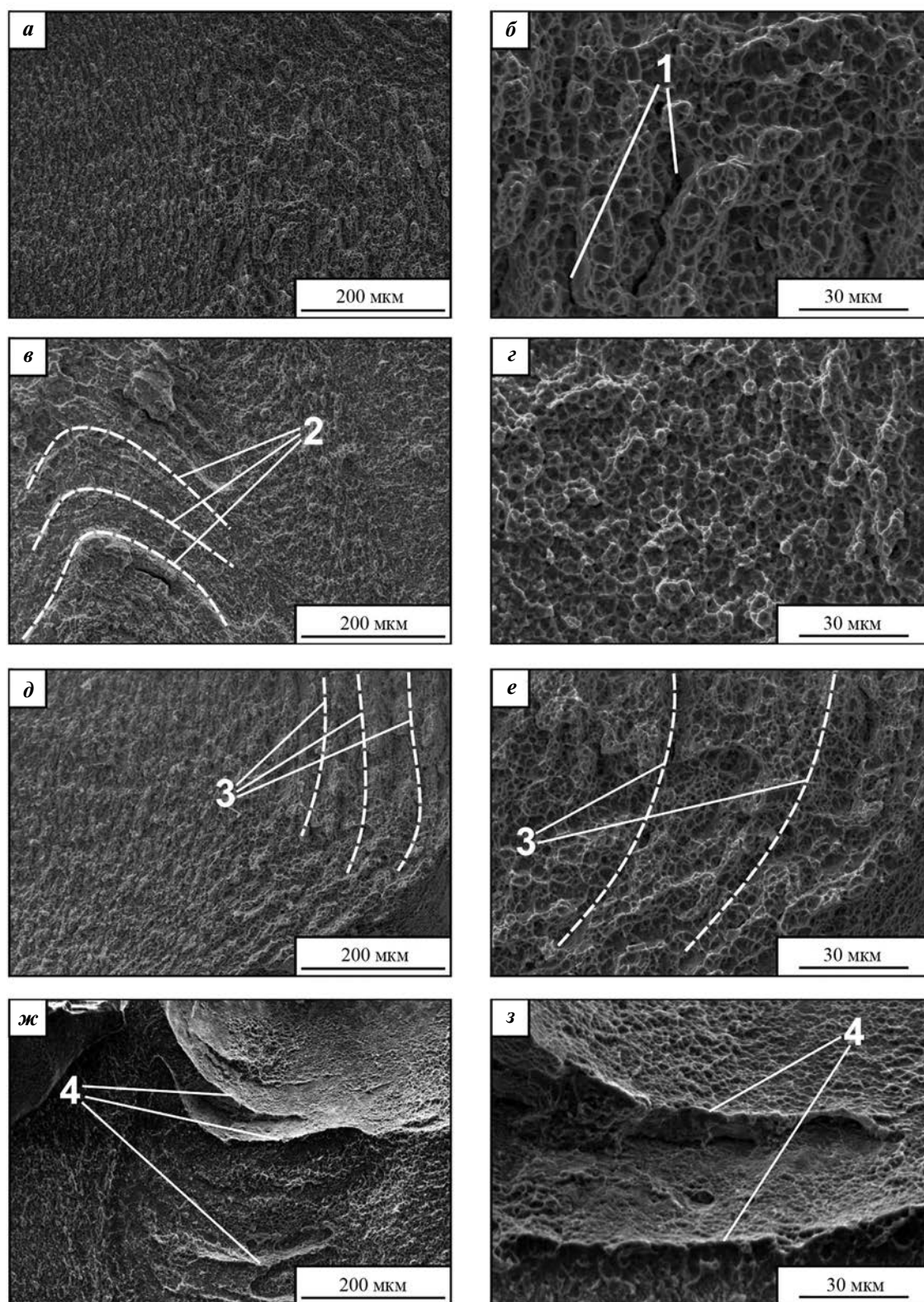


Рис. 10. Строение изломов образцов ВТ6 после 1-проходной (а, б), 2-проходной (в, г), 3-проходной (д, е) и 4-проходной (ж, з) ФПО вдоль линии обработки

Fig. 10. Fracture structure of Ti–6Al–4V samples after 1-pass (а, б), 2-pass (в, г), 3-pass (д, е) and 4-pass (ж, з) FSP along the processing line

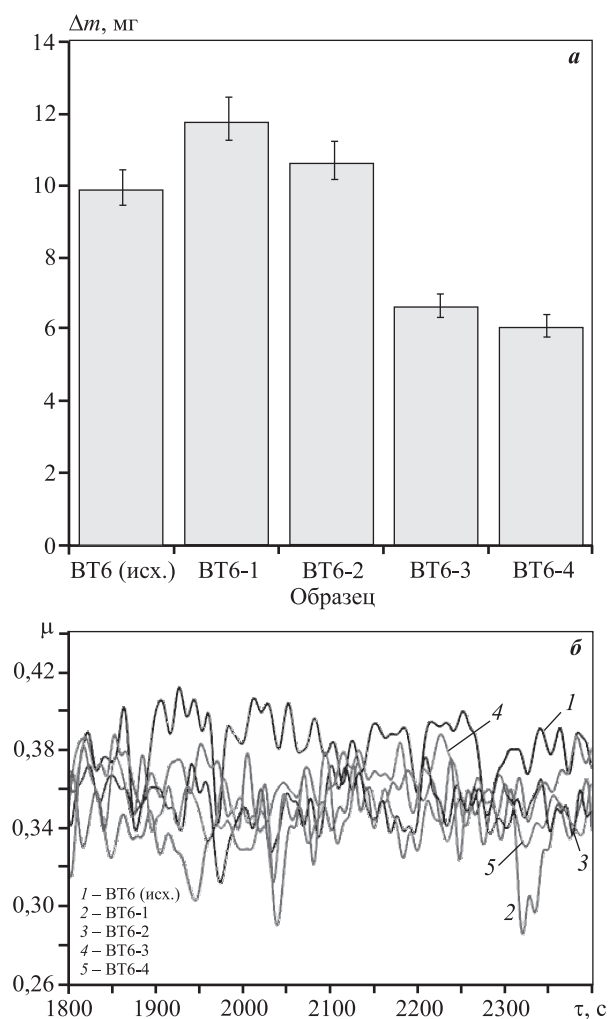


Рис. 11. Зависимость потери масс от количества проходов ФПО (а) и коэффициента трения (б) от времени скольжения для разных образцов ВТ6

Fig. 11. Dependence of mass losses on the number of FSP passes (a) and friction coefficient (b) on sliding time for different Ti-6Al-4V samples

ей, что может быть связано с толщиной дефектов, располагающихся между слоями, сформированными движением инструмента и потоками металла при обработке. Ослабление связи между слоями может вызывать снижение прочностных свойств образцов, обработанных многопроходной ФПО, по сравнению с исходным ВТ6.

На рис. 11, а показано изменение потери массы образцов при испытаниях на износостойкость. С увеличением количества проходов ФПО происходит уменьшение потери массы образцов при износе. Наибольшей износостойкостью обладают образцы, полученные после 3 и 4 прохо-

дов ФПО (рис. 11, а). Зависимости коэффициента трения образца от времени для участка в середине испытания приведены на рис. 11, б. Сравнение профилей коэффициента трения показывает, что образцы, подвергнутые ФПО, имеют несколько меньшие значения коэффициента трения, чем необработанный сплав ВТ6. При этом значения коэффициента трения для всех образцов остаются достаточно близки. Самые низкие значения потери массы (~6 мг) были достигнуты для образцов после 3-го и 4-го проходов ФПО, что соответствует уменьшению массы на 33 и 39 % соответственно по сравнению с исходным ВТ6. Известно, что, когда поверхность титана контактирует с большинством поверхностей конструкционных материалов, возникает адгезионный износ [25]. Сильная склонность титановых сплавов к адгезии четко отражается в высоком и нестабильном коэффициенте трения, когда титан скользит по себе или другим конструкционным материалам.

Любые воздействия на титановые сплавы, которые снижают пластическую деформацию и пластичность, могут более или менее уменьшить их склонность к адгезионному износу [25, 26]. В работе [26] авторы сравнили износ двух метастабильных титановых β -сплавов (Ti-35Nb-8Zr-5Ta и Ti-15,5Mo-2,3Nb) с ($\alpha + \beta$)-сплавом Ti-6Al-4V (аналог ВТ6) в условиях возвратно-поступательного скольжения против диска из закаленной стали. Все три титановых сплава имели очень схожую твердость (28–30 HRC), но метастабильные β -титановые сплавы имели гораздо больший износ по сравнению с ($\alpha + \beta$)-сплавом. Результаты их трибологических испытаний показывают, что, хотя прочность метастабильных титановых β -сплавов намного выше, чем у ($\alpha + \beta$)-сплава Ti-6Al-4V, первые показали гораздо большую степень деформации поверхности и переноса материала.

Как показано на рис. 11, б, значения коэффициента трения сильно колеблются в течение всего периода испытаний, что свидетельствует об адгезионном поведении ВТ6, подвергнутого многопроходной фрикционной перемешивающей обработке. Несмотря на уменьшение прочности ВТ6 после 4 проходов ФПО, износостойкость улучшается на 39 % по сравнению с исходным материалом — по всей видимости, за счет пониженной пластичности (см. рис. 8) и повышенной микротвердости (см. рис. 9), что, в свою очередь, обусловлено понижением удельного количества пластичной β -фазы за счет увеличения объемной доли (α) α' -фазы и, ве-

роятно, из-за максимального накопления дефектов несмотря на частичную (выборочную) рекристаллизацию зерен.

Заключение

В работе показано влияние многопроходной ФПО на эволюцию микроструктуры, механические свойства и износостойкость титанового сплава ВТ6. Многопроходная ФПО привела у ВТ6 к образованию микроструктурно неоднородной зоны перемешивания, которая состояла из динамически рекристаллизованных равноосных α -зерен и β -областей. Некоторые β -области испытали разложение $\beta \rightarrow \alpha + \beta$, в результате чего сформировалась α -фаза игольчатого и ламинарного типов. С увеличением количества проходов ФПО от 1 до 3 происходило уменьшение значения среднего размера зерна (до 0,43 мкм) и повышение предела прочности (до 1173 МПа). Установлено, что после 4 проходов ФПО предел прочности снизился до 686 МПа, что связано с образованием крупных дефектов по контуру потоков металла и увеличением среднего размера зерна. При этом износостойкость ВТ6 после 4 проходов ФПО возросла на 39 % по сравнению с исходным материалом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0012.

Acknowledgments. The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2021-0012.

Литература/References

1. Chan K.S., Koike M., Okabe T. Modeling wear of cast Ti alloys. *Acta Biomater.* 2007. Vol. 3. Iss. 3. P. 383–389.
2. Lee W.-B., Lee C.-Y., Chang W.-S., Yeon Y.-M., Jung S.-B. Microstructural investigation of friction stir welded pure titanium. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 3315–3318.
3. Han Y., Chen S., Jiang X., Tao Y.B., Wang Y.X. Effect of microstructure, texture and deformation behavior on tensile properties of electrically assisted friction stir welded Ti–6Al–4V joints. *Mater. Charact.* 2021. Vol. 176. Art. 111141.
4. Meisnar M., Bennett J.M., Andrews D., Dodds S., Freeman R., Bellarosa R., Adams D., Norman A.F., Rohr T., Ghidini T. Microstructure characterisation of a friction stir welded hemi-cylinderstructure using Ti–6Al–4V castings. *Mater. Charact.* 2019. Vol. 147. P. 286–294.
5. Fall A., Monajati H., Khodabandeh A., Fesharaki M.H., Champiaud H., Jahazi M. Local mechanical properties, microstructure, and microtexture in friction stir welded Ti–6Al–4V alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 749. P. 166–175.
6. Zhang C., Ding Z., Xie L., Zhang L.-C., Wu L., Fu Y., Wang L., Lu W. Electrochemical and in vitro behavior of the nanosized composites of Ti–6Al–4V and TiO₂ fabricated by friction stir process. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 423. P. 331–339.
7. Zykova A.P., Tarasov S.Yu., Chumaevskiy A.V., Kolubaev E.A. A review of friction stir processing of structural metallic materials: process, properties, and methods. *Metals.* 2020. Vol. 10. Iss. 772. P. 1–40.
8. Wang T., Gwalani B., Shukla S., Frank M., Mishra R.S. Development of in situ composites via reactive friction stir processing of Ti–B₄C system. *Compos. Part B: Eng.* 2019. Vol. 172. P. 54–60.
9. Jiang L., Huang W., Liu C., Chai L., Yang X., Xu Q. Microstructure, texture evolution and mechanical properties of pure Ti by friction stir processing with slow rotation speed. *Mater. Charact.* 2019. Vol. 148. P. 1–8.
10. Mironov S., Sato Y.S., Kokawa H. Development of grain structure during friction stir welding of pure titanium. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. P. 4519–4528.
11. Liu F.C., Liao J., Gao Y., Nakata K. Influence of texture on strain localization in stir zone of friction stir welded titanium. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 626. P. 304–308.
12. Zhang W., Ding H., Cai M., Yang W., Li J. Ultra-grain refinement and enhanced low-temperature superplasticity in a friction stir-processed Ti–6Al–4V alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. Vol. 727. P. 90–96.
13. Vakili-Azghandi M., Roknian M., Szpunar J.A., Mousavi-zade S.M. Surface modification of pure titanium via friction stir processing: Microstructure evolution and dry sliding wear performance. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 816. Art. 152557.
14. Elmer J.W., Palmer T.A., Babu S.S., Specht E.D. In situ observations of lattice expansion and transformation rates of b and phases in Ti–6Al–4V. *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. Vol. 391. P. 104–113.
15. Boyer R., Welsch G., Collings E.W. Titanium alloys, materials properties: Handbook. ASM: International, Materials Park, 1994.
16. Liu H.J., Zhou L. Microstructural zones and tensile characteristics of friction stir welded joint of TC₄ titanium alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20. P. 1873–1878.
17. Lippold J.C., Livingston J.J. Microstructure evolution during friction stir processing and hot torsion simulation of Ti–6Al–4V. *Metall. Mater. Trans. A.* 2013. Vol. 44. P. 3815–3825.
18. Edwards P., Ramulu M. Fracture toughness and fatigue

- crack growth in Ti—6Al—4V friction stir welds. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24. P. 3263—3270.
19. Zhou L., Liu H.J., Liu Q.W. Effect of rotation speed on microstructure and mechanical properties of Ti—6Al—4V friction stir welded joints. *Mater. Des.* 2010. Vol. 31. Iss. 5. P. 2631—2636.
20. Ji S., Li Z., Wang Y., Ma L. Joint formation and mechanical properties of back heating assisted friction stir welded Ti—6Al—4V alloy. *Mater. Des.* 2017. Vol. 113. P. 37—46.
21. Fall A., Fesharaki M.H., Khodabandeh A.R., Jahazi M. Tool wear characteristics and effect on microstructure in Ti—6Al—4V friction stir welded joints. *Metals*. 2016. Vol. 6. Iss. 275. P. 1—12.
22. Ji S., Li Z., Zhang L., Wang Y. Eliminating the tearing defect in Ti—6Al—4V alloy joint by back heating assisted friction stir welding. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 188. P. 21—24.
23. Lauro A. Friction stir welding of titanium alloys. *Weld. Int.* 2012. Vol. 26. Iss. 1. P. 8—21.
24. Buffa G., Fratini L., Schneider M., Merklein M. Micro and macro mechanical characterization of friction stir welded Ti—6Al—4V lap joints through experiments and numerical simulation. *J. Mater. Process. Technol.* 2013. Vol. 213. P. 2312—2322.
25. Dong H. Tribological properties of titanium-based alloys. In: *Surface engineering of light alloys*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier: Woodhead Publ. Ltd. (Ser. in metals and surface engineering), 2010. P. 58—80.
26. Long M., Rack H.J. Friction and surface behaviour of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion. *Wear*. 2001. Vol. 249. P. 157—167.

ПАРОЖИДКОСТНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОЛОВО–СВИНЕЦ В ФОРВАКУУМЕ

© 2022 г. С.А. Требухов¹, В.Н. Володин¹, О.В. Уланова², А.В. Ниценко¹, Н.М. Бурабаева¹

¹ Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), г. Алматы, Респ. Казахстан

² «DHZ» AG, Oberglatt, Swiss Confederation

Статья поступила в редакцию 21.12.20 г., доработана 20.04.21 г., подписана в печать 23.04.21 г.

Аннотация: Методом точек кипения (изотермический вариант) определены значения парциального давления насыщенного пара свинца над свинцово-оловянными растворами, содержание свинца в которых (остальное — олово) составило 96,43; 93,02; 89,55; 80,73; 64,18 и 43,80 мас.% (93,93; 88,42; 83,08; 70,59; 50,65 и 30,87 ат.% соответственно). Величины парциального давления олова рассчитаны численным интегрированием уравнения Дюгема–Маргулеса с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном. Показатели парциальных давлений олова и свинца над их расплавами аппроксимированы температурно-концентрационными зависимостями. Общая погрешность определений вычислена как сумма погрешностей независимых измерений: температуры, массы, давления, аппроксимации экспериментальных данных, и равна 7,78 %. На основании данных о парциальном давлении насыщенного пара свинца и олова рассчитаны и уточнены границы полей сосуществования жидкости и пара в системе олово–свинец в форвакууме 100 и 1 Па: температура кипения — как температура, при которой сумма парциальных давлений металлов равна 100 и 1 Па; состав пара — как соотношение величин парциального давления паров металлов при этой температуре кипения. Установлено, что причиной повышенного содержания олова в свинцовом конденсате при дистилляции сплавов с содержанием свинца менее 5 ат.% (8,41 мас.%) и накоплением олова в остатке от дистилляции являются сопоставимые со свинцом значения парциального давления пара олова. При дистилляционном разделении свинцово-оловянных расплавов испарением свинца в реальном процессе в неравновесных условиях накопление олова в кубовом остатке не должно превышать значение ~50 мас.%. Превышение указанной концентрации будет сопровождаться получением конденсата, для которого необходимо повторение процесса «испарение — конденсация».

Ключевые слова: олово, свинец, расплав, давление пара, кипение, испарение, парожидкостное равновесие, границы полей, состав пара.

Требухов С.А. — канд. техн. наук, зам. ген. директора Satbayev University, АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), вед. науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов (050010, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133). E-mail: vohubert@mail.ru.

Володин В.Н. — докт. физ.-мат. наук, докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов Satbayev University, АО «ИМиО». E-mail: Volodinv_n@mail.ru.

Уланова О.В. — канд. техн. наук, рук-ль проектов по исследованиям и развитию «DHZ» AG (Swiss Confederation, 8154, Oberglatt, Breitlosstrasse, 10). E-mail: olga.ulanova@dhz.ch.

Ниценко А.В. — канд. техн. наук, зав. лаборатории вакуумных процессов Satbayev University, АО «ИМиО». E-mail: nitc@inbox.ru

Бурабаева Н.М. — канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории вакуумных процессов Satbayev University, АО «ИМиО». E-mail: nuri_eng@mail.ru.

Для цитирования: Требухов С.А., Володин В.Н., Уланова О.В., Ниценко А.В., Бурабаева Н.М. Парожидкостное равновесие в системе олово–свинец в форвакууме. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 1. С. 52–59.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-1-52-59.

Vapor-liquid equilibrium in the tin–lead system in primary vacuum

S.A. Trebukhov¹, V.N. Volodin¹, O.V. Ulanova², A.V. Nitsenko¹, N.M. Burabaeva¹

¹ Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan

² «DHZ» AG, Oberglatt, Swiss Confederation

Received 21.12.2020, revised 20.04.2021, accepted for publication 23.04.2021

Abstract: The boiling point method (isothermal version) was used to determine the partial pressure of saturated lead vapor over lead-tin solutions with the following lead content (the rest is tin), wt.%: 96.43, 93.02, 89.55, 80.73, 64.18, and 43.80 (93.93, 88.42, 83.08, 70.59, 50.65,

and 30.87 at.%, respectively). The partial pressures of tin were calculated by the numerical integration of the Duhem–Margules equation using the auxiliary function proposed by Darken. The tin and lead partial pressure values over their melts were approximated by temperature-concentration dependences. The total determination error was calculated as a sum of independent measurement errors: temperature, mass, pressure, approximation of experimental data, equal to 7.78 %. Based on the values of saturated lead and tin vapor partial pressures, the boundaries of liquid and vapor coexistence fields in the tin-lead system in a primary vacuum of 100 and 1 Pa were calculated and specified: boiling temperature — as a temperature at which the sum of metal partial pressures is equal to 100 and 1 Pa, vapor composition — as the ratio of metal vapor partial pressures at this temperature. It was found that the reason for the increased content of tin in lead condensate during the distillation of alloys with a lead content of less than 5 at.% (8.41 wt.%) and tin accumulation in the distillation residue is partial pressure values of tin vapor comparable to that of lead. Tin accumulation in the distillation residue should not exceed a concentration of ~ 50 wt.% during the distillation separation of lead-tin melts by lead evaporation in a real process under non-equilibrium conditions. If the specified concentration is exceeded, the condensate obtained will require repeating the evaporation-condensation process.

Keywords: tin, lead, melt, vapor pressure, boiling, evaporation, vapor-liquid equilibrium, field boundaries, vapor composition.

Trebukhov S.A. — Cand. Sci. (Eng.), deputy general director of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, leading researcher of the Laboratory of vacuum processes (050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133). E-mail: vohubert@mail.ru.

Volodin V.N. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Eng.), prof., chief scientific of the Laboratory of vacuum processes of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC. E-mail: Volodinv_n@mail.ru.

Ulanova O.V. — Cand. Sci. (Eng.), project manager for research and development «DHZ» AG (Swiss Confederation, 8154, Oberglatt, Breitlosstrasse, 10). E-mail: olga.ulanova@dhz.ch.

Nitsenko A.V. — Cand. Sci. (Eng.), head of the Laboratory of vacuum processes of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC. E-mail: nitc@inbox.ru.

Burabaeva N.M. — Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Laboratory of vacuum processes of Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC. E-mail: nuri_eng@mail.ru.

For citation: Trebukhov S.A., Volodin V.N., Ulanova O.V., Nitsenko A.V., Burabaeva N.M. Vapor-liquid equilibrium in the tin–lead system in primary vacuum. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 52–59 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-1-52-59.

Введение

Разработка вакуум-термической технологии рафинирования олова от примеси свинца с последующим промышленным освоением [1] обусловила появление значительного количества исследований в области физической химии свинцово-оловянных расплавов. Большая часть из них посвящена изучению термодинамики и физических свойств конденсированной фазы. Авторами [2–9] различными методами определены термодинамические функции образования расплавов, в работах [10–12, 13] рассмотрены структура расплавов, связанные с ней эффекты гомогенности и поверхностное натяжение расплавленных смесей.

Термодинамическим исследованиям системы Pb–Sn методами, включающими процесс испарения летучих составляющих, уделено значительное внимание. Авторами [2] изучены термодинамические свойства системы Pb–Sn во всем интервале составов сплавов при $t = 730\div 790$ °C на основании величины давления пара свинца, определенной видеоизмененным методом Кнудсена с непрерывным взвешиванием эффузионной ячейки. При этом определены показатели активности свинца и на их основании — термодинамические функции компонентов и раство-

ра, сделано заключение о молекулярной неоднородности жидких сплавов.

Физико-химическое исследование процесса испарения эквимольного сплава Pb–Sn при $t = 1100$ °C выполнено в работе [14]. Авторы [14] изучали зависимость состава конденсата от времени испарения и установили, что состав пара над раствором и, следовательно, состав конденсата определяются составом поверхностного слоя расплава, который, в свою очередь, зависит от скорости движения атомов легколетучего компонента в жидком сплаве.

Результаты термодинамического исследования на основании показателей давления пара свинца, определенных при температурах 873–1073 K методом испарения с открытой поверхности, опубликованы в [15]. Обнаружено положительное отклонение системы от закона идеальных растворов, уменьшающееся до незначительного с повышением температуры.

Величины избыточных функций системы Pb–Sn при температуре 1050 K, на основании которых можно рассчитать давление насыщенного пара компонентов расплава при допущении независимости указанных констант от температуры, приведены в изданиях [16, 17].

Более поздние работы [18–22] посвящены термодинамическому описанию системы с использованием объемной модели молекулярного взаимодействия и совершенствованию последней. Причем в исследовании [18] предложена хорошо согласующаяся с экспериментом модель, учитывающая размер частиц, применительно к кристаллической системе Pb–Sn.

На основании результатов всех вышеприведенных исследований и термодинамического моделирования рассматриваемой системы, а также величин давления насыщенного пара элементарных олова и свинца [23], отличающихся при одинаковой температуре более чем на 3 порядка, можно сделать заключение об отсутствии технологических затруднений при дистилляционном разделении сплавов на отдельные металлы. Однако при разработке технологии разделения многокомпонентных сплавов, например металлических концентратов мусороперерабатывающих заводов, при дистилляционном выделении летучих металлов (цинка, кадмия, свинца) и наличии нелетучих металлов (меди, олова алюминия) в кубовом остатке было установлено заметное количество олова в конденсате свинца. При рафинировании олова от примеси свинца (1,3–1,5 мас.%) при $t = 1300 \div 1350$ °C и соотношении в конденсате Pb : Sn $\sim 1 : 66$ последнее менялось на $\sim 0,6 : 1,0$ [1]. В случае со сплавами мусороперерабатывающего завода исходное соотношение Pb : Sn составило около 10 : 1, но снизить концентрацию олова в паровой фазе в пропорции, аналогичной или несколько меньшей, чем в процессе рафинирования, не представилось возможным.

Авторами [24] были проведены испытания, в том числе промышленные, по вакуумной дистилляции свинцово-оловянных сплавов, содержание свинца в которых колебалось в пределах 10–90 %. В результате получали рафинированное олово с концентрацией свинца менее 0,01 % и черновой свинец с содержанием 99,5 % и более основного элемента. Последнее согласуется с результатами наших исследований.

При разделении двойной системы на металлы дистилляцией происходит удаление летучего компонента из сплава и накопление малолетучего в кубовом остатке, т.е. имеет место изменение состава сплава во всем интервале концентраций. Для оценки качества паровой фазы по содержанию малолетучего компонента необходимо знание положения границ полей сосуществования рас-

плава и пара на диаграмме состояния, особенно для растворов, обогащенных нелетучим металлом. В работе [25] на основании результатов исследования [15] при $t = 600 \div 800$ °C (873–1073 K) выполнен расчет и приведена фазовая диаграмма системы Pb–Sn с полями парожидкостного равновесия при атмосферном давлении, 100 и 10 Па, не отвечающая, однако, на вопрос о причине повышенного содержания олова в конденсате. Процессы дистилляционного разделения сплавов и рафинирования металлов указанной системы протекают при $t = 1000 \div 1350$ °C (1273–1623 K), и экстраполяция температурной зависимости давления пара свинца (установленного при $T = 873 \div 1073$ K) на указанный интервал температур могла привести к неточностям в расчетах из-за погрешностей при определении давления насыщенного пара компонентов.

В этой связи выполнено исследование, имеющее целью уточнение границ полей сосуществования жидкости и пара на диаграмме состояния при температурах 1150–1300 °C (1423–1573 K) и низком давлении — в форвакууме (1–100 Па), позволяющих судить о количестве олова в паровой фазе над кубовым остатком при дистилляции в равновесных условиях.

Методика эксперимента

Для достижения декларируемой цели использованы экспериментально определенные значения давления насыщенного пара элементов, на основании которых рассчитаны границы парожидкостного равновесия. Суммарная величина давления пара компонентов над раствором, равная атмосферному давлению, или в нашем случае 1–100 Па, при некоторой температуре, соответствует температуре кипения этого раствора, а доля давления пара элемента в суммарном давлении, исходя из уравнения Клапейрона–Менделеева, соответствует мольной доле этого элемента в паре.

Объектами исследования служили сплавы, содержание свинца в которых (остальное — олово) составило, мас.%, 96,43; 93,02; 89,55; 80,73; 64,18 и 43,80 (93,93; 88,42; 83,08; 70,59; 50,65 и 30,87 ат.% соответственно).

Сплавы готовили нагревом следующим образом. Соответствующие составу сплава количества свинца (чистотой 99,99 мас.%) и олова (99,99 мас.%) загружали частицами размером менее 5 мм через отросток для отпаивания в кварцевые ампулы

диаметром ~30 мм. Из последних посредством вакуумного насоса эвакуировали воздух до давления ~10 Па и запаивали. Ампулы с навесками нагревали до температуры, превышающей на 50 °С (50 К) температуру ликвидуса этого сплава в соответствии с диаграммой состояния, и выдерживали в течение 3 ч с кратковременным периодическим перемешиванием ручным встряхиванием (вне печи) и последующей закалкой в воду.

Для определения величины давления насыщенного пара использован метод точек кипения (изотермический вариант), подробно изложенный нами ранее [26], в основу которого положено значительное увеличение скорости испарения при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара исследуемого вещества при понижении давления над расплавом при заданной температуре.

В связи с тем, что давление пара элементарного свинца при температурах 1200—1300 °С (1473—1573 К), по данным [15], в $(3,5 \div 6,5) \cdot 10^4$ раз превышает давление пара олова, считали, что суммарное давление пара, определенное методом точек кипения, соответствует давлению насыщенного пара свинца. В качестве газа — заполнителя объема — в методе точек кипения использован аргон.

Температурную зависимость парциального давления пара свинца (p_{Pb}) для каждого из составов описывали уравнением аррениусова типа. Далее, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации свинца (x_{Pb}) в сплаве, получали температурно-концентрационную зависимость давления пара: $\ln p_{Pb} [\text{Па}] = f(x_{Pb}, T)$. Аналогично уравнение зависимости давления пара олова (p_{Sn}) от состава и температуры: $\ln p_{Sn} [\text{Па}] = f(x_{Sn}, T)$. Здесь $p_{Sn} = p_{Sn}^0 \gamma_{Sn} x_{Sn}$, где γ_{Sn} найдено численным интегрированием уравнения Гиббса—Дюгема с использованием вспомогательной функции, предложенной Даркеном [27], связывающей $\ln \gamma_{Pb}$ и $\ln \gamma_{Sn}$; p_{Sn}^0 — давление насыщенного пара над элементарным оловом, Па; γ_{Pb} — коэффициент активности свинца; γ_{Sn} — коэффициент активности олова; x_{Sn} — содержание олова в сплаве, мол. доля.

Состав паровой фазы, т.е. концентрации [мол. доли] свинца (y_{Pb}) и олова (y_{Sn}), при температуре кипения определяли на основании уравнения Клапейрона—Менделеева как

$$y_{Pb}(y_{Sn}) = \frac{n_{Pb}(n_{Sn})}{n_{Pb} + n_{Sn}} = \frac{p_{Pb}(p_{Sn})}{p_{Pb} + p_{Sn}},$$

где n_{Pb} и n_{Sn} — число молей свинца и олова в паровой фазе; p_{Pb} и p_{Sn} — парциальные давления насыщенного пара свинца и олова, Па.

Вследствие того, что изменение температуры фазовых переходов при понижении давления от атмосферного (101325 Па) с переходом в высокий вакуум 0,01 Па составляет, по нашим расчетам на основании исследования [28], $5,6 \cdot 10^{-3}$ °С, последнее при построении диаграммы не учитывали. Границы фазовых переходов жидкость—пар в вакууме нанесены на диаграмму [29], границы существования конденсированных фаз на которой определены при атмосферном давлении.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены величины парциального давления насыщенного пара свинца (p_{Pb}), определенные экспериментально и рассчитанные по аппроксимирующему уравнению

$$\ln p_{Pb} [\text{Па}] = (-708 x_{Pb}^3 - 2368 x_{Pb}^2 + 7436 x_{Pb} - 26525) T^{-1} + 0,197 x_{Pb}^3 + 1,884 x_{Pb}^2 - 4,737 x_{Pb} + 25,177 + \ln x_{Pb}, \quad (1)$$

где x_{Pb} — мольная доля свинца в сплаве; T — температура, К.

Величины давления насыщенного пара олова (p_{Sn}) отвечают зависимости

$$\ln p_{Sn} [\text{Па}] = (708 x_{Sn}^3 - 5554 x_{Sn}^2 + 8408 x_{Sn} - 39759 + 576 \ln x_{Sn}) T^{-1} - 0,197 x_{Sn}^3 + 2,77 x_{Sn}^2 - 4,572 x_{Sn} + 26,085 + 0,622 \ln x_{Sn}, \quad (2)$$

где x_{Sn} — мольная доля олова в сплаве.

Погрешность аппроксимации определена как средняя доля отклонения экспериментальных данных от расчетной величины по описывающему эти показатели уравнению.

Общая погрешность определений, вычисленная как сумма погрешностей независимых измерений, %: температуры — 1; взвешивания — 0,1; давления — 0,5; аппроксимации экспериментальных данных — 6,18, равна 7,78 %.

Анализируя данные табл. 1, видно, что наше допущение о преобладающем количестве свинца в паровой фазе верно и при понижении концентрации свинца в расплаве до 30,87 ат.% давление пара,

Таблица 1. Парциальные давления насыщенного пара свинца и олова над сплавами системы Sn–Pb

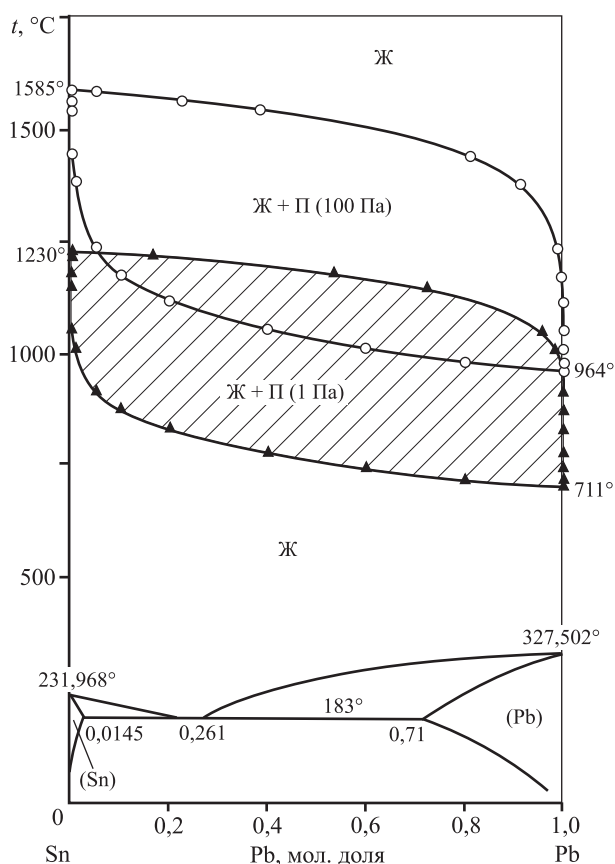
Table 1. Partial pressures of saturated lead and tin vapor over Sn–Pb system alloys

Содержание в сплаве, мол. доля		T, K (°C)	p _{Pb} , кПа		p _{Sn} , кПа	Погрешность аппроксимации, отн. %
Pb	Sn		Эксперимент	Расчет		
1,0	—	1423 (1150)	0,93	1,03	—	–9,71
			1,13			+9,71
			1,06			+2,91
		1573 (1300)	4,53	4,58	—	–1,09
			4,38			–4,37
			4,83			+5,46
0,9393	0,0607	1423 (1150)	0,93	0,970	9,51·10 ^{–6}	–4,12
			1,07			+10,31
			1,07			+10,31
		1573 (1300)	4,13	4,302	1,47·10 ^{–4}	–4,00
			4,67			+8,55
			4,00			–7,02
0,8842	0,1158	1423 (1150)	0,93	0,907	1,97·10 ^{–5}	+2,54
			0,80			–11,80
			0,93			+2,54
		1573 (1300)	4,13	4,039	2,89·10 ^{–4}	+2,25
			4,53			+12,16
			4,00			–0,97
0,8308	0,1692	1423 (1150)	0,80	0,843	3,07·10 ^{–5}	–5,10
			0,80			+5,10
			0,93			+10,32
		1573 (1300)	3,47	3,778	4,33·10 ^{–4}	–8,15
			4,00			+5,88
			4,13			+9,32
0,7059	0,2941	1423 (1150)	0,67	0,690	6,03·10 ^{–5}	–2,90
			0,80			+15,94
			0,67			–2,90
		1573 (1300)	2,80	3,162	7,93·10 ^{–4}	–11,45
			3,47			+9,74
			3,07			–2,91
0,5065	0,4934	1473 (1200)	0,80	0,797	2,44·10 ^{–4}	–0,38
			0,67			–15,93
			0,80			+0,38
		1573 (1300)	2,27	2,194	1,23·10 ^{–3}	+3,46
			2,27			+3,46
			2,13			–2,92
0,3087	0,6913	1473 (1200)	0,46	0,449	4,14·10 ^{–4}	+2,45
			0,46			+2,45
			0,53			+18,04
		1573 (1300)	1,33	1,293	2,01·10 ^{–3}	+2,86
			1,37			+5,96
			1,27			–1,78

|Δ_{ср}| = 6,18

а следовательно, и концентрация олова в паре на 3 порядка меньше таковых для свинца.

На основании температурно-концентрационных зависимостей парциального давления насыщенного пара свинца и олова (1), (2) рассчитаны



Фазовая диаграмма системы Sn–Pb

Phase diagram of the Sn–Pb system

границы полей сосуществования жидкости и пара (Ж + П) при давлениях 100 и 1 Па (в последнем случае заштриховано), нанесенные на диаграмму состояния (см. рисунок).

Равновесные фазовые переходы жидкость—пар в форвакууме свидетельствуют об отсутствии технологических затруднений при разделении жидких растворов на исходные металлы. Нет ограничений по степени разрежения при испарении свинца — поле существования жидких растворов относительно велико по температуре, что исключает кристаллизацию какого-либо компонента при понижении технологического давления над расплавом.

Паровая фаза весьма значительно обогащена свинцом, причем уменьшение давления существенно снижает концентрацию олова в паровой фазе (табл. 2).

Результаты нашего исследования по элементному составу пара близки к таковым, рассчитанным на основании данных работы [14], однако отличаются в меньшую сторону для расплавов, обогащенных оловом, особенно для тех, концентрация свинца в которых меньше 5 ат.% (8,41 мас.%). Так, по данным нашего исследования, при давлении 100 Па в паре над сплавом, содержащим 5 ат.% (8,41 мас.%) свинца, в равновесной с ним паровой фазе содержится олово в количестве 1,02 ат.% (0,59 мас.%), по результатам [14] — 2,44 ат.% (1,41 мас.%). Над сплавами с 0,05 ат.% (0,09 мас.%) Pb в паре будет присутствовать 77,49 ат.% (66,36 мас.%) и 99,40 ат.% (98,96 мас.%) олова соответственно.

В реальном дистилляционном процессе в неравновесных условиях содержание олова в паре и далее в конденсате будет выше вследствие его ув-

Таблица 2. Содержание олова в паре над свинцово-оловянными расплавами

Table 2. Tin content in vapor over lead-tin melts

Состав расплава			Содержание Sn в паре при давлении			
Pb		Sn	100 Па		1 Па	
ат.%	мас.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%
10,00	16,24	83,76	0,36	0,21	0,06	0,03
5,00	8,41	91,59	1,02	0,59	0,18	0,10
1,00	1,73	98,27	8,72	5,19	1,77	1,02
0,50	0,87	99,13	19,12	11,93	4,44	2,59
0,10	0,17	99,83	61,81	48,11	27,64	17,96
0,05	0,09	99,91	77,49	66,36	46,78	33,49
0,01	0,02	99,98	94,78	91,23	83,71	74,65

лечения из расплава интенсивным потоком пара свинца.

Таким образом, причиной повышенного содержания олова в паре является накопление его в кубовом остатке. Для получения свинцового конденсата, не подлежащего рафинированию, при дистилляционном разделении свинцово-оловянных расплавов накопление олова в кубовом остатке не должно превышать ~50 мас.%. Для конденсата, полученного испарением свинца из более богатого по олову сплава, будет необходимо повторение процесса.

Заключение

На основании экспериментально определенных методом точек кипения (изотермический вариант) величин парциального давления насыщенного пара свинца над свинцово-оловянными растворами, преимущественно обогащенных оловом, и давления пара олова, найденного по уравнению Дюгема—Маргулеса, рассчитаны и уточнены границы полей сосуществования жидкости и пара в системе Sn—Pb в форвакууме 100 и 1 Па. Величины парциальных давлений олова и свинца над их расплавами аппроксимированы температурно-концентрационными зависимостями.

Установлено, что причиной повышенного содержания олова в свинцовом конденсате при дистилляции сплавов с содержанием свинца менее 5 ат.% являются сопоставимые со свинцом значения парциального давления пара олова.

При дистилляционном разделении свинцово-оловянных расплавов испарением свинца в реальном процессе в неравновесных условиях накопление олова в кубовом остатке не должно быть больше, чем ~50 мас.%. Превышение указанной концентрации будет сопровождаться получением конденсата, для которого необходимо повторение процесса — реиспарение.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки
Республики Казахстан (грант AP 08855494).*

Acknowledgments: *The research was funded
by the Ministry of Education of the Republic of Kazakhstan
(Grant AP 08855494).*

Литература/References

1. Куняев А.М., Кожяхметов С.М., Ваниюков А.В., Польшанский И.Р., Зазубин А.И., Есютин В.С. Основы комплекс-

ного использования сырья цветной металлургии (Теория, технология и освоение новых металлургических процессов). Алма-Ата: Наука, 1982. С. 363—373.

2. Kunaev A.M., Kozhakhmetov S.M., Vanyukov A.V., Polyvannyi I.R., Zazubin A.I., Esyutin V.S. Fundamentals of the integrated use of raw materials from non-ferrous metallurgy (Theory, technology and development of new metallurgical processes). Alma-Ata: Nauka, 1982. P. 363—373 (In Russ.).
2. Воронин Г.Ф., Евсеев А.М. Термодинамические свойства жидких сплавов свинца и олова. *Журн. физ. химии*. 1959. Т. 33. No. 10. С. 2245—2248.
Voronin G.F., Evseev A.M. Thermodynamic properties of liquid lead and tin alloys. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1959. Vol. 33. No. 10. P. 2245—2248 (In Russ.).
3. Kendall W.B., Hultgren R. Thermodynamics of the lead-tin system. *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63. No. 7. P. 1158—1160.
4. Mishra G., Kumar Rajendra. Heat contents and heat capacities of liquid lead-tin alloys. *Trans. Indian Inst. Met.* 1967. Vol. 20. No. 3. P. 49—52.
5. Heumann T., Wöstmann H. Thermodynamische Daten der Blei-Zinn-Legierungen und der hypothetischen Umwandlung des tetragonalen Zinn in die kubisch flächenzentrierte Modifikation. *Z. Metallkd.* 1972. Bd. 63. No. 6. S. 332—341.
6. Das S.K., Ghosh A. Thermodynamic measurements in molten Pb—Sn alloys. *Metall. Mater. Trans.* 1972. Vol. 3. No. 4. P. 803—806.
7. Бушманов В.Д. Определение теплот смешения в высокотемпературном калориметре. В сб.: *Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. No. 29. С. 93—97.
Bushmanov V.D. The determination of the heats of mixing at high temperature calorimeter. In: *Physical and chemical studies of liquid metals and alloys*. Sverdlovsk: UNTs AN SSSR, 1974. No. 29. P. 93—97 (In Russ.).
8. Khanna K., Singh P. Entropy of mixing of liquid metal alloys. *Physics*. 1982. Vol. BC114. No. 2. P. 174—180 (In Russ.).
9. Sugimoto Eisuke, Kuwata Shigeki, Kozuka Zensaku. Measurement of activity in Pb—Sn and Pb—Sb alloys by EMF using $ZrO_2(Y_2O_3)$ at low temperatures. *J. Min. Metall. Inst. Jpn.* 1982. Vol. 98. No. 1131. P. 429—435.
10. Попель П.С., Преснякова Е.Л., Павлов В.А., Архангельский Е.Л. Область существования метастабильной квазиэвтектической структуры в системе Sn—Pb. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1985. No. 4. С. 198—201.
Popel' P.S., Presnyakova E.L., Pavlov V.A., Arkhangel'skii E.L. The domain of existence of a metastable quasi-eutectic structure in the Sn—Pb system. *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1985. No. 4. P. 198—201 (In Russ.).

11. Попель П.С., Преснякова Е.Л., Павлов В.А., Архангельский Е.Л. О происхождении микрорасслоения эвтектических сплавов Sn—Pb в жидком состоянии. *Металлы*. 1985. No. 2. С. 53—56.
Popel' P.S., Presnyakova E.L., Pavlov V.A., Arkhangel'skii E.L. On the origin of micro-stratification of eutectic Sn—Pb alloys in the liquid state. *Metally*. 1985. No. 2. P. 53—56 (In Russ.).
12. Попель П.С., Демина Е.Л., Архангельский Е.Л. Плотность и удельное электросопротивление расплавов Sn—Pb в гомогенном и микрорасслоенном состояниях. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1987. No. 3. С. 52—58.
Popel' P.S., Demina E.L., Arkhangel'skii E.L. Density and resistivity of Sn—Pb melts in homogeneous and micro-layered states. *Izvestiya AN SSSR. Metally*. 1987. No. 3. P. 52—58 (In Russ.).
13. Shukla R.K., Dubey A.N., Awasthi P. Excess surface tension and molecular interactions of Pb—Sn molten mixture at elevated temperatures. *J. Mol. Liq.* 2007. Vol. 135. P. 1—4. DOI: 10.1016/j.molliq.2006.07.011.
14. Палатник Л.С., Федоров Г.В., Богатов Н.П. О характере испарения и конденсации сплава Pb—Sn. *Физика металлов и металловедение*. 1966. Т. 21. No. 5. С. 704—707.
Palatnik L.S., Fedorov G.V., Bogatov N.P. On the nature of evaporation and condensation of Pb—Sn alloy. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1966. Vol. 21. No. 5. P. 704—707 (In Russ.).
15. Chen Wen, Ye Daluen, Huang Zhijiao, Huang Weishen, Ling Heging, Duan Zhigie. Thermodynamic properties of the lead-tin system. *Kunming Univ. Sci. Technol.* 1991. Vol. 16. No.1. P. 34—40.
16. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. N.Y.: J. Wiley and Sons. 1963.
17. Yong Nian Dai, Bing Yang. Vacuum metallurgy of non-ferrous metals. *Beijing: Metall. Industry Press*. 2000. Vol. 3. P. 516—543.
18. Gierlotka W. Size-dependent thermodynamic description of the binary Pb—Sn system. *J. Min. Metall. Sect. B*. 2017. Vol. 53. Iss. 3. P. 233—238. DOI: 10.2298/JMMB170525019G.
19. Gao J., Xu J., Kong L., Xu B., You Y., Ren J., Li Y., Yang B. Calculation of vapor-liquid equilibria of binary lead-based alloys in vacuum distillation using simplified molecular interaction volume model. *Fluid Phase Equilibria*. 2018. DOI: 10.1016./j.fluid.2018.11.007.
20. Gao J., Xu J., Yang B., Kong L., Xu B., You Y. Isobaric (vapor + liquid) equilibria of binary Pb—Sn and Sb—Sn system at 2 Pa. *J. Min. Metall. Sect. B*. 2018. Vol. 54. Iss. 2. P. 243—249. DOI: 10.2298/JMMB180322012G.
21. Dai H., Tao D.-P. Application of the modified molecular interaction volume model (M-MIVM) to vapor-liquid phase equilibrium of binary alloys in vacuum distillation. *Vacuum*. 2019. Vol. 163. P. 342—351. DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.02.041.
22. Ren J., Xu J., Kong L., Yang B., Xu B. Model prediction of activity and vapor-liquid equilibrium of tin based alloy system. *Chin. J. Nonferr. Met.* 2020. Vol. 30. Iss. 10. P. 2399—2409. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39556.
23. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Науч. мир, 2010. С. 293—298.
Malyshev V.P., Turdukozhayeva A.M., Ospanov E.A., Sarkenov B. Evaporation and boiling of simple substances. Moscow: Nauchnyi mir, 2010. P. 293—298 (In Russ.).
24. Jia G., Yang B., Liu D.-C. Deeply removing lead from Pb—Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. No. 6. P. 1822—1831. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62666-7.
25. Володин В.Н. Фазовый переход жидкость—пар в двойных системах свинца при низком давлении. Караганда: Арко, 2012. С. 153—158.
Volodin V.N. Liquid-vapor phase transition in lead binary systems at low pressure. Karaganda: Arko, 2012. P. 153—158 (In Russ.).
26. Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh. The liquid-vapor phase transition in a copper-calcium system. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. Vol. 94. No. 7. P. 1300—1305. DOI: 10.1134/S0036024420070304.
27. Darken L.S., Gurry R.W. Physical chemistry of metals. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company, INC. 19/53.
28. Clark J.B., Richter P.W. The determination of composition temperature-pressure phase diagrams of binary alloy systems. In: *High pressure sci. and technol.*: Proc. 7th Intern. AIRAPT Conf. (Le Creusot, 1979). Vol. 1. Oxford. 1980. P. 363—371.
29. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лекишева. М.: Машиностроение. 2001. Т. 3. Кн. 1. С. 794—795.
Diagrams of the state of double metal systems. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001. Vol. 3. B. 1. P. 794—795 (In Russ.).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БОРСОДЕРЖАЮЩЕЙ АКТИВНОЙ СРЕДЫ В ВИДЕ ОБМАЗКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДИФфуЗИОННОГО СЛОЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ТИТАНА

© 2022 г. А.М. Гурьев^{1,2}, С.Г. Иванов¹, М.А. Гурьев¹,
В.Б. Деев^{2,3}, М.В. Логинова¹

¹ Алтайский государственный технический университет (АлтГТУ) им. И.И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия

² Wuhan Textile University, Wuhan, China

³ Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС»,
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 01.07.21 г., доработана 03.10.21 г., подписана в печать 05.10.21 г.

Аннотация: Проведено сравнительное исследование способов борирования, карбоборирования и боросилицирования титана ВТ1-0 с целью повышения износостойкости в условиях агрессивных сред и повышенных температур. Исследована микроструктура диффузионных покрытий, определена их толщина и микротвердость. Диффузионное насыщение образцов из титана ВТ1-0 размерами 10×10×25 мм проводили из насыщающих обмазок на основе карбида бора. Режим насыщения: температура процесса – 950 °С, время насыщения – 1,5 ч. По окончании высокотемпературной выдержки образцы извлекали из печи, охлаждали на воздухе до комнатной температуры, очищали от насыщающей обмазки деревянными шпателями и кипятили в мыльно-содовом растворе в течение 1 ч. На поверхности титана образуется непрерывный диффузионный слой толщиной 80–100 мкм. Боросилицированный диффузионный слой, полученный насыщением титана из обмазки состава (%) 45В₄С–5Na₂В₄О₇–22Si–5NaF–3NaCl–20CrB₂, имеет более высокую микротвердость (1520 HV_{0,1}) против карбоборидного покрытия (1280 HV_{0,1}) и боридного (1120 HV_{0,1}). При этом у боридного и карбоборидного покрытий, полученных, соответственно, насыщением из обмазок состава (%) 45В₄С–5Na₂В₄О₇–5NaF–25Al₂О₃–20CrB₂ и 70В₄С–5Na₂В₄О₇–5NaF–20CrB₂, наблюдается ярко выраженное зональное строение. Верхняя зона этих покрытий, обладая повышенной микротвердостью, также имеет высокие показатели хрупкости, что не позволяет точно измерить распределение микротвердости в силу выкрашивания и трещинообразования в местах измерения. Рентгенографические исследования качественного состава покрытий на титане проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в фильтрованном CuK_α-излучении (λ = 1,5418 Å) в интервале углов 2θ = 20÷80°. В диффузионном покрытии наблюдаются рефлексы карбида титана, боридов хрома и титана, некоторое количество интерметаллида Cr₂Ti. Боридные фазы хрома и титана относятся к высокобористым фазам с высоким удельным содержанием бора: TiB, CrB, Ti₂B₃, Ti₃B₄ и Cr₂B₃.

Ключевые слова: титан, упрочнение, структура, борирование, химико-термическая обработка.

Гурьев А.М. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Начертательная геометрия и графика» АлтГТУ (656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46); проф. факультета машиностроения и автоматизации Уханьского текстильного университета (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China).
E-mail: guriyevam@mail.ru.

Иванов С.Г. — докт. техн. наук, вед. науч. сотр. научного управления АлтГТУ. E-mail: serg225582@mail.ru.

Гурьев М.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Машиностроительные технологии и оборудование» АлтГТУ.
E-mail: guriyevma@mail.ru.

Деев В.Б. — докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы», проф. кафедры «Обработка металлов давлением» НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4); проф. факультета машиностроения и автоматизации Уханьского текстильного университета.
E-mail: deev.vb@mail.ru.

Логинова М.В. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. проблемной научно-исследовательской лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза АлтГТУ. E-mail: logi_m@mail.ru.

Для цитирования: Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Деев В.Б., Логинова М.В. Влияние состава борсодержащей активной среды в виде обмазки на структуру и свойства диффузионного слоя деталей из титана. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 1. С. 60–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-60-66.

Influence of the composition of a boron-containing active medium in the form of a coating on the structure and properties of a diffusion layer on titanium parts

A.M. Guryev^{1,2}, S.G. Ivanov¹, M.A. Guryev¹, V.B. Deev^{2,3}, M.V. Loginova¹

¹ Polzunov Altai State Technical University (ASTU), Barnaul, Russia

² Wuhan Textile University, Wuhan, China

³ National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 01.07.2021, revised 03.10.2021, accepted for publication 05.10.2021

Abstract: A comparative study of VT-1.0 titanium boriding, carboboronizing and borosiliconizing methods was carried out in order to increase wear resistance in aggressive environments at elevated temperatures. The microstructure of diffusion coatings was investigated, their thickness and microhardness were determined. Diffusion saturation of $10 \times 10 \times 25$ mm VT-1.0 titanium samples was carried out from saturating coatings based on boron carbide. Process temperature of 950 °C, and saturation time of 1.5 h were used as saturation conditions. At the end of high-temperature exposure, samples were removed from the furnace and cooled in air to room temperature, cleaned from saturating coatings with wooden spatulas, and boiled in the soap and soda solution for 1 h. A continuous diffusion layer 80–100 µm thick forms on the titanium surface. The borosiliconized diffusion layer obtained by titanium saturation from the mixture of 45%B₄C–5%Na₂B₄O₇–22%Si–5%NaF–3%NaCl–20%CrB₂ has a higher microhardness: 1520 HV_{0.1} versus 1280 HV_{0.1} for carboboride one and 1120 HV_{0.1} for boride one. In this case, boride and carboboride coatings, obtained, respectively, by saturation from 45%B₄C–5%Na₂B₄O₇–5%NaF–25%Al₂O₃–20%CrB₂ and 70%B₄C–5%Na₂B₄O₇–5%NaF–20%CrB₂ coatings have a pronounced zonal structure. The upper zone of these coatings having high microhardness also features high brittleness indicators, which makes it impossible to accurately measure microhardness distribution due to chipping and cracking at microhardness measurement points. The qualitative composition of coatings on titanium was studied by X-ray diffraction using the DRON-6 X-ray diffractometer in filtered CuK_α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) in the angle range of $2\theta = 20 \div 80^\circ$. The diffusion coating exhibits reflections of titanium carbide, chromium and titanium borides, and a certain amount of the Cr₂Ti intermetallic compound. Boride phases of chromium and titanium refer to high boron phases with high specific boron content: TiB, CrB, Ti₂B₅, Ti₃B₄ и Cr₂B₃.

Keywords: titanium, hardening, structure, boriding, chemical heat treatment.

Guryev A.M. — Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of descriptive geometry and graphics of the Polzunov Altai State Technical University (ASTU) (656038, Russia, Barnaul, Lenin pr., 46); prof. of the School of Mechanical engineering and automation of the Wuhan Textile University (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China).
E-mail: guriyevam@mail.ru.

Ivanov S.G. — Dr. Sci. (Eng.), leading researcher of scientific management of the ASTU. E-mail: serg225582@mail.ru.

Guryev M.A. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of mechanical engineering technologies and equipment of the ASTU. E-mail: serg225582@mail.ru.

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

Loginova M.V. — Cand. Sci. (Eng.), senior researcher of the Problem research laboratory for self-propagating high-temperature synthesis of the ASTU. E-mail: logi_m@mail.ru.

For citation: Guryev A.M., Ivanov S.G., Guryev M.A., Deev V.B., Loginova M.V. Influence of the composition of a boron-containing active medium in the form of a coating on the structure and properties of a diffusion layer on titanium parts. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 60–66 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-60-66.

Введение

Титан и его сплавы являются перспективными материалами для изготовления узлов насосов для агрессивных жидкостей, а также быстро движущихся деталей машин (например, кулисы и другие механизмы ткацких станков) за счет уникального сочетания таких свойств, как высокая удельная прочность, коррозионная стойкость и малая удельная масса, по сравнению со сплавами железа и алюминия. Основным недостаток, ограничивающий использование титана и титановых сплавов в

промышленности — высокая стоимость титана в сочетании с трудностью его обработки, что в конечном итоге значительно увеличивает себестоимость деталей.

Существенным фактором, который способен повысить перспективы применения титана и его сплавов в промышленности, является применение различных покрытий, позволяющих в значительной мере улучшить эксплуатационные свойства деталей. К наиболее доступному спо-

собу упрочнения титана и его сплавов относится химико-термическая обработка: цементация, борирование, силицирование и т.п. [1–6]. Карбид титана, а также силициды и бориды титана имеют высокие показатели твердости, износо- и коррозионной стойкости, превышающие таковые для аналогичных соединений железа [7]. Насыщение титановых сплавов углеродом считается малоэффективным процессом из-за малой толщины работоспособных карбидных слоев на поверхности, не превышающей 10–15 мкм. При большей их толщине наблюдаются трещинообразование и скол диффузионных покрытий. Получение диффузионных боридных покрытий на титановых сплавах является достаточно эффективным способом упрочнения: толщина боридных слоев может достигать величины более 100 мкм. Однако боридные слои имеют низкую коррозионную стойкость в условиях агрессивных кислородсодержащих сред при повышенных температурах, поэтому в этих условиях можно рекомендовать использовать силицидные покрытия на титане и его сплавах [5, 8, 9]. Исследование процессов диффузионного многокомпонентного насыщения титановых сплавов бором одновременно с хромом, углеродом и кремнием с целью повышения износостойкости покрытия в условиях агрессивных сред при повышенных температурах является актуальной задачей.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ способов борирования, карбоборирования и боросилицирования титана марки ВТ1-0 с целью повышения износостойкости диффузионных покрытий в условиях агрессивных сред и повышенных температур. Исследована микроструктура покрытий, определена их толщина и микротвердость.

Методика исследований

Диффузионное насыщение образцов из титана ВТ1-0 проводили в камерной печи сопротивления СНОЛ 80/12 (АВ «Umega», Литва). Размеры образ-

цов составляли 10×10×25 мм, насыщение осуществляли из обмазок, составы которых приведены в таблице. Режим насыщения при этом выбирали исходя из рекомендаций [10–17]: температура процесса — 950 °С, время насыщения — 1,5 ч. Печь была оборудована ПИД-контроллером марки «Термодат 16Е3». По окончании высокотемпературной выдержки образцы извлекали из печи и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. После остывания насыщающую обмазку счищали с образцов деревянными шпателями, а сами образцы кипятили в мыльно-содовом растворе в течение 1 ч.

Далее образцы разрезались на прецизионном отрезном станке MICRACUT-201 (фирма «Metkon», Турция). Для резки использовали абразивные круги из кубического нитрида бора на бакелитовой связке. Отрезанные темплеты запрессовывали в эпоксидный компаунд на металлографическом прессе METAPRESS (компания «Metapress», Великобритания), затем производили шлифовку и полировку на автоматическом шлифовально-полировальном станке DIGIPREP (SCP Science, Канада) по методикам, описанным в [18–20]. Травление металлографических шлифов выполняли в реактиве Кролла [21]. Фиксацию микроструктуры осуществляли при помощи программно-аппаратного комплекса «Thixomet PRO» и металлографического микроскопа «Zeiss Axio Observer Z1m» (Carl Zeiss, Германия) [22–25]. Рентгенографические исследования качественного состава покрытий на титане проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (НПП «Буревестник», г. С.-Петербург) в фильтрованном CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 20^\circ\div 80^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Микроструктура диффузионных слоев на титане ВТ1-0 представлена на рис. 1–3.

Как видно из рис. 1, на поверхности титана образуется непрерывный диффузионный слой тол-

Химический состав использованных насыщающих сред, мас.%

Chemical composition of saturating media used, wt.%

Смесь	B_4C	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}$	NaF	CrB_2	Al_2O_3	Si	NaCl
1	45	5	5	20	25	—	—
2	70	5	5	20	—	—	—
3	45	5	5	20	—	22	3

щиной порядка 80—100 мкм, который можно отчетливо разделить на 3 зоны. Как зоны, так и сам диффузионный слой имеют четкие границы. Показатели распределения микротвердости диффузионных покрытий приведены на рис. 4.



Рис. 1. Боридный слой на титане VT1-0 (смесь 1)
Fig. 1. Boride layer on VT-1.0 titanium (Mixture 1)



Рис. 2. Карбоборидный слой на титане VT1-0 (смесь 2)
Fig. 2. Carboboride layer on VT-1.0 titanium (Mixture 2)

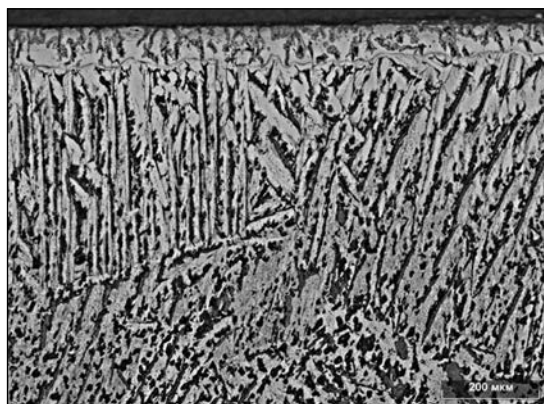


Рис. 3. Боросилицированный слой на титане VT1-0 (смесь 3)
Fig. 3. Borosiliconized layer on VT-1.0 titanium (Mixture 3)

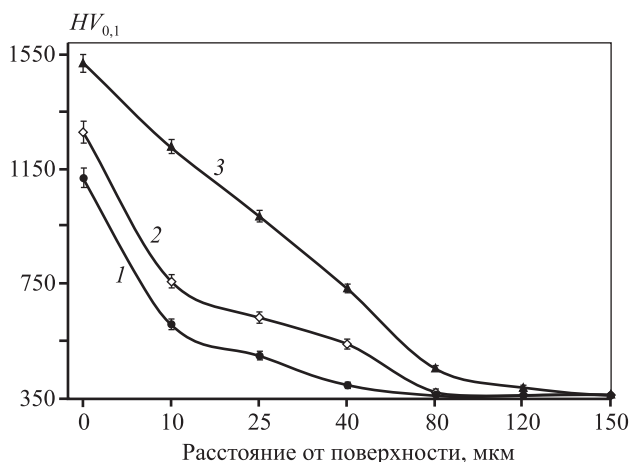


Рис. 4. Распределение микротвердости по сечению диффузионных покрытий на титане VT1-0
Обозначение кривых соответствует номерам смесей

Fig. 4. Microhardness distribution by diffusion coating cross sections on VT-1.0 titanium

Designation of curves corresponds to the numbers of mixtures

Как видно из рис. 1—4, толщина диффузионных покрытий на титане VT1-0 составляет порядка 80 мкм за исключением боросилицированного диффузионного слоя — его толщина достигает 100 мкм. При этом боросилицированный диффузионный слой имеет более высокую микротвердость (1520 $HV_{0.1}$) по сравнению с карбоборидным (1280 $HV_{0.1}$) и боридным (1120 $HV_{0.1}$). Боридное и карбоборидное покрытия характеризуются ярко выраженным зональным строением. Верхняя зона этих покрытий, обладая высокой микротвердостью, также имеет и высокие показатели хрупкости, что не позволяет точно измерить показатели распределения микротвердости в силу выкрашивания и трещинообразования в местах измерения.

Результаты дифрактометрии представлены на рис. 5. Как видно из приведенных рентгенограмм, при насыщении из смеси 1 (рис. 5, а) в диффузионном покрытии наблюдаются рефлексы карбида титана, а также боридов хрома и титана, присутствует также некоторое количество интерметаллида Cr_2Ti . При этом следует отметить, что боридные фазы хрома и титана относятся к высокобористым фазам с высоким удельным содержанием бора: TiB , CrB , Ti_2B_5 . Образование карбида титана TiC , вероятнее всего, произошло в результате высвобождения свободного углерода при распаде карбида бора и последующем его захвате титаном.

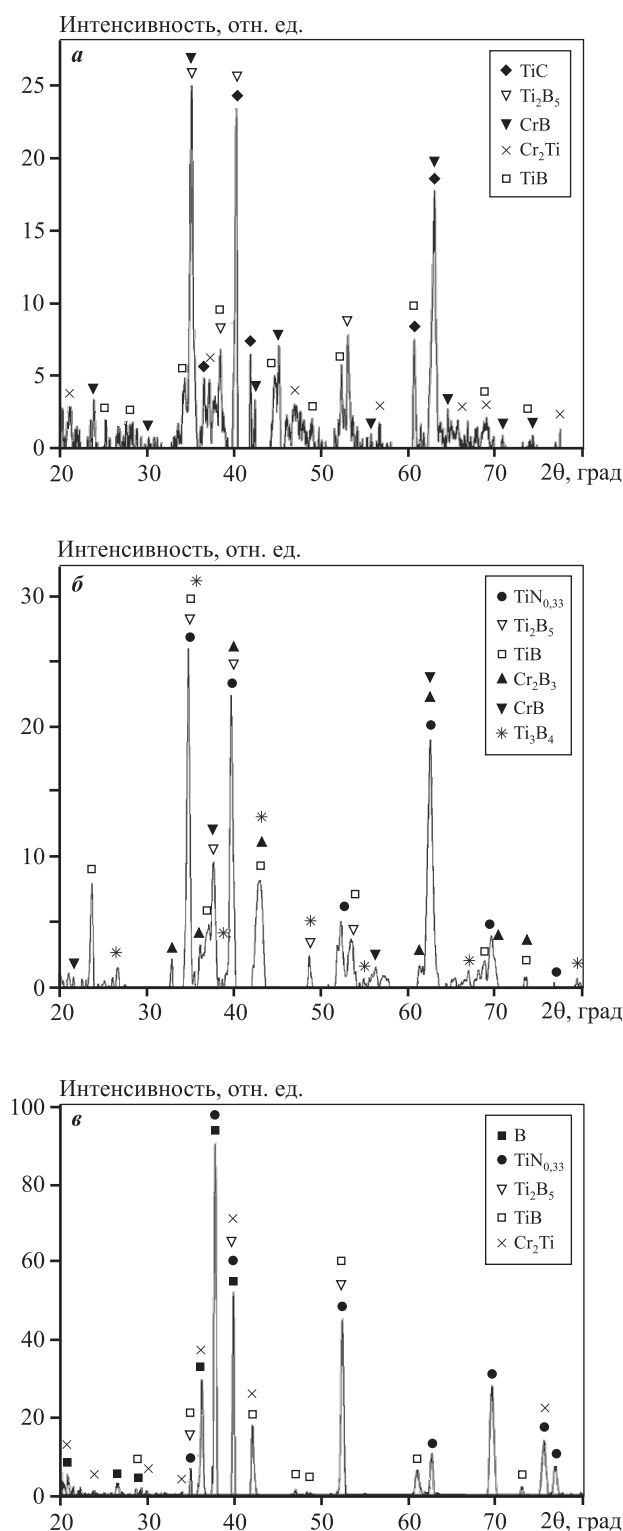


Рис. 5. Дифрактограммы диффузионных покрытий на титане VT1-0 после насыщения из смесей 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Fig. 5. XRD patterns of diffusion coatings on VT-1.0 titanium after saturation from mixtures 1 (a), 2 (b) and 3 (c)

Исключение из насыщающей смеси инертной добавки оксида алюминия Al_2O_3 (смесь 2) привело к формированию диффузионного покрытия, в котором отсутствует интерметаллид Cr_2Ti , но при этом появляется нитрид титана $\text{TiN}_{0,33}$, который образовался, очевидно, в результате захвата титаном азота воздуха в процессе диффузионного насыщения (рис. 5, б).

Кроме того, в диффузионном покрытии присутствуют преимущественно бориды титана с повышенным содержанием бора: Ti_2B_5 , TiB , Ti_3B_4 , а также бориды хрома с повышенным содержанием бора: CrB и Cr_2B_3 . При замене оксида алюминия порошком кремния (смесь 3) в диффузионном покрытии появляются рефлексы бора (рис. 5, в).

Наиболее вероятно, что бор содержится в поверхностном слое диффузионного покрытия. Так, при шлифовке поверхности боросилицированного образца на глубину 50 мкм рефлексы бора исчезают. Большую толщину диффузионного покрытия на титане VT1-0 в случае боросилицирования, по сравнению с борированием и карбоборированием, можно объяснить тем, что образовавшийся на поверхности образца элементарный бор имеет более высокую диффузионную и химическую активность [26—34].

Выводы

1. Показана возможность получения боридных покрытий на титановом сплаве VT1-0 из обмазок, содержащих в качестве основных насыщающих компонентов карбид бора и диборид хрома.

2. При насыщении титана VT1-0 из обмазок составами (%) $45\text{B}_4\text{C}-5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-5\text{NaF}-25\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{CrB}_2$ и $70\text{B}_4\text{C}-5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-5\text{NaF}-20\text{CrB}_2$ образуются многослойные диффузионные покрытия толщиной 80—100 мкм. Верхний слой этих покрытий, толщиной порядка 20—40 мкм, имеет высокую пористость, хрупкость и поэтому обладает низкими эксплуатационными характеристиками.

3. При насыщении титана VT1-0 из обмазки $45\text{B}_4\text{C}-5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-22\text{Si}-5\text{NaF}-3\text{NaCl}-20\text{CrB}_2$, содержащей порошок кремния, получающийся диффузионный слой обладает высокими эксплуатационными свойствами по причине отсутствия высокопористой составляющей.

Все металлографические исследования выполнены в Центре коллективного пользования АлтГТУ (г. Барнаул).

Acknowledgments. All metallographic studies were conducted in the common use center of the Altai State Technical University (Barnaul).

Литература/References

1. Baruwa A.D., Akinlabi E.T., Oladijo O.P. Surface coating processes: from conventional to the advanced methods (A short review). In: *Selected articles from ICMMPPE 2019. Advances manufacturing engineering. Lecture notes in mechanical engineering*. Singapore: Springer, 2020. P. 483—494. https://doi.org/10.1007/978-981-15-5753-8_44.
2. Ovcharenko P.G., Makhneva T.M., Shabanova I.N., Terebova N.S. Composition of surface layers of titanium alloy after electrospark alloying. *Metal Sci. Heat Treat.* 2020. Vol. 62. P. 195—198. DOI 10.1007/s11041-020-00553-w.
3. Hossam A. Kishawy, Ali Hosseini. Machining difficult-to-cut materials. Basic principles and challenges. Springer Intern. Publ. AG. Part of Springer Nature, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95966-5>.
4. Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. Формирование износостойких и коррозионно-стойких покрытий на титане. *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. №. 6S. С. 905—909.
Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G. Formation of wear-resistant and corrosion-resistant coatings on titanium. *Fizika i khimiya stekla*. 2012. Vol. 38. No. 6S. P. 905—909 (In Russ.).
5. Li C., Li M.S., Zhou Y.C. Improving the surface hardness and wear resistance of Ti_3SiC_2 by boronizing treatment. *Surface Coat. Technol.* 2007. No. 201. P. 6005—6011. DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.11.008.
6. Lizhi Liu. Surface hardening of titanium alloys by gas phase nitridation under kinetic control: Diss. of PhD. Cleveland: Case Western Reserve University, 2005. URL: https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws_etd/send_file/send?accession=case1094223428&disposition=inline (accessed: 29.07.2021).
7. Liu Y., Xu X., Xiao Y., Niu T., Tabie T., Li Chong, Li Chen. High-temperature oxidation behavior of Al-modified boronized coating prepared on Ti—6Al—4V by thermal diffusion. *J. Mater. Eng. Perform.* 2020. Vol. 29. P. 6503—6512. DOI: 10.1007/s11665-020-05170-5.
8. Matsushita M. Boronization and carburization of superplastic stainless steel and titanium-based alloys. *Materials*. 2011. Vol. 4. P. 1309—1320. DOI: 10.3390/ma4071309.
9. Li Y., Su K., Bai P. Effect of TiBCN content on microstructure and properties of laser cladding Ti/TiBCN composite coatings. *Met. Mater. Int.* 2019. Vol. 25. P. 1366—1377. DOI: 10.1007/s12540-019-00287-2.
10. Kobeleva L.I., Bolotova L.K., Kalashnikov I.E., Mikheev R.S., Kolmakov A.G. Effect of microcrystalline boron particles on structure and tribological properties of welded B83 babbitt layers. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. Vol. 11. P. 1—6. DOI: 10.1134/S2075113320010207.
11. Ivanov S.G., Guriev A.M., Starostenkov M.D., Ivanova T.G., Levchenko A.A. Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating. *Russ. Phys. J.* 2014. Vol. 57. P. 266—269.
12. Ivanov S.G., Guriev M.A., Loginova M.V., Deev V.B., Guriev A.M. Boriding of titanium OT4 from powder saturating media. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. P. 244—249. DOI: 10.3103/S1067821217030051.
13. Guryev A., Ivanov S., Guryev M., Mei S., Quan Z. Complex diffusion saturation of carbon steel 1045 with boron, chromium, titanium and silicon. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.* 2021. Vol. 1100. P. 012048. DOI: 10.1088/1757-899X/1100/1/012048.
14. Garmaeva I.A., Guriev A.M., Ivanova T.G. Comparative study of saturating power boriding media of different composition. *Lett. Mater.* 2016. Vol. 6. P. 262—265. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-262-265.
15. Hüseyin Ç., Kemal Ö.M., Hasan A., Mehmet L.A. Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods. *Thin Solid Films*. 2007. No. 515. P. 5348—5352. DOI:10.1016/j.tsf.2007.01.020.
16. Song Jz., Tang W., Huang Jw., Wang Zk., Fan Xm., Wang Kh. Effects of boronizing treatment on microstructural development and mechanical properties of additively manufactured TC4 titanium alloys. *J. Iron Steel Res. Int.* 2019. Vol. 26. P. 329—334. DOI: 10.1007/s42243-018-0216-y.
17. Fenghua L., Xiaohong Y., Jinglei Z., Zhanguo F., Dianting G., Zhengping X. Growth kinetics of titanium boride layers on the surface of Ti_6Al_4V . *Acta Metall. Sin. A*. 2010. Vol. 23. P. 293—300.
18. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гурьев А.М., Романенко В.В. Фазовый анализ боридных комплексных диффузионных слоев на углеродистых сталях при помощи цветного травления. *Фундам. пробл. современного материаловедения*. 2020. Т. 17. №. 1. С. 74—77.
Ivanov S.G., Guryev M.A., Guryev A.M., Romanenko V.V. Phase analysis of boride complex diffusion layers on carbon steels using color etching. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2020. Vol. 17. No 1. P. 74—77 (In Russ.).
19. Kazakov A.A., Ryaboshuk S.V., Lyubochko D.A., Chigintsev L.S. Research on the origin of nonmetallic inclusions in high-strength low-alloy steel using automated feature analysis. *Microsc. Microanal.* 2015. Vol. 21. P. 1755—1756. DOI: 10.1017/S1431927615009551.
20. Vander Voort G.F., Pakhomova O., Kazakov A. Evaluation

- of normal versus non-normal grain size distributions. *Mater. Perform. Character.* 2016. Vol. 5. P. 521–534. DOI: 10.1520/MPC20160001.
21. ASM Handbook. Vol. 9: Metallography and microstructures. Ed. G.F. Vander Voort. ASM International, 2004. DOI: 10.31399/asm.hb.v09.9781627081771.
22. Kazakov A., Kiselev D. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure. *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2016. Vol. 5. P. 294–301. DOI 10.1007/s13632-016-0289-6.
23. Vander Voort G.F. Computer-aided microstructural analysis of specialty steels. *Mater. Character.* 1991. Vol. 27. P. 241–260. DOI: 10.1016/1044-5803(91)90040-B.
24. Kazakov A.A., Kiselev D.V., Kazakova E.I. Methodological features of microstructural heterogeneity estimation by the thickness of steel plates. *Chernye Metally.* 2021. No. 7. P. 65–75. DOI: 10.17580/chm.2021.07.06.
25. Kazakov A., Kovalev P., Ryaboshuk S. Metallurgical expertise as the base for determination of nature of defects in metal products. *CIS Iron Steel Rev.* 2007. Vol. 1–2. P. 7.
26. Liu Y., Chai L., Ma X., Cui Y., Chen Z., Xiang Z. Effect of boron addition methods on microstructure and mechanical properties of a near- α titanium alloy. In: *Physics and engineering of metallic materials. CMC 2018. Springer proceedings in physics.* Vol. 217. Singapore: Springer, 2019. DOI: 10.1007/978-981-13-5944-6_6.
27. Chkhartishvili L., Tsagareishvili O., Mikeladze A., Chedia R., Kvatchadze V., Ugrehelidze V. Highly stable boron carbide based nanocomposites. In: *Handbook of nanomaterials and nanocomposites for energy and environmental applications.* Springer, Cham., 2020. DOI: 10.1007/978-3-030-11155-7_81-1.
28. Jiancheng G. High-pressure sintering of boron carbide-titanium diboride composites and its densification mechanism. *J. Wuhan Univer. Technol-Mater. Sci.* 2020. Vol. 35. DOI 10.1007/s11595-020-2264-y.
29. Biplab Sarma. Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion: Diss. of PhD. Utah: University of Utah, 2011. URL: <https://www.proquest.com/docview/858204585> (accessed: 29.07.2021).
30. Huang Y.G., Chen J.R., Zhang M.L., Zhong X.X., Wang H.Q., Li Q.Yu. Electrolytic boronizing of titanium in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ –20% K_2CO_3 . *Mater. Manufact. Proces. A.* 2013. Vol. 28. P. 1310–1313.
31. Vadchenko S.G. Dependence of the burning rates of tapes of Ti + xB mixtures on boron concentration. *Combust. Explos. Shock Waves.* 2019. Vol. 55. P. 177–183. DOI: 10.1134/S0010508219020060.
32. Aich S., Chandran K.S., Ravi Ch. TiB Whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: synthesis, microstructure, and mechanical properties. *Metall. Mater. Trans.* 2002. Vol. 33A. P. 3489–3498.
33. Malkin I., Klyuev V., Popov D., Ryazantseva A., Savenko V. Physical and chemical mechanics of the synthesis of boron-containing composite powders. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. Vol. 94. P. 490–495. DOI: 10.1134/S0036024420030206.
34. Sanders A., Tikekar N., Lee C., Chandran K. Surface hardening of titanium articles with titanium boride layers and its effect on substrate shape and surface texture. *J. Manuf. Sci. Eng.* 2010. Vol. 131. P. 1–8.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛИТКОВ И ХОЛОДНОКАТАНЫХ ЛИСТОВ СПЛАВА Al–2%Mn

© 2022 г. Н.О. Короткова, П.К. Шуркин, С.О. Черкасов, А.А. Аксенов, А.С. Финогеев

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

Статья поступила в редакцию 10.02.21 г., доработана 08.04.21 г., подписана в печать 13.04.21 г.

Аннотация: Проведенное исследование было направлено на разработку новых сплавов с повышенными прочностью и термостойкостью на базе системы Al–Cu–Mn без применения операций высокотемпературной обработки. Рассмотрено 7 экспериментальных сплавов, содержащих постоянную концентрацию (2 %) магния с переменным содержанием (от 0 до 4 %) меди. Выявлено, что добавка Mn ~ 2 % практически полностью входит в состав твердого раствора алюминия. Для меди в литой структуре установлено распределение между твердым раствором алюминия и эвтектическими включениями фазы Al₂Cu. Экспериментальным путем определено, что при содержании меди в сплаве 2 и 3 % в твердом растворе алюминия содержится примерно равное количество меди – до 1,5 %. Исследована деформационная пластичность экспериментальных сплавов по режиму холодной прокатки со степенью обжатия 80 и 95 %. Установлено, что для сплавов, содержащих до 3 % меди, проведение предварительной обработки не требуется – они обладают высокой технологичностью при обработке давлением. Изучено влияние термической обработки в интервале температур отжига 200–600 °C на структурные и фазовые характеристики сплавов. Выполнена оценка упрочнения сплава в процессе многоступенчатых отжигов посредством измерения твердости. Полученные данные позволили оценить влияние меди и проанализировать термостойкость модельных сплавов. Проведены испытания на растяжение холоднокатаных листов толщиной 0,5 мм со степенью обжатия 95 % сплавов, содержащих 2 и 3 % меди. Результаты показали высокие значения свойств – в частности, сплав с добавкой 3 % меди обладает сопоставимой прочностью со сплавом 1201 в состоянии T6.

Ключевые слова: деформируемые алюминиевые сплавы, термостойкие алюминиевые сплавы, система Al–Cu–Mn, фазовый состав, термическая обработка, фаза Al₂₀Cu₂Mn₃.

Короткова Н.О. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. лаборатории «Гибридные наноструктурные материалы» НИТУ «МИСиС», инженер науч. проекта кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kruglova.natalie@gmail.com.

Шуркин П.К. – канд. техн. наук, инженер науч. проекта кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

Черкасов С.О. – аспирант, инженер науч. проекта кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: ch3rkasov@gmail.com.

Аксенов А.А. – докт. техн. наук, проф. кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: a_aksenov_59@mail.ru.

Финогеев А.С. – аспирант, инженер науч. проекта кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: finogeev@zaspl.com.

Для цитирования: Короткова Н.О., Шуркин П.К., Черкасов С.О., Аксенов А.А., Финогеев А.С. Влияние концентрации меди и температуры отжига на структуру и механические свойства слитков и холоднокатаных листов сплава Al–2%Mn. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 1. С. 67–78. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-67-78.

Effect of copper concentration and annealing temperature on the structure and mechanical properties of Al–2wt.%Mn ingots and cold rolled sheets

N.O. Korotkova, P.K. Shurkin, S.O. Cherkasov, A.A. Aksenov, A.S. Finogeev

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

Received 10.02.2021, revised 08.04.2021, accepted for publication 13.04.2021

Abstract: This study focuses on the development of new Al–Cu–Mn alloys with enhanced strength and heat resistance achieved without high-temperature exposure. Seven alloys were considered including ones containing permanent Mn content of 2 % and variable Cu content of 0–4 %. It was found that ~ 2 % Mn is completely dissolved in the solid solution of aluminum, while copper in the cast structure is distributed between the solid solution of aluminum and Al₂Cu eutectic phase inclusions. It was experimentally established that when the copper content is 2 and 3 %, the solid solution of aluminum contains approximately the same amount of copper – up to 1.5 %. The deformation plasticity of experimental alloys in the cold rolling mode with the reduction rate of 80 and 95 % was investigated. It was shown that no preliminary treatment is required for alloys containing up to 3 % Cu as they feature high rolling workability. Then, the effect of heat treatment in the annealing temperature range of 200–600 °C on the structural and phase parameters of the alloys was studied. Alloy hardening in the process of multistage annealing by means of hardness measurement was analyzed. The data obtained allowed us to determine the influence of copper and analyze the thermal stability of model alloys.

Tensile tests of cold rolled sheets with a thickness of 0.5 mm with a reduction rate of 95 % of alloys containing 2 and 3 % copper showed high performance. Particularly, the alloy containing 3 % Cu has strength compatible with that of the 1201 alloy in the T6 state.

Keywords: wrought aluminum alloys, heat-resistant aluminum alloys, Al—Cu—Mn system, phase composition, heat treatment, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ phase.

Korotkova N.O. — Cand. Sci. (Eng.), junior researcher of the Laboratory «Hybrid nanostructured materials», engineer of scientific-research project of the Department of Metal Forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kruglova.natalie@gmail.com.

Shurkin P.K. — Cand. Sci. (Eng.), engineer of scientific-research project, Department of Metal Forming, NUST «MISIS». E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

Cherkasov S.O. — postgraduate student, engineer of scientific-research project, Department of Metal Forming, NUST «MISIS». E-mail: ch3rkasov@gmail.com.

Aksenov A.A. — Dr. Sci. (Eng.), prof., Department of Metal Forming, NUST «MISIS». E-mail: a_aksenov_59@mail.ru.

Finogeev A.S. — postgraduate student, engineer of scientific-research project, Department of Metal Forming, NUST «MISIS». E-mail: finogeev@zaspl.com.

For citation: Korotkova N.O., Shurkin P.K., Cherkasov S.O., Aksenov A.A., Finogeev A.S. Effect of copper concentration and annealing temperature on the structure and mechanical properties of Al—2 wt.% Mn ingots and cold rolled sheets. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 67–78 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-67-78.

Введение

Среди алюминиевых деформируемых сплавов остаются востребованными материалы с повышенной прочностью и стабильностью свойств при высокотемпературных нагревах. Этим требованиям наилучшим образом отвечают сплавы 2xxx серии, основным легирующим компонентом которых является медь [1, 2]. Особенно следует выделить сплав типа 1201 (AA2219), содержащий 6–7 % Cu, до 0,5 % Mn и небольшие добавки переходных металлов, в том числе Zr [3–5]. Сплав 1201, обладая меньшей прочностью (около 450 МПа) после обработки по режиму T6, в сравнении со сплавом 7xxx серии (система Al—Zn—Mg—Cu), характеризуется более высоким уровнем рабочих температур. Это объясняется тем, что скорость диффузии меди в алюминиевом твердом растворе (далее (Al)) меньше, чем у цинка и магния [6]. Однако рабочие температуры данного сплава не превышают порог 250 °C. Решение проблемы повышения эксплуатационных температур, например, механическим легированием приводит к незначительному улучшению прочностных характеристик [3, 4]. При этом классическая схема обработки сплавов типа 1201 включает в себя операцию гомогенизации слитков и закалку деформированных изделий. Эти операции направлены на обеспечение эффекта дисперсионного твердения при распаде (Al) в процессе старения за счет образования выделений θ' и θ'' фазы Al_2Cu [7].

Поскольку традиционные подходы по увеличению прочности сплава типа 1201 энергозатратны или имеют незначительный эффект, в НИТУ

«МИСиС» было разработано принципиально новое решение проблемы повышения механических свойств сплавов системы Al—Cu—Mn. В источниках [8–12] сообщается о возможности упрощения цикла термической обработки сплавов и улучшения прочностных свойств сплавов системы Al—Cu—Mn за счет их легирования медью и марганцем в принципиально ином соотношении этих элементов, чем в сплавах типа 1201. Данный подход направлен, с одной стороны, на уменьшение доли фазы Al_2Cu в структуре, а с другой — на обеспечение максимального количества вторичных дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$. Из [13] известно, что размер дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ составляет около 100 нм и для их выделения из (Al) требуются температуры обработки не более 450 °C. В источниках [9, 11] сообщается, что соединение $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ обеспечивает более высокую термическую стабильность сплава по сравнению с выделениями θ' и θ'' фазы Al_2Cu [14]. Не менее важным фактором при конструировании термостойкого деформируемого сплава является низкая диффузионная подвижность атомов легирующих элементов при высоких температурах эксплуатации (свыше 250 °C). По данным [15], при температуре 200 °C среднеквадратичное диффузионное расстояние для марганца при отжиге в течение 24 ч составляет менее 1 нм, а для меди — 150 нм. При температуре отжига 400 °C и том же его времени значения среднеквадратичного диффузионного расстояния составляют 420 нм для марганца и 25 мкм для меди. Это позволяет сделать вывод о возможности

повышения порога рекристаллизации для новых сплавов за счет образования тройного соединения $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, стабильного при предполагаемых температурах эксплуатации.

В работе [11] сообщается, что наличие меди и марганца в количестве соответственно 2 и 1,5 % позволяет получить практически однофазную структуру за счет растворения компонентов в (Al), т.е. структура сплава после отжига представлена (Al) и наноразмерными дисперсоидами $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$. Также в работах [14, 16], направленных на исследование возможности повышения эксплуатационных свойств сплавов типа АМц (АА 3003, 3xxx серии), показано, что введение в сплав $\text{Al}-1,5\%\text{Mn}$ меди в количестве 1,5 % позволяет обеспечить существенный прирост твердости. Упрочняющий эффект при этом вызван формированием наноразмерных дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ вместо более крупных частиц Al_6Mn .

По совокупности обозначенных аспектов увеличение доли марганца в сплаве по сравнению со сплавом 1201 определяет образование большего количества тройных соединений $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ при отжиге, что ведет к повышению прочностных свойств и термостойкости. С другой стороны, выбор концентрации меди должен обуславливаться обеспечением максимального количества дисперсоидов тройного соединения и возможностью проведения деформации без операции гомогенизации. В связи с чем целью данной работы являлось:

— исследование влияния меди в количестве от 0 до 4 % в модельных сплавах системы $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mn}$, содержащих 2 % Mn, на их характеристики (фазовый состав, структуру и свойства);

— изучение влияния температуры отжига на структуру и механические свойства литых образ-

цов и холоднокатаных листов, полученных без использования гомогенизационного отжига.

Методика эксперимента

Объектами исследования были сплавы системы $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mn}$ с постоянной концентрацией (около 2 %) магния и переменным содержанием (от 0 до 4 %) меди. Для получения сплавов в качестве шихтовых материалов были задействованы первичный алюминий марки А99 (ГОСТ 11069-2001), медь марки М1 (ГОСТ 859-2001), лигатуры $\text{Al}-10\%\text{Mn}$ (ГОСТ 53777-2010). Плавка производилась в печи сопротивления марки GRAFICARBO (Италия) в графитном тигле при $t = 740 \pm 760$ °С. Экспериментальные образцы в виде плоских слитков размером $10 \times 40 \times 180$ мм были получены литьем в графитовую изложницу (скорость охлаждения составила около 20 К/с). По данным спектрального анализа, фактический химический состав экспериментальных сплавов, приведенный в табл. 1, оказался близок к расчетному.

Из литых образцов сплавов, пластичность которых позволяла произвести холодную прокатку, на лабораторных вальцах ВЭМ-3М были изготовлены листы толщиной 2 мм (степень обжатия 80 %) и 0,5 мм (степень обжатия 95 %). Полученные литые образцы и катаные полуфабрикаты двух видов подвергали многоступенчатому отжигам в интервале температур 200–600 °С с шагом 50 °С и выдержкой 3 ч. Ступенчатая термическая обработка, режимы которой более подробно отражены в табл. 2, производилась в муфельной электропечи SNOL 8.2/1100 (АВ «UMEGA» Литва). Также, после каждой ступени термообработки, на образцах экспериментальных сплавов в литом состоянии (F)

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов системы $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mn}$

Table 1. Chemical composition of $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mn}$ experimental alloys

Маркировка сплава	Концентрация, мас. %				
	Mn	Cu	Fe	Si	Al
2Mn0Cu	$1,72 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,03$	Основа
2Mn0.5Cu	$1,73 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,04$	$0,01 \pm 0,03$	
2Mn1Cu	$1,84 \pm 0,04$	$1,15 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,03$	
2Mn1.5Cu	$1,79 \pm 0,03$	$1,66 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,02$	
2Mn2Cu	$1,75 \pm 0,03$	$1,97 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,02$	
2Mn3Cu	$1,73 \pm 0,03$	$2,82 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,02$	
2Mn4Cu	$1,81 \pm 0,04$	$3,91 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,02$	

Таблица 2. Режимы отжига слитков и холоднокатаных листов экспериментальных сплавов

Table 2. Annealing modes for ingots and cold rolled sheets of experimental alloys

Обозначение режимов отжига слитков (F) и холоднокатаных листов (2CR, 0.5CR)	Режим отжига
F200/2CR200; 0.5CR200	200 °C, 3 ч
F250/2CR250; 0.5CR250	F200/CR200 + 250 °C, 3 ч
F300/2CR300; 0.5CR300	F250/2CR250; 0.5CR250 + 300 °C, 3 ч
F350/2CR350; 0.5CR350	F300/2CR300; 0.5CR300 + 350 °C, 3 ч
F400/2CR400; 0.5CR400	F350/2CR350; 0.5CR350 + 400 °C, 3 ч
F450/2CR450; 0.5CR450	F400/2CR400; 0.5CR400 + 450 °C, 3 ч
F500/2CR500; 0.5CR500	F450/2CR450; 0.5CR450 + 500 °C, 3 ч
F550/2CR550; 0.5CR550	F500/2CR500; 0.5CR500 + 550 °C, 3 ч
F600/2CR600; 0.5CR600	F550/2CR550; 0.5CR550 + 600 °C, 3 ч

и холоднокатаном виде со степенями обжатия 80 % (2CR) и 95 % (0.5CR) были проведены измерения твердости по Виккерсу с помощью твердомера «Duroline МН-6» (Турция) (нагрузка — 1 кгс, время теста — 10 с) по методике ГОСТ 2999-75. Испытания на одноосное растяжение листов толщиной 0,5 мм осуществляли на универсальной разрывной машине «Zwick Roell Z 250» (Германия) по методике ГОСТ 11701-84.

Микроструктуру образцов, вырезанных из слитков и листов, изучали методами световой (СМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии на приборах «Axio Observer MAT» (Carl Zeiss, Германия) и «Vega 3 SBH» (Tescan, Чехия) соответственно. Химический состав на микроучастках образцов оценивали с помощью микрорентгено-спектрального анализа (МРСА), используя энергодисперсионную приставку-анализатор фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания).

Расчет фазового состава экспериментальных сплавов выполняли с применением программного продукта «Thermo-Calc» (база данных TTAL5).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как видно из политермического сечения на рис. 1, экспериментальные сплавы в процессе кристаллизации попадают в различные фазовые области, что определяет их различие в микроструктуре. Так, сплав 2Mn0Cu оказывается в двухфазной области, где присутствуют (Al) и Al_6Mn . Поскольку по результатам исследований [17, 18] в (Al) может войти до 2 % Mn, то ожидалась реализация

однофазной структуры в виде твердого раствора (Al), насыщенного марганцем. Сплавы 2Mn1.5Cu, 2Mn1Cu и 2Mn1.5Cu в равновесии заканчивают кристаллизацию в тройной области, которая представлена твердым раствором (Al), фазой Al_6Mn и тройным соединением $Al_{20}Cu_2Mn_3$. Для сплавов 2Mn2Cu, 2Mn3Cu и 2Mn4Cu, согласно рис. 1, можно ожидать появления эвтектических выделений фазы Al_2Cu . Поскольку реальная кристаллизация

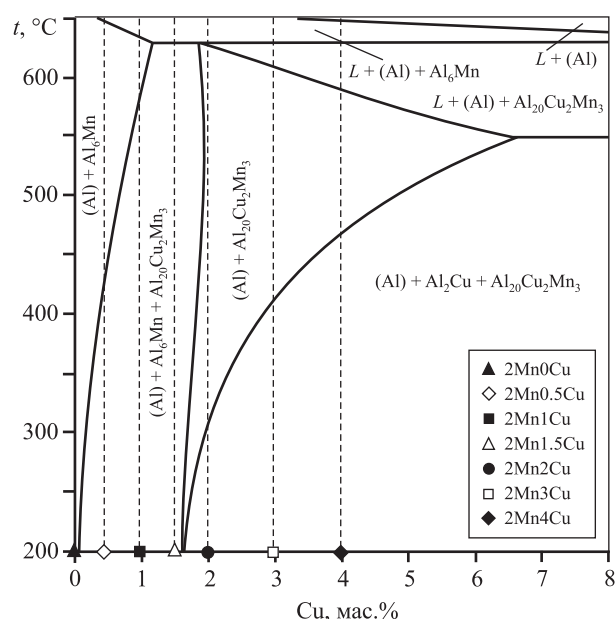


Рис. 1. Расчетное политермическое сечение системы Al—Cu—Mn при 2 % Mn с отмеченными экспериментальными сплавами

Fig. 1. Calculated polythermal cross-section of Al—Cu—Mn system at 2 % Mn with marked experimental alloys

протекает в неравновесных условиях, то в сплавах, содержащих до 2 % меди, согласно данным [19, 20], ожидается вырожденный характер эвтектики (Al) + Al₂Cu.

Анализ микроструктур экспериментальных сплавов на рис. 2 выявил однофазную структуру для сплава 2Mn0Cu, представленную (Al) и редкими включениями фазы Al₆Mn размером менее 2 мкм. Проведенный анализ состава твердого раствора (Al) данного сплава, результаты которого даны в табл. 3, говорит о практически полном растворении Mn в (Al). Для сплавов, содержащих до 1,5 % Cu (рис. 2, а), характерно присутствие глобулярных единичных включений фазы Al₂Cu, что согласуется с результатами расчета на рис. 1 и данными [12, 21]. В сплаве 2Mn2Cu (рис. 2, б) выявляются как отдельные прожилки Al₂Cu длиной до

20 мкм, так и эвтектические колонии (Al) + Al₂Cu. Микроструктура сплава 2Mn3Cu (рис. 2, в) принципиально схожа со структурой сплава 2Mn2Cu, но отличается большей долей эвтектической фазы. Сплав 2Mn4Cu описывается двойной эвтектикой (Al) + Al₂Cu (рис. 2, г).

С использованием МРСА был определен состав твердого раствора (Al) (табл. 3) в литой структуре экспериментальных сплавов. По результатам анализа концентрация меди в (Al) логично достигает максимальных значений у наиболее легированных сплавов — 2Mn2Cu и 2Mn3Cu. При этом из [13] известно, что в сплаве 1201 концентрация Cu в (Al) составляет около 2,5 % при общем содержании в сплаве около 6 %, т.е. имеет место большая доля эвтектики (Al) + Al₂Cu, в связи с чем требуется гомогенизация для проведения последующей

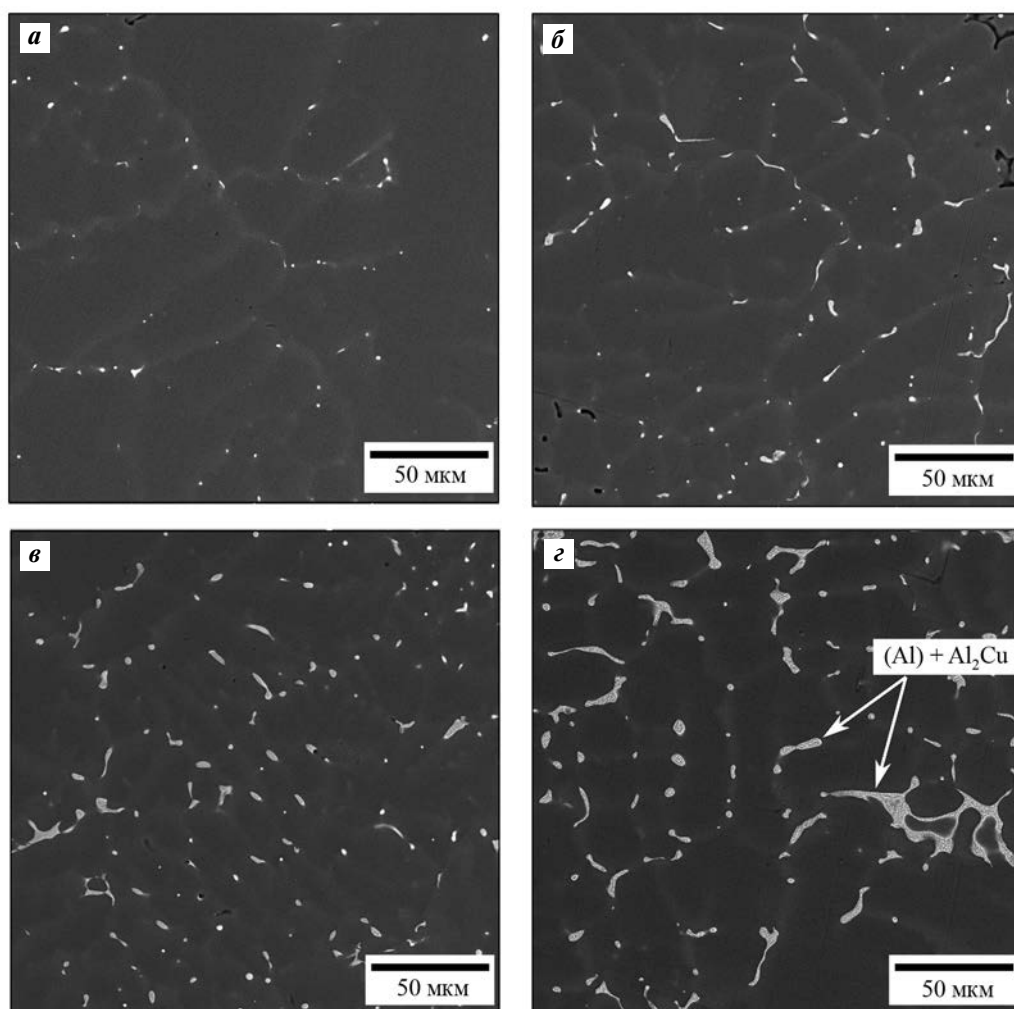


Рис. 2. Микроструктура (СЭМ) сплавов 2Mn1Cu (а), 2Mn2Cu (б), 2Mn3Cu (в) и 2Mn4Cu (г) в литом состоянии (F)

Fig. 2. Microstructure (SEM) of 2Mn1Cu (a), 2Mn2Cu (б), 2Mn3Cu (в) and 2Mn4Cu (г) alloys in as-cast state (F)

деформации. Однако в рамках настоящей работы была поставлена цель получения холоднокатаных листов без проведения операции гомогенизации, а значит, доля фазы Al_2Cu не должна превышать некоего критического значения, при котором данный технологический режим реализуем. Поэтому далее была проведена оценка объемной доли эвтектических включений фазы Al_2Cu ($Q_{V(Al_2Cu)}$) в экспериментальных сплавах в зависимости от содержания меди в сплаве (рис. 3, б).

Для получения данных, отображенных на рис. 3, б, были задействованы как расчетные, так и экспериментально полученные результаты. Первоначально, на основе зависимости фактического содержания меди в твердом растворе (см. табл. 3) от содержания меди в сплаве, было получено уравнение полиномиальной функции второй степени (рис. 3, а), описывающее эту зависимость (достоверность аппроксимации R^2 составила 0,93). С помощью полученного уравнения (см. рис. 3, а) были рассчитаны значения концентрации меди в твердом растворе. Они оказались близки к экспериментальным (см. табл. 3), поэтому дальнейшие вычисления производились с использованием расчетных данных. Поскольку в литой структуре экспериментальных сплавов медь может быть распределена только между твердым раствором и фазой Al_2Cu , то далее были определены концентрация меди в фазе Al_2Cu и объемная доля этой

Таблица 3. Фактический состав алюминиевого твердого раствора в литых слитках экспериментальных сплавов

Table 3. Actual composition of aluminum solid solution in cast ingots of experimental alloys

Маркировка сплава	Концентрация, мас. %	
	Mn	Cu
2Mn0Cu	$1,62 \pm 0,12$	$<0,01$
2Mn0.5Cu	$1,59 \pm 0,12$	$0,45 \pm 0,14$
2Mn1Cu	$1,83 \pm 0,12$	$0,42 \pm 0,14$
2Mn1.5Cu	$1,75 \pm 0,13$	$1,09 \pm 0,14$
2Mn2Cu	$1,69 \pm 0,13$	$1,23 \pm 0,19$
2Mn3Cu	$1,77 \pm 0,12$	$1,38 \pm 0,15$
2Mn4Cu	$1,81 \pm 0,12$	$1,55 \pm 0,15$

фазы из условия баланса массы (рис. 3, б) [13]. Полученная зависимость на рис. 3, б демонстрирует, что с ростом содержания меди в сплаве растет и доля частиц Al_2Cu , что согласуется с литературными данными [20] и микроструктурами на рис. 2. Если до концентрации в сплаве 1,5 % Cu рост объемной доли Al_2Cu на каждые 0,5 % добавки составляет в среднем 0,2 %, то уже для сплавов, содержащих более 1,5 % Cu, эта величина достигает 0,5 %. Рис. 3, а показывает, что при концентрациях меди в сплаве 2 и 3 % значения ее растворимости в (Al) имеют

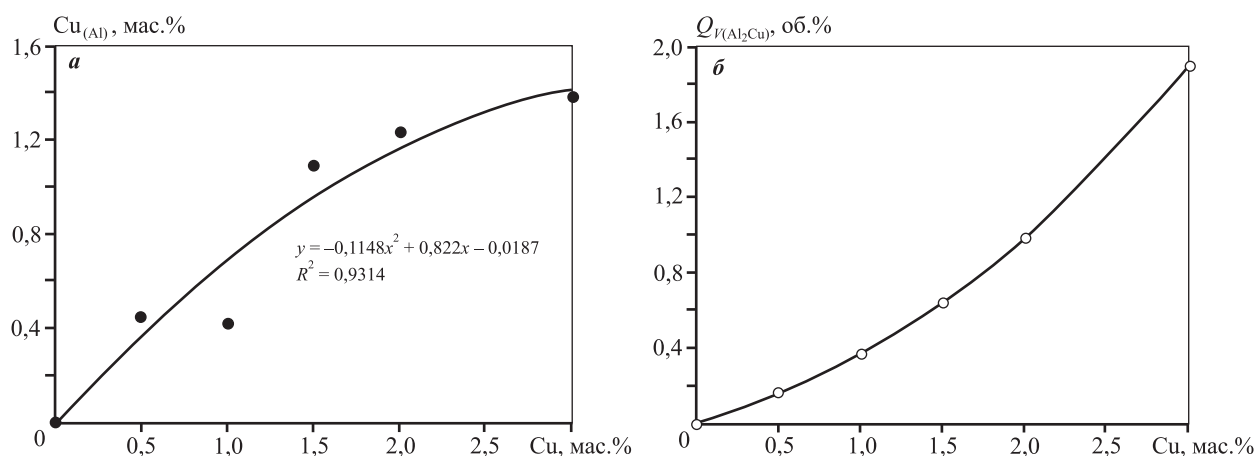


Рис. 3. Зависимости концентрации Cu в твердом растворе (Al) (а) и объемной доли эвтектических частиц Al_2Cu (б) от содержания Cu в сплавах системы Al–Mn–Cu при 2 % Mn (литое состояние)

б – расчет на основе уравнения, приведенного на рис. 3, а

Fig. 3. Dependencies of Cu concentration in (Al) solid solution (a) and volume fraction of Al_2Cu (b) eutectic particles on Cu content in Al–Mn–Cu alloys at 2 % Mn (as-cast state)

б – calculation based on equation provided in Fig. 3, a

незначительные колебания, что говорит о скором достижении экстремума функции при используемых параметрах литья.

Оценку деформационной способности экспериментальных сплавов проводили по схеме холодной прокатки на вальцах со степенью обжатия 80 %, что давало на выходе лист толщиной 2 мм. Все сплавы, кроме 2Mn4Cu, продемонстрировали высокую деформационную пластичность. Поскольку для проведения деформации сплава 2Mn4Cu требуется предварительная термическая обработка с целью растворения эвтектических частиц Al_2Cu , то в дальнейшем он был исключен из исследования. Из слитков 6 сплавов, успешно прошедших деформацию с относительной степенью обжатия 80 %, также были изготовлены холоднокатаные листы толщиной 0,5 мм, относительная степень обжатия которых составила 95 %. Таким образом, были получены три состояния образцов экспериментальных сплавов: литое в виде слитков и холоднокатаное в виде листов толщиной 2 и 0,5 мм. Микроструктуры холоднокатаных листов сплавов, содержащих 2 и 3 % меди (рис. 4), демонстрируют дробление частиц эвтектического происхождения. При этом в сплаве 2Mn2Cu (рис. 4, а) частицы имеют меньший размер с более равномерным характером их распределения, чем в сплаве 2Mn3Cu (рис. 4, б).

В ходе проведения экспериментальных исследований был также проведен анализ изменений структуры и фазового состава холоднокатаных

листов в процессе отжига. Наиболее выраженные изменения структурных и фазовых параметров для сплавов 2Mn2Cu и 2Mn3Cu приведены на рис. 5 при температурах отжига 400, 500 и 600 °С. Так, для состояния 2CR400 сплава 2Mn2Cu (рис. 5, а, табл. 2) характерно растворение частиц Al_2Cu . По результатам микроанализа сплава 2Mn2Cu в состоянии 2CR400, присутствующие включения можно идентифицировать как тройное соединение $Al_{20}Cu_2Mn_3$. В сплаве 2Mn3Cu (рис. 5, б) в аналогичном состоянии выявляются, помимо тройной фазы, не растворившиеся частицы Al_2Cu . Из [13, 22, 23] известно, что при температуре отжига 400 °С стоит ожидать появления вторичных выделений дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$ размером около 100 нм, присутствие которых на дислокациях по границам зерен препятствует развитию процесса рекристаллизации. Состояние 2CR500 (рис. 5, в, г) для обоих сплавов характеризуется началом роста частиц, и при температуре 600 °С наблюдается эффект коагуляции. По данным микроанализа, крупные включения, видимые на рис. 5, д, е, отвечают составу фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$.

По данным [15], при температурах отжига ≥ 450 °С и времени выдержки 3 ч следует ожидать достижения равновесного фазового состава для сплавов данной группы. При $t = 400$ °С для достижения фазового равновесия требуется большее время выдержки. Проведенный расчет зависимости объемной доли Mn-содержащих дисперсоидов от содержания меди в сплаве отражен в виде

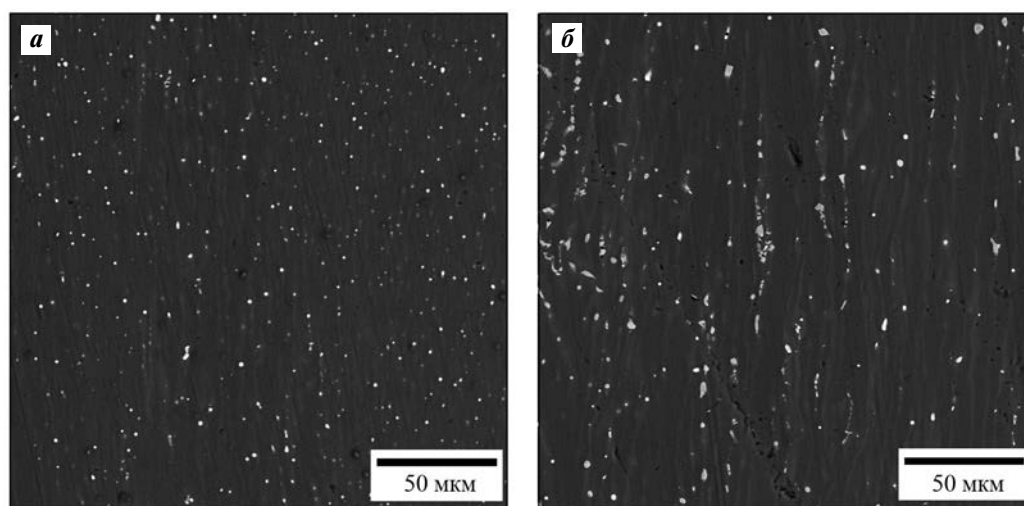


Рис. 4. Микроструктура (СЭМ) холоднокатаных листов (2CR) сплавов 2Mn2Cu (а) и 2Mn3Cu (б)

Fig. 4. Microstructure (SEM) of 2Mn2Cu (a) and 2Mn3Cu (b) cold rolled sheets (2CR)

графика на рис. 6. При расчете была использована программа «Thermo-Calc» с целью определения равновесного фазового состава экспериментальных сплавов. Общая тенденция для всех спла-

вов выражена уменьшением доли вторых фаз с повышением температуры отжига, что вызвано, в первую очередь, растворением частиц Al_2Cu эвтектического происхождения. Поскольку в литой

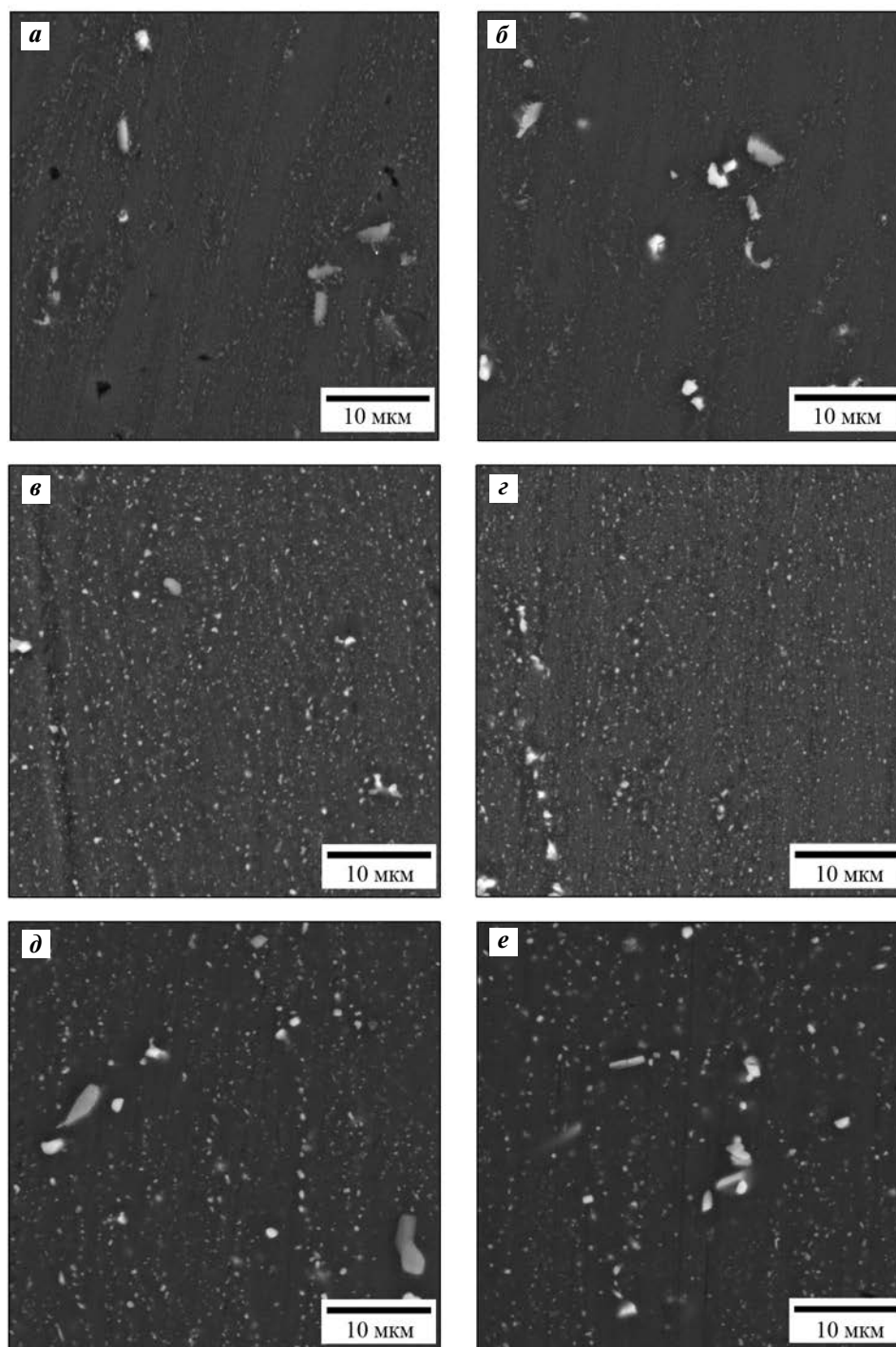


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ) холоднокатаных листов (2CR) сплавов 2Mn2Cu (*а, в, д*) и 2Mn3Cu (*б, г, е*) после отжига по режимам 2CR400 (*а, б*), 2CR500 (*в, г*), 2CR600 (*д, е*)

Fig. 5. Microstructure (SEM) of 2Mn2Cu (*a, в, д*) and 2Mn3Cu (*б, г, е*) cold rolled sheets (2CR) after annealing in 2CR400 (*а, б*), 2CR500 (*в, г*), 2CR600 (*д, е*) modes

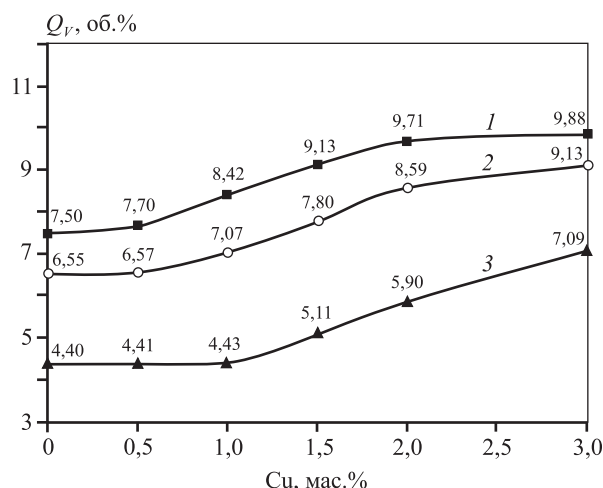


Рис. 6. Расчетные зависимости суммарной объемной доли (Q_v) Mn-содержащих дисперсоидов при разных температурах от содержания меди в сплаве 1 – 400 °C; 2 – 500 °C; 3 – 600 °C

Fig. 6. Calculated dependencies of the total volume fraction (Q_v) of Mn-containing dispersoids at different temperatures on the content of copper in solution 1 – 400 °C; 2 – 500 °C; 3 – 600 °C

микроструктуре сплава 2Mn0Cu весь марганец находится в составе твердого раствора (Al), то в ходе проведения отжига ожидаемо выделение дисперсоидов Al_6Mn [13]. По результатам расчета для сплавов, содержащих до 1,5 % Cu включительно, при температуре отжига 400 °C ситуация меняется с появлением вторичных выделений дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$ с ростом их объемной доли по мере увеличения содержания меди в сплаве. При температурах отжига 500 и 600 °C только в сплавах 2Mn2Cu и 2Mn3Cu вторая фаза представлена дисперсоидами $Al_{20}Cu_2Mn_3$ без присутствия дисперсоидов Al_6Mn . Стоит отметить, что для данных сплавов наблюдаются наиболее высокие значения объемной доли упрочняющих термостойких дисперсоидов, что может говорить о потенциале достижения высоких значений термостойкости.

Связь выявленных структурных изменений со степенью разупрочнения оценивалась через построение зависимостей твердости от температуры обработки как для литых образцов, так и для холоднокатаных полуфабрикатов. Зависимости твердости от температуры отжига показали интересные результаты. Так, у образцов в литом состоянии (рис. 7, а) наблюдается рост HV по мере увеличения содержания меди в сплаве, что обусловлено, главным образом, количеством фазы Al_2Cu . Отжиг по

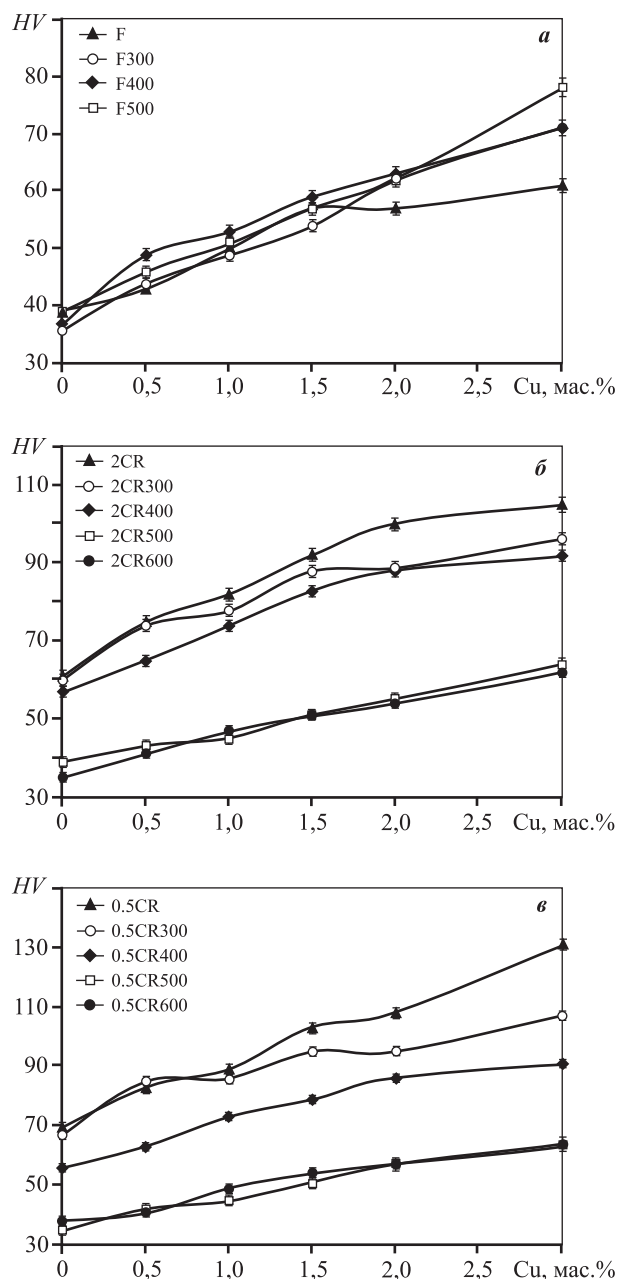


Рис. 7. Влияние меди на твердость слитков (а) и холоднокатаных листов (б – 2CR, в – 0.5CR) после разных режимов отжига

Fig. 7. Effect of copper on the hardness of ingots (а) and cold rolled sheets (б – 2CR, в – 0.5CR) after different annealing modes

режиму F400 повышает твердость сплавов, содержащих медь, за исключением сплавов 2Mn0Cu и 2Mn3Cu. Это, согласно [8], обусловлено процессом выделения тройных дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$. При этом для сплава 2Mn3Cu максимум HV отмечается после отжига при $t = 500$ °C. Поскольку в

этом сплаве, как видно из табл. 3, содержится наибольшее количество Cu в (Al), то можно сделать предположение о реализации в структуре вторичных выделений Al_2Cu [7].

Для холоднокатаных листов толщиной 2 мм (рис. 7, б) наибольшие значения твердости характерны для нагартованного состояния 2CR. Последующие отжиги до 400 °С включительно незначительно снижают твердость. Так, разница значений для сплавов между состояниями 2CR и 2CR400 в среднем составляет около 10HV. Наименьший разброс значений при отжиге до 400 °С наблюдается у сплава 2Mn0Cu, что обусловлено выделением дисперсоидов Al_6Mn , образовавшихся при нагреве свыше 300 °С [23, 24]. При этом разница в упрочнении у сплавов 2Mn0Cu и 2Mn1Cu составляет около 20 HV, и эта величина растет по мере увеличения концентрации меди в сплаве. Отжиг при $t = 500$ °С и выше приводит к общему снижению значений HV — во-первых, за счет изменения структурных параметров, а во-вторых — за счет процесса рекристаллизации [11, 25]

Анализ зависимостей твердости от температуры отжига для листов толщиной 0,5 мм (рис. 7, в) имеет общую тенденцию с зависимостями для листов толщиной 2 мм. Так, отжиг при $t = 300$ °С для сплавов, содержащих 0, 0,5 и 1 % Cu, вносит незначительные изменения в показатель твердости. Это означает, что при таких содержаниях меди в сплаве количество образовавшихся частиц фазы Al_2Cu недостаточно для существенного прироста твердости. При этом по мере роста доли меди в сплаве разница значений между режимами 0.5CR и 0.5CR300 увеличивается за счет протекания процессов растворения фазы Al_2Cu . Для оценки прочностных свойств сплавов далее были проведены испытания на растяжение холоднокатаных листов толщиной 0,5 мм. Результаты испытаний отображены на рис. 8.

Как видно из рис. 8, а, разница в пределе текучести ($\sigma_{0,2}$) у сплавов 2Mn0Cu и 2Mn3Cu в состоянии 0.5CR составляет около 200 МПа. Увеличение концентрации меди на 0,5 % дает прирост значений $\sigma_{0,2}$ в среднем на 30 МПа. Отжиг при $t = 400$ °С снижает величину предела текучести, а также несколько выравнивает значения этого показателя у сплавов, наиболее легированных медью. Так, сплавы 2Mn2Cu и 2Mn3Cu демонстрируют сопоставимые значения в состоянии 0.5CR400, которые составляют 210 и 227 МПа. Прочность этих сплавов в нагартованном состоянии 0.5CR состав-

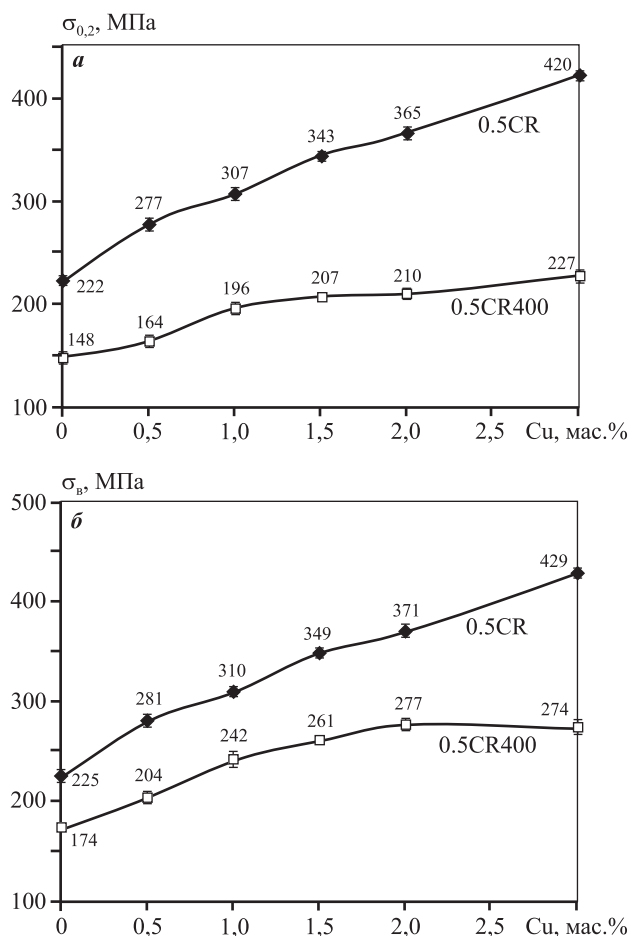


Рис. 8. Влияние меди на механические свойства (а — $\sigma_{0,2}$, б — σ_b) холоднокатаных листов (0.5CR) сплавов системы Al—Cu—Mn при 2 % Mn

Fig. 8. Effect of copper on mechanical properties (a — $\sigma_{0,2}$, б — σ_b) of Al—Cu—Mn cold rolled sheets (0.5CR) at 2 % Mn

ляет 370 и 430 МПа соответственно, что находится на одном уровне прочности со сплавом 1201 после термической обработки на максимальную прочность (состояние Т6 до 450 МПа). Стоит отметить, что отжиг листов сплава 1201 при $t = 400$ °С (см. рис. 8) после обработки по режиму Т6 приводит к снижению предела прочности и предела текучести соответственно до 230 и 86 МПа. Из приведенных данных видно, что экспериментальные сплавы, содержащие более 1 % Cu, обладают большей прочностью, чем сплав 1201 в аналогичном состоянии. При этом наилучшему соотношению концентраций меди и марганца в сплаве, с точки зрения количественных параметров фазового состава с целью достижения максимального упрочнения и термостойкости, а также технологичности при об-

работке давлением, отвечает сплав 2Mn2Cu. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о полезности легирования сплавов с добавкой 2 % Mn медью в количестве 2—3 % для повышения их стойкости к нагревам.

Выводы

1. С использованием экспериментальных и расчетных методов изучено влияние добавки меди (до 4 %) на структуру и механические свойства слитков и холоднокатаных листов сплавов системы Al—Cu—Mn, содержащих 2 % Mn, в литом и отожженных (до 600 °C) состояниях.

2. Показано, что в литой структуре значительная часть марганца (1,6—1,7 %) растворена в алюминиевом твердом растворе — (Al), а медь распределяется между (Al) и эвтектическими включениями фазы Al₂Cu.

3. При содержании меди до 3 % эвтектические включения фазы Al₂Cu имеют относительно компактную морфологию, а их количество не превышает 5 об.%, что позволяет получать холоднокатаные листы непосредственно из слитков со значительным обжатием (до 95 %).

4. Установлено, что с повышением содержания меди в сплаве в отожженных слитках и листах увеличивается количество дисперсоидов Al₂₀Cu₂Mn₃, размер которых составляет менее 100 нм, если температура отжига не превышает 400 °C. Это позволяет сохранить в отожженном состоянии волокнистую (нерекристаллизованную) структуру и, как следствие, деформационное упрочнение.

5. На примере холоднокатаных листов показано, что добавка меди в сплав в количестве 2—3 % существенно повышает их механические свойства на растяжение как в нагартованном (σ_B — до 430 МПа, $\sigma_{0,2}$ — до 420 МПа), так и в отожженном при 400 °C (σ_B — до 280 МПа, $\sigma_{0,2}$ — до 220 МПа) состояниях.

6. По совокупности полученных результатов сделан вывод о перспективности тройных сплавов с 2—3 % Cu и 2 % Mn в качестве основы для разработки высокотехнологичных термостойких алюминиевых сплавов как альтернативы промышленным сплавам 2xxx серии.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-19-00249.

Acknowledgments. The research was founded by Russian Science Foundation Grant № 20-19-00249.

Литература/References

1. Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M. Physical metallurgy of aluminium alloys. Light Alloys. 5th ed. London: Elsevier, 2017.
2. Hatch J.E. (ed.). Aluminum: properties and physical metallurgy. Ohio: ASM Metals Park, 1984.
3. Mondol S., Kashyap S., Kumar S., Chattopadhyay K. Improvement of high temperature strength of 2219 alloy by Sc and Zr addition through a novel three-stage heat treatment route. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 732. P. 157—166. DOI: 10.1016/j.msea.2018.07.003.
4. Mondol S., Alam T., Banerjee R., Kumar S., Chattopadhyay K. Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 687. P. 221—231. DOI: 10.1016/J.MSEA.2017.01.037.
5. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. *ГОСТ 4784-2019*. М.: Стандартинформ, 2019.
Aluminium and aluminium deformable alloys. *Gost 4784-2019*. Moscow: Standartinform, 2019 (In Russ.).
6. Mansurov Yu.N., Buravlev I.Yu., Belov N.A., Sannikov A.V. Optimization of composition and properties of heat-resistant complex-alloyed aluminum alloy castings. *Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 39. No. 2. P. 48—55. DOI: 10.17580/nfm.2015.02.09.
7. Dar S.M., Liao H. Creep behavior of heat resistant Al—Cu—Mn alloys strengthened by fine (θ') and coarse (Al₂₀Cu₂Mn₃) second phase particles. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 763. P. 138062. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138062.
8. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Optimization of phase composition of Al—Cu—Mn—Zr—Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 583. P. 206—213. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.202.
9. Belov N.A., Alabin A.N. Energy efficient technology for Al—Cu—Mn—Zr sheet alloys. *Mater. Sci. Forum*. 2013. Vol. 765 P. 13—17. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.765.13.
10. Белов Н.А., Алабин А.Н. Термостойкий сплав на основе алюминия и способ получения из него деформированных полуфабрикатов: Пат. 2534170 (РФ). 2014.
Belov N.A., Alabin A.N. Heat-resistant alloy based on aluminum and a method for producing deformed semi-finished products from it: Pat. 2534170 (RF). 2014 (In Russ.).
11. Belov N.A., Alabin A.N. Microstructure and mechanical properties of Al—Cu—Mn cold rolled sheet alloys.

- In: *Aluminium alloys: Their physical and mechanical properties*: Proc. 11th Int. conf. of aluminium alloys. Eds. J. Hirsch, B. Scrotzki, G. Gottstein. Aachen, 2008. P. 1653—1659.
12. Toleuova A.R., Belov N.A., Smagulov D.U., Alabin A.N. Quantitative analysis of the Al—Cu—Mn—Zr phase diagram as a base for deformable refractory aluminum alloys. *Met. Sci. Heat Treat.* 2012. Vol. 54. No. 7/8. P. 402—406. DOI: 10.1007/s11041-012-9521-4.
 13. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010.
Belov N.A. Phase composition of industrial and promising aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2010 (In Russ.).
 14. Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Pesin A.M. Phase composition and mechanical properties of Al—1.5%Cu—1.5%Mn—0.35%Zr(Fe,Si) wire alloy. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 782. P. 735—746. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.240.
 15. Zupanič F., Wang D., Gspan C., Bončin T. Precipitates in a quasicrystal-strengthened Al—Mn—Be—Cu alloy. *Mater. Characteriz.* 2015. Vol. 106. P. 93—99. DOI: 10.1016/j.matchar.2015.05.013.
 16. Chena J., Liao H., Wu Y., Li H. Contributions to high temperature strengthening from three types of heat-resistant phases formed during solidification, solution treatment and ageing treatment of Al—Cu—Mn—Ni alloys respectively. *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. Vol. 772. P. 138819. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138819.
 17. Feng Z.Q., Yang Y.Q., Huang B., Li M.H., Chen Y.X., Ru J.G. Crystal substructures of the rotation-twinned T (Al₂₀Cu₂Mn₃) phase in 2024 aluminum alloy. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 583. P. 445—451. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.200.
 18. Belov N.A., Alabin A.N., Yakovlev A.A. Influence of copper on formation of cast microstructure of aluminium alloys, containing 1% (wt.) of Mn. *Tsvetnye Metally.* 2014. No. 7. P. 66—72.
 19. Chen Zh., Pei Ch., Ma C. Microstructures and mechanical properties of Al—Cu—Mn alloy with La and Sm addition. *Rare Met.* 2012. Vol. 31. No. 4. P. 332—335. DOI: 10.1007/s12598-012-0515-6.
 20. Chen Z., Chen P.P., Li S. Effect of Ce addition on microstructure of Al₂₀Cu₂Mn₃ twin phase in an Al—Cu—Mn casting alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 532. P. 606—609. DOI: 10.1016/j.msea.2011.11.025.
 21. Mondol S., Kumar S., Chattopadhyay K. Effect of thermo-mechanical treatment on microstructure and tensile properties of 2219 ScMg alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 759. P. 583—593. DOI: 10.1016/j.msea.2019.05.084.
 22. Ber L.B. Heat treatment of aluminum alloys. London: Taylor & Francis, 2020.
 23. Flattum Muggerud A.M., Li Ya., Holmestad R. Orientation studies of α -Al(Fe,Mn)Si dispersoids in 3xxx Al alloys. *Mater. Sci. Forum.* 2014. Vol. 794-796. P. 39—44. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.39.
 24. Robson J.D., Hill T., Kamp N. The effect of hot deformation on dispersoid evolution in a model 3xxx alloy. *Mater. Sci. Forum.* 2014. Vol. 794-796 P. 697—703. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.697.
 25. Belov N.A., Korotkova N.O., Cherkasov S.O., Aksenov A.A. Electrical conductivity and hardness of Al—1.5%Mn and Al—1.5%Mn—1.5%Cu (wt.%) cold-rolled sheets: comparative analysis. *Tsvetnye Metally.* 2020. No. 4. P. 70—76. DOI: 10.17580/tsm.2020.04.08.

ВЛАДИМИРУ ИВАНОВИЧУ НИКИТИНУ – 80 ЛЕТ

23 февраля 2022 г. исполнилось 80 лет профессору, доктору технических наук, заведующему кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета (СамГТУ) – Владимиру Ивановичу Никитину.

После окончания в 1964 г. Красноярского института цветных металлов (КИЦМ) по специальности «Литейное производство черных и цветных металлов» В.И. Никитин работал мастером, технологом и старшим технологом на Омском моторостроительном заводе, а затем начальником технологического бюро на Омском электромеханическом заводе. После защиты в 1973 г. кандидатской диссертации на тему «Исследование влияния наследственных признаков и характеристик шихты на свойства алюминиевых сплавов» Владимир Иванович работал на кафедре «Литейное производство» КИЦМ – старшим преподавателем, доцентом. С 1978 г. и по настоящее время В.И. Никитин трудится в СамГТУ на литейной кафедре. С 1991 г. он является руководителем кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии», на которой непосредственно при его участии и по его инициативе в разные годы были организованы:

- филиал кафедры на сталелитейном заводе;
- научно-исследовательская лаборатория «Наследственность в литых сплавах» на заводе «Прогресс»;
- малое НПП «Интермет-Синтез»;
- Центр литейных технологий.

В.И. Никитиным разработаны 25 учебно-методических трудов, подготовлены курсы лекций по многим дисциплинам, в том числе по дисциплинам «Наследственность в литых сплавах» и «Технологии генной инженерии в сплавах». Он является автором более 550 печатных работ, в том числе трех монографий, 22 изобретений и патентов, 27 международных публикаций на английском и китайском языках.

Многие годы Владимир Иванович успешно руководит научной работой студентов, совместно с которыми опубликованы десятки статей. За научные достижения он получал Президентскую стипендию для выдающихся ученых России (1994–1996 гг.). Под его руководством защищены девять кандидатских диссертаций и одна докторская. В.И. Никитиным организованы и проведе-



ны тематические научные семинары (1980, 1985, 1987 гг.), конференции и симпозиумы (1990, 1993, 1998, 2008, 2018 гг.) по теории и практике наследственности в сплавах.

Под руководством Владимира Ивановича литейная кафедра СамГТУ находится в непрерывном развитии: осуществляется подготовка бакалавров по 3 профилям, а также магистров (1 направление) и аспирантов. Помимо руководства кафедрой В.И. Никитин является директором уникального Центра литейных технологий. За период с 2016 по 2021 г. в этом Центре создан ряд новых лабораторий: реверс-инжиниринга и аддитивных техно-

логий, электрофизических технологий, реставрационного и художественного литья. В.И. Никитин награжден знаком «Изобретатель СССР» (1981 г.); нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» (2002 г.); юбилейной медалью «Почетный литейщик Российской ассоциации литейщиков» (2012 г.); юбилейной медалью РАЛ «За верность профессии» (2015 г.); нагрудным знаком «Заслуженный работник профессионального образования Самарской области» (2017 г.). Заслуги Владимира Ивановича в области научной работы и подготовки специалистов для литейно-металлургической промышленности отмечены многочисленными почетными грамотами губернатора Самарской области и Минобрнауки РФ.

В.И. Никитин выполняет большую общественную работу: является председателем Комитета цветного литья Российской ассоциации литейщиков (РАЛ), председателем правления Самарского отделения РАЛ, членом трех специализированных советов по защите диссертаций, член экспертов ФГБНУ РИНКЦЭ.

Эффективная работа Самарского отделения РАЛ под руководством В.И. Никитина заслуженно отмечена многочисленными почетными грамотами РАЛ и Министерства промышленности и технологий Самарской области.

Коллектив литейной кафедры Самарского ГТУ, редакционный совет журнала, многочисленные друзья и коллеги сердечно поздравляют Владимира Ивановича с юбилеем, желают ему здоровья, жизненных удач и новых творческих успехов!

СВЕТЛОЙ ПАМЯТИ Ю.С. КАРАБАСОВА



Коллектив НИТУ «МИСиС» постигла тяжелая непоправимая утрата — ушел из жизни Юрий Сергеевич Карабасов, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки, депутат Государственной думы Российской Федерации, лауреат премии Президента РФ в области науки и образования, ректор Московского института стали и сплавов, президент НИТУ «МИСиС».

Впечатляет масштаб личности Юрия Сергеевича, достигшего выдающихся результатов в научной, управленческой и общественной деятельности на благо нашего Отечества. НИТУ «МИСиС» многим обязан созидательной деятельности Юрия Сергеевича Карабасова, который благодаря своему высокому профессионализму, ярким лидерским качествам, ответственности и авто-

ритету не только сохранил МИСиС в тяжелые 90-е годы прошлого столетия, удерживая высокое качество подготовки специалистов ведущего металлургического института страны, но и придал своей alma mater тот импульс развития, который до сих пор во многом определяет деятельность всего коллектива НИТУ «МИСиС».

Память о Юрии Сергеевиче — талантливом руководителе, выдающемся ученом, прекрасном человеке и мудром Учителе — навсегда останется в наших сердцах.

Выражаем глубокие соболезнования родным и близким Юрия Сергеевича Карабасова.

*Ректор НИТУ «МИСиС»
А.А. Черникова*