

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
**ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ**

2022 Том 28 № 2

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Izvestiya
Non-Ferrous Metallurgy**

Scientific and Technical Journal

2022 Vol. 28 № 2



Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. № 2

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 28, № 2

2022

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

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

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

Редакция журнала

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

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

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@isis.ru

Интернет: <http://cvmetsis.ru>

Ведущий редактор: Соснина О.В.

Выпускающий редактор: Кудинова А.А.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,25

Подписано в печать 12.04.2022 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IZVESTIYA VUZOV

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

TSVETNAYA

Vol. 28, № 2

METALLURGIYA

2022

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 numbers per year

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

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

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

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

Editorial Staff

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

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

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Leading editor: Sosnina O.V.

Executive editor: Kudina A.A.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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

This publication may not be reproduced in any form without permission

Format 60x88 1/8. Quires 10,25

Signed print 12.04.2022

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Металлургия цветных металлов

- 4 Крылова Л.Н.**
Эффективность применения озона для извлечения металлов из минерального сырья
- 16 Дьякова Л.В., Касиков А.Г., Железнова М.В.**
Применение жидкостной экстракции для очистки от примесей растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК»
- 25 Дриженко А.А., Дацюра С.В., Ясинский А.С.**
Расход анодной массы при производстве алюминия
- 33 Ткачева О.Ю., Руденко А.В., Катаев А.А., Мушников П.Н., Холкина А.С., Зайков Ю.П.**
Вязкость расплавленных солей на основе системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$

Литейное производство

- 43 Деев В.Б., Прусов Е.С., Ри Э.Х.**
Физические методы обработки расплавов металломатричных композитов:
Современное состояние и перспективы

Металловедение и термическая обработка

- 60 Хакимов А.М., Жаткин С.С., Никитин К.В., Никитин В.И., Деев В.Б.**
Влияние технологии прямого лазерного выращивания на структуру и свойства жаропрочного никелевого сплава системы $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{W}-\text{Mo}$

Обработка металлов давлением

- 71 Галкин С.П., Алещенко А.С., Гамин Ю.В.**
Разработка и опытно-промышленное опробование технологии получения деформированных прутков сплава Д16(Т) из непрерывно-литых заготовок малого диаметра с низкими коэффициентами вытяжки

Хроника

- 80** Станиславу Степановичу Набойченко – 80 лет

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Krylova L.N.**
Efficiency of using ozone for extraction of metals from mineral raw materials
- 16 Dyakova L.V., Kasikov A.G., Jeleznova M.V.**
Using liquid extraction to clean JSC «Kola MMC» nickel production solutions from impurities
- 25 Drizhenko A.A., Datsyura S.V., Yasinskiy A.S.**
Anode paste consumption for aluminum production
- 33 Tkacheva O.Yu., Rudenko A.V., Kataev A.A., Mushnikov P.N., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P.**
Viscosity of molten salts based on the $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ system

Foundry

- 43 Deev V.B., Prusov E.S., Ri E.Kh.**
Physical methods of processing melts of metal matrix composites:
Current state and prospects

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 60 Khakimov A.M., Zhatkin S.S., Nikitin K.V., Nikitin V.I., Deev V.B.**
Effect of direct metal deposition technology on the structure and properties of $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{W}-\text{Mo}$ heat-resistant nickel alloy

Pressure Treatment of Metals

- 71 Galkin S.P., Aleshchenko A.S., Gamin Yu.V.**
Development and experimental testing of the technology for producing deformed bars of D16T alloy from continuously cast billets of small diameter with low elongation ratios

Chronicle

- 80** Stanislav Stepanovich Naboichenko is 80 years old

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2022 г. Л.Н. Крылова

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

Статья поступила в редакцию 25.07.21 г., доработана 15.12.21 г., подписана в печать 20.12.21 г.

Аннотация: Обобщены результаты исследований применения озона для извлечения цветных, редких и благородных металлов из руд, концентратов обогащения и техногенного сырья, выявленные из мировых научных публикаций и в патентной литературе с начала XX века. Озон является сильным окислителем, окислительный потенциал которого в 1,5 раза превышает потенциал хлора в кислой среде. С участием озона растворяются даже упорные металлы и минералы. Его использование для извлечения металлов из минерального сырья не сопровождается загрязнением продуктов переработки и образованием вредных отходов. Представлено значительное количество исследований применения озона для растворения золота и других благородных металлов в минеральных кислотах, показывающих повышение извлечения металлов в раствор. Исследованы цианидное и тиокарбамидное выщелачивание золота из минерального сырья при замене кислорода озоном. Приведены результаты чанового и кучного выщелачивания цветных и благородных металлов с применением озона, полученного облучением воздуха или кислорода ультрафиолетом, в частности с использованием фотоэлектрохимической обработки, по результатам которых запатентованы новые технологии. Дана оценка эффективности применения озона для флотационного обогащения минерального сырья, очистки и обезвреживания растворов и твердых продуктов металлургической переработки, регенерации других окислителей, извлечения металлов из технологических растворов. Обобщены результаты исследований применения озона для чанового выщелачивания металлов из упорных сульфидных руд и сульфидных концентратов обогащения в растворе кислоты, а также изучения кинетики окисления с участием озона сульфидных минералов меди, железа, цинка и молибдена. Приведены и проанализированы результаты использования сочетания озона с другими окислителями — пероксидом водорода и ионами железа (III) — для извлечения металлов из сульфидного минерального сырья в растворе серной кислоты. По результатам большинства проведенных исследований можно заключить, что применение озона эффективно для извлечения металлов из минерального сырья: повышаются технологические показатели процессов (извлечение металлов в раствор, селективность извлечения металлов из комплексного сырья) и снижается продолжительность переработки.

Ключевые слова: озон, окислитель, цветные металлы, благородные металлы, минералы, сульфиды, минеральное сырье, пероксид водорода, ионы железа, кислота, окисление, растворение, выщелачивание, флотация, очистка растворов.

Крылова Л.Н. — канд. техн. наук, вед. эксперт кафедры «Обогащение и переработка полезных ископаемых и техногенного сырья» НИТУ «МИСиС» (1999), г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Email: krulov@yandex.ru.

Для цитирования: Крылова Л.Н. эффективность применения озона для извлечения металлов из минерального сырья. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 2. С. 4–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-4-15.

Efficiency of using ozone for extraction of metals from mineral raw materials

L.N. Krylova

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

Received 25.07.2021, revised 15.12.2021, accepted for publication 20.12.2021

Abstract: The paper summarizes the results of studies on the use of ozone for the extraction of non-ferrous, rare and noble metals from ores, beneficiation concentrates and technogenic raw materials identified from world scientific publications and in patent literature since the early 20th century. Ozone is a strong oxidizing agent with an oxidizing potential 1.5 times higher than the potential of chlorine in an acidic environment. Even refractory metals and minerals dissolve with ozone. Metal extraction from mineral raw materials using ozone does not contaminate processed products or generate any hazardous waste. The paper presents a significant number of studies on the use of ozone to dissolve gold and other noble metals in mineral acids showing an increase in the extraction of metals into the solution. The cyanide and thiourea leaching of gold from mineral raw materials with the replacement of oxygen with ozone was investigated. The paper provides the results of the vat and heap leaching of non-ferrous and noble metals using ozone obtained by air or oxygen irradiation with ultraviolet light, in particular with the use of photoelectrochemical treatment. These results were used as a basis for patenting new technologies. The effectiveness of ozone used in the flotation concentration of mineral raw materials, purification and detoxification of solutions and solid products of metallurgical processing, regeneration of other oxidants, metal extraction from process solutions was evaluated. The results of studies on using ozone for the vat leaching of metals from refractory sulfide ores and sulfide beneficiation concentrates in an acid solution, and the study of the ozone-assisted oxidation

kinetics of copper, iron, zinc, and molybdenum sulfide minerals are summarized. The paper provides and analyzes the results of using ozone in a combination with other oxidants – hydrogen peroxide and iron (III) ions – for metal extraction from sulfide mineral raw materials in a sulfuric acid. According to the results of most of the studies carried out, it can be concluded that the use of ozone is effective for metal extraction from mineral raw materials as it improves process performance (metal extraction into the solution, selectivity of metal extraction from complex raw materials), and reduces processing time.

Keywords: ozone, oxidizer, non-ferrous metals, noble metals, minerals, sulfides, mineral raw materials, hydrogen peroxide, iron ions, acid, oxidation, dissolution, leaching, flotation, solution cleaning.

Krylova L.N. – Cand. Sci. (Eng.), Leading expert, Department «Enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

Email: krulov@yandex.ru.

For citation: Krylova L.N. Efficiency of using ozone for extraction of metals from mineral raw materials. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 4–15 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-4-15.

Тенденциями развития металлургической промышленности России в стратегии до 2030 г. являются ресурсосбережение, повышение рентабельности и качественных характеристик продукции, снижение негативного воздействия на окружающую среду. Применение озона для интенсификации процессов извлечения металлов из минерального и техногенного сырья позволяет снизить образование вредных отходов и загрязнение продуктов переработки, так как непрореагировавший озон разлагается на безопасный кислород или может быть возвращен в процесс.

Озон — сильный окислитель, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) которого в кислой среде превосходит потенциал хлора в 1,52 раза. При разложении озона в кислой среде образуются еще более сильные окислители — атомарный кислород, озонид-ионы, гидроксильные радикалы, ОВП которых в 1,17, 1,2 и 1,35 раза больше, чем у озона. Благодаря высокому сродству к электрону (1,9–2,7 эВ) озон способен окислять большое количество неорганических веществ [1], в том числе упорных минералов. При использовании озона для извлечения металлов в раствор достигается высокая интенсивность окисления даже при небольшой температуре, в результате сокращаются продолжительность процесса и расход электроэнергии, повышается рентабельность переработки по сравнению с применением хлора.

Озон можно производить непосредственно на месте его применения, исключая затраты на транспортировку реагента. Его синтезируют из кислорода воздуха в электрическом разряде высокого напряжения (коронный, барьерный или поверхностный), а также в результате ультрафиолетового (УФ) облучения. Конструкции современных промышленных озонаторов, их марки и характери-

стики, а также предприятия, выпускающие генераторы озона, представлены в монографии [2]. На получение 1 кг озона ранее требовалось большое количество электроэнергии (14–18 кВт·ч), поэтому его использование было экономически целесообразно для извлечения дорогих металлов. Сейчас разработаны озонаторы, потребляющие 4–5 кВт·ч электроэнергии на синтез 1 кг озона и производящие озон концентрацией до 200–250 мг/л [2], что повышает рентабельность его применения для извлечения металлов.

Цель настоящей работы состояла в обобщении результатов исследований применения озона для интенсификации извлечения цветных, редких и благородных металлов из руд, концентратов обогащения и техногенного сырья, а также в оценке эффективности и целесообразности его использования.

Влияние воздействия озона на флотационное обогащение

Исследований возможности применения озона для флотационного обогащения немного, чаще используется воздействие УФ-облучения, фотоэлектрохимической обработки и наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ), при которых образуется озон.

Исследования, выполненные в 1973 г. в НИИ «Казмеханобр» (Респ. Казахстан), показали, что при использовании оборотной воды, насыщенной озоном до 1,4 мг/л, для флотационного обогащения окисленной саянской руды извлечение меди в концентрат повысилось на 1,1–1,3 % без ухудшения качества, а ее потери с хвостами снизились на 2–3 %. Небольшое изменение показателей флотации объясняется низкой концентрацией озона

в оборотной воде, так как при $t = 20\div 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воде может раствориться 400—690 мг/л озона.

В результате замены цианида при флотационном обогащении свинцово-цинковых сульфидных руд озонированием пульпы извлечение свинца может вырасти на 3,7 % при расходе озона менее 60 г/т руды [3]. Авторы объясняют депрессию сфалерита образованием в воде при озонировании практически нерастворимого гидроксида цинка, обволакивающего поверхность минерала и препятствующего закреплению на ней собирателя. Способ реализован в 1990-х годах на опытно-промышленной установке на Садонском свинцово-цинковом комбинате с производством озона 0,5 кг/ч и расходом 20—30 г/т руды.

Вследствие воздействия УФ-излучения на пульпу полиметаллических руд с реагентами в течение всего процесса флотации повышаются избирательность закрепления флотореагентов на поверхности минералов и селективность разделения полезных компонентов. При обогащении свинцово-цинковой руды в результате УФ-облучения увеличивается содержание свинца в концентрате на 1,2 % и уменьшается содержание цинка на 3,5 % с незначительным ростом извлечения свинца в концентрат. Такой результат авторы [4] объясняют разрушением озоном и соединениями «активированного кислорода», образуемых при УФ-облучении, связей металлов с другими компонентами.

Вследствие окисления поверхности минералов озоном повышаются образование флотационных комплексов с реагентами и эффективность флотационного обогащения руды, содержащей золото и сульфидные минералы. Окисление минералов происходит перед флотацией при смешивании пульпы с газовой эмульсией, в которой присутствуют озон и другие окислители [5]. Газовую эмульсию получают фотоэлектрохимическим методом, пропуская воду через анодную камеру проточного мембранного электролизера с УФ-облучением.

При воздействии наносекундных электромагнитных импульсов образуется озон, изменяются состав и свойства поверхности сульфидных минералов, в том числе валентное состояние серы, флотуемость, сорбционная активность и интенсивность растворения сульфидов [6]. Исследования показали, что пирротин окисляется с формированием оксидов, гидроксидов, сульфатов 2- и 3-валентного железа, на пентландите образуется элементная сера, что обеспечивает контрастность

электрохимических, сорбционных и флотационных свойств минералов. Установлено, что обработкой МЭМИ интенсивностью 10^3 имп. влажного пирротина в щелочной среде флотуемость минерала снижается максимально на 8,5 %, а при 10^4 имп. она повышается на 13,5 %. Полученные результаты могут использоваться для флотационного разделения пирротина и пентландита.

При УФ-облучении в течение 6—12 мин пульпы флотации биметаллических и других более сложных типов руд во время подачи реагентов показатели флотационного обогащения возрастают в 15—20 раз за счет увеличения доли вскрытых минералов по сравнению с исходной рудой [7].

Эффективность действия озона на флотационное обогащение определяется окислением поверхности минералов и образованием соединений, изменяющих флотационные свойства, и, как следствие, приводит к увеличению доли вскрытых минералов.

Применение озона для извлечения металлов из растворов

Применение озона для извлечения металлов из растворов, в частности с целью очистки технологических растворов, а также регенерации реагентов-окислителей, изучали многие исследователи.

В 1940 г. опубликованы данные по очистке сульфатных цинковых растворов от железа озонированием, в результате которого ионы Fe(II) окисляются до Fe(III) и осаждаются, после чего из раствора извлекается Zn [8]. Аналогично [9] озон использован для осаждения железа из растворов выщелачивания сульфидных цинковых концентратов в растворе серной кислоты сульфатом железа (III). После осаждения железа цинк из раствора извлекается электролизом, выделенный Fe-осадок повторно направляется на выщелачивание. При использовании озона для удаления железа из раствора выщелачивания цинка концентрация Fe(II) снижается с 7,45 до 0,51 г/л за 80 мин при pH = 3. Установлено, что окисление Fe(II) озоном контролируется химической реакцией, ключевыми параметрами которой являются скорость растворения O_3 , pH и начальная концентрация Fe. Отмечается [10], что замена оксида марганца озоном приводит к снижению затрат на очистку и повышению эффективности тока при электролизе цинка. Также в технологии получения оксида алюминия раствор кислотного выщелачивания руды можно очищать

окислением железа озоном до 3-валентной формы и последующим его осаждением [11].

Озонированием предложено [12] удалять ионы марганца из кислых сульфатных растворов автоклавного выщелачивания цинковых концентратов. Марганец в растворе окисляется озоном при температуре 30–40 °С до нерастворимого диоксида марганца и осаждается, цинк из раствора извлекается электролизом. Концентрация марганца за 45 мин барботирования озоном снижается с 5 до 0,35 г/л, осадок содержит 55 % Mn и 1,6 % Zn.

В работе [13] показано, что после 5-минутной обработки при $t = 60$ °С озоном растворов, образующихся на заключительной стадии переработки селенсодержащих шламов, извлекается 97 % Se, а с использованием воздуха — 38 %.

Барботирование озонкислородной смесью пульпы сульфидного медного концентрата в растворе H_2SO_4 позволяет повысить скорость извлечения металлов за счет регенерации окислителя сульфидов — ионов Fe(III), и сохранения высокой его концентрации. На окисление 1 г Fe(II) при $pH \sim 1,5\div 2,0$ расходуется 0,57 г озона, продолжительность окисления составляет 30–45 мин при концентрации ~ 10 г/л железа [14].

Получение диоксида марганца возможно озонированием растворов азотной или серной кислот чанового выщелачивания восстановленной марганцевой руды при $t = 70\div 80$ °С в течение 10–12 с, при этом кроме MnO_2 образуется кислота, которая возвращается в процесс. Расход озона составляет 0,5 т на получение 1 т марганца, степень поглощения озона — 85–90 % [15].

Озонированием кислого раствора выщелачивания огарка окислительного обжига ванадийсодержащих конверторных шлаков можно максимально и селективно извлечь марганец в виде Mn-концентрата и при взаимодействии кека кислотного выщелачивания с водным раствором аммиака получить осадок ванадата аммония [16]. Из раствора выщелачивания огарка, содержащего 12,5 г/л марганца и 0,5 г/л ванадия, диспергированием озон-воздушной смеси с расходом озона 1 г/(л·ч) получен Mn-концентрат, содержащий 80 % MnO_2 и 1,6 % V_2O_5 .

Установлено [17], что при замене озоном гипохлорита натрия или хлора в сложной технологии выделения галлия из оборотных алюминатных растворов извлечение особо чистого галлия увеличивается на 40 %, а расход гранулированного алюминия снижается на 20 %. Разработан метод повы-

шения извлечения галлия, который опробован на опытно-промышленной установке Павлодарского завода (Респ. Казахстан). Окупаемость технологии в промышленном масштабе, по проведенным в ГосНИИ «Казмеханобр» расчетам, составит около 1 года при довольно большом расходе озона ~ 80 кг/ч, который проблематично синтезировать даже в настоящее время.

С использованием озона можно селективно извлекать металлы из кислого раствора выщелачивания скраба положительного электрода в зависимости от величины pH раствора: марганец при $pH = 0\div 2$, кобальт при $pH = 3\div 5$, никель при $pH = 7\div 9$, с образованием оксидных осадков и осаждением примесей гидроксидов железа, меди и алюминия [18].

Растворение благородных металлов с использованием озона

Одним из основных направлений, с которого начинались исследования применения озона в металлургии, является выщелачивание золота и других благородных металлов в водных растворах минеральных кислот, а также в растворах цианида и тиокарбамида.

Для повышения извлечения металлов из руды в раствор, в том числе золота, никеля, кобальта, меди, вольфрама, еще в 1908 г. [19] предложено после обжига руд или минералов, содержащих сульфиды или арсенаты металлов, использовать хлор или хлорирующий агент, например соляную кислоту, одновременно или последовательно с озоном.

В книге В.В. Караффа-Корбутт [20], изданной в 1912 г. в Санкт-Петербурге, приведены данные, что «соляная кислота, не действующая на золотоносные горные породы, начинает при пропускании тока озона хорошо растворять золото» и что озон активно окисляет сульфидные минералы металлов в растворе.

Извлечение золота повышается при замене обжига углистой руды и концентратов на чановое выщелачивание в растворе минеральной кислоты с участием озона при $pH = 0,5\div 1,8$, $t = 10\div 30$ °С, содержании руды в пульпе 35–50 %, добавлении хлорида, например NaCl, до концентрации $\sim 5\div 20$ %. Извлечение золота за 5–9 ч озонирования составляет 92–95 % при поглощении озона 10–20 кг на 1 т руды [21].

Авторами [22] заявлено существенное увеличение извлечения драгоценных металлов (золо-

та, серебра, платины, иридия, родия, палладия, осмия и рутения) при барботировании упорного минерального сырья в кислом растворе газовой фазой «активированного кислорода», получаемой в УФ-реакторе, при ОВП = 2,4 В. Обязательным условием является использование газа следующего состава: озон — до 70 %, гидроксил-радикал — не менее 20 %, атомарный кислород, пероксид водорода, димеры и тримеры — более 5 % каждого. Утверждается, что под действием такого газа разрушаются все минералы, кроме кварцита, а металлы вскрываются и становятся доступны для выщелачивания. Заметим, что получить указанный состав газа действием УФ-облучения невозможно, так как при такой обработке концентрация озона не превышает 1 % и теоретически может достичь 10 % [23], отсюда следует, что практически этот метод не реализуем.

По результатам исследований известно, что из руд, концентратов обогащения и металлолома селективно выщелачиваются в растворе серной кислоты кобальт, никель и медь при барботировании кислородом, серебро при барботировании озонкислородным газом, а при добавлении соляной кислоты растворяются золото и палладий. За 10 ч обработки извлекается до 100 % драгоценных металлов при расходе озона ~ 400 г на 1 кг золота [24].

В работе [25] изучена кинетика растворения золота и палладия из металлических отходов в растворе соляной кислоты концентрацией ~0,1 М с непрерывной подачей озона при температуре окружающей среды. Установлено, что металлы переходят в раствор с образованием AuCl_4^- и PdCl_4^{2-} . Растворение золота незначительно при концентрации $\text{Cl}^- < 0,01$ М и палладия при $< 0,05$ М. Кинетика растворения контролируется массопереносом озона к границе раздела твердое—жидкость по зависимости 1-го порядка от концентрации растворенного озона. Скорость выщелачивания золота возрастает при повышении температуры до 40 °С и снижается при ее большем значении, что авторы [25] объясняют меньшей растворимостью озона. Расход электроэнергии на процесс составил 4—8 кВт·ч на 1 кг извлеченных в раствор золота и палладия.

Для выщелачивания золота, серебра и платины в водный раствор сильной кислоты из измельченной руды используется озон, полученный УФ-облучением кислорода, вместе с пероксидом водорода и персульфат-анионами при ОВП $\geq 2,5$,

$\text{pH}_{\text{исх}} < 0,7$, концентрациях озона в растворе 0,75—2,0 мг/л, персульфат-анионов — 0,04÷0,42 %, пероксида водорода — 0,03÷0,1 % [26].

Платина, палладий и золото из магнетитовой руды извлекаются в концентрированные хлоридные растворы с непрерывной подачей озона, магнетит при этом не разрушается. При атмосферном давлении и температуре ниже 30 °С извлечение в раствор за 3 ч выщелачивания составило $\text{Pt} \sim 90$ %, $\text{Pd} \sim 70$ %, $\text{Au} \sim 50$ % [27].

Для извлечения металлов из упорного пиритсодержащего сырья предложено [28] применить обжиг и последовательно 3 этапа хлоридного выщелачивания: сначала в соляной кислоте, затем с добавлением кислорода, и заключительное — для растворения золота и серебра в растворе хлорида щелочных или щелочно-земельных металлов концентрацией 50—200 г/л при $t = 20\div 40$ °С, $\text{pH} = 2\div 2,5$, ОВП > 850 мВ и присутствии озона и других сильных окислителей. По этой технологии извлечение золота за 2—3 ч озонирования составило 92—99 %.

Ученые из Мексики [29] разработали способ селективного извлечения металлов платиновой группы и драгоценных металлов из минералов и отходов выщелачиванием в растворе солей хлорида, например натрия, в следующих условиях: концентрация хлорида до 5 М, температура до 50 °С, барботирование озонкислородной или озонозооной газовой смесью, обеспечивающей подачу 175 мг/мин озона на 1 л раствора, продолжительность до 6 ч. Авторами отмечается экономия энергии по сравнению с другими методами.

Для повышения извлечения в раствор золота из упорных серебросодержащих руд, концентратов и вторичного сырья выщелачивание проводят с использованием озонозооной смеси, аминокислоты и тиокарбамида в растворе азотной кислоты концентрацией 0,1—0,7 М [30]. При этом озон непрерывно генерирует другие окислители минералов — нитратные формы Ag(II) и Fe(III) , поступающих в раствор из сырья при действии азотной кислоты в виде Ag(I) и Fe(II) . При растворении минералов вскрывается тонковкрапленное золото, а окисление озоном обеспечивает отсутствие на нем железистых пленок. При совместном действии тиокарбамида и аминокислоты более полно извлекается золото, ассоциированное с минералами железа, мышьяка и сурьмы. Извлечение золота более 90 % достигнуто за 0,4—2,5 ч при $t = 60\div 98$ °С, $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 1\div 1 : 10$, подаче озонозооной смеси

с концентрацией озона до 180 мг/л со скоростью 0,1—1,5 аппаратных объемов в минуту, концентрациях аминокислоты (предпочтительно глицина) — 0,05÷0,45 моль/л, тиокарбамида — 0,05÷0,45 моль/л при мольном отношении от 1 : 1 до 1 : 3.

Процесс цианирования интенсифицируется при использовании озона вместо кислорода вследствие большей его растворимости в водных растворах (0,57 г/л O_3 и 0,009 г/л O_2 при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и большей окисляющей способности. В 1908 г. сообщалось [31], что в результате небольших добавок озона в раствор цианистого калия растворение золота повышается в 1,5—2,0 раза, а серебра — в 3 раза по сравнению с использованием кислорода. В 1937 г. известным ученым Плаксиным И.Н. была показана эффективность применения озона для увеличения окислительного потенциала и интенсификации процесса автоклавного цианирования золота и серебра. Согласно исследованиям после предварительной обработки пирита озоном извлечение содержащегося в нем серебра цианированием повышается на 10—12 %, золота — на 7—11 % [32] и даже больше 25 % [33, 34], при этом расход цианида и продолжительность цианирования снижаются. По результатам исследований растворения содержащихся в угле халькопирита и пирита при окислении озоном сделаны выводы о перспективности его использования для обессеривания угля [32].

Показано [35], что извлечение золота и серебра из руд и концентратов тиокарбамидным выщелачиванием повышается при барботировании пульпы озонсодержащим газом. Определены оптимальные условия комплексообразования, при которых за 3,5 ч извлекается 97,7 % золота.

В Забайкальском госуниверситете (г. Чита) изучено применение озона для кучного выщелачивания золота и других сопутствующих металлов, разработано и запатентовано несколько технологий. Предложено использовать взаимодействие руды с растворами и водогазовыми эмульсиями, содержащими озон, или продувку штабеля руды озонсодержащим газом. Повышение сквозного извлечения золота на 15,2—28,0 % из упорных руд достигнуто при комбинированном кучно-кюветном выщелачивании с использованием фотоэлектроактивированных растворов и водогазовых эмульсий, полученных барботированием облученного УФ воздуха или кислорода в сочетании с электрохимическими воздействиями, в результате которых образуются озон и продукты его разложения

[36]. Для извлечения золота предложено орошать штабель агломерированной руды окисляющими растворами карбоната или гидрокарбоната щелочных металлов, содержащими активный кислород, в составе которого присутствуют озон и другие кислородсодержащие окислители, полученные в разработанном фотоэлектрохимическом реакторе — электролизере с облучением УФ-светом. В другом варианте извлечения золота осуществляется продувка штабеля руды, агломерированной с добавлением раствора цианида, подогретым сжатым воздухом с химически активным газом, содержащим озон [37].

Большинство исследователей отмечают высокий окислительный потенциал, создающийся в присутствии озона, необходимый для растворения золота и других благородных металлов, и высокое извлечение металлов, достигающее 92—100 %.

Использование озона для извлечения цветных металлов из сульфидов

Из-за высокой стоимости получения озона исследования его применения для извлечения цветных металлов начались позже, чем благородных, — в 1970-х годах.

Первые исследования кинетики растворения сульфидов цинка, железа, меди и свинца с участием озона в растворах серной кислоты выполнены в МИСиС (г. Москва) в 1969—1972 гг. [38]. Были определены порядок реакции растворения $CuFeS_2$, ZnS , CuS и FeS_2 по озону и параметры окисления: концентрация кислоты 30—40 г/л, $t = 20\div60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Установлено, что озон непосредственно окисляет сульфиды, и его расход на растворение 1 т сфалерита составляет 2,2 т, пирита — 3,4 т, халькопирита — 2,4 т. Для промышленного внедрения процесса такой расход слишком велик и трудно реализуем, учитывая, что теоретический расход озона составляет 0,5—0,6 т на окисление 1 т сульфида, а также большую энергоемкость синтеза озона. Учеными из Армении в 1970—1980-х годах проведена серия исследований окисления озоном сульфидов меди и железа, медных шламов и молибденита в растворе серной кислоты. Изучена кинетика окисления озоном сульфидов меди и железа и определены условия извлечения в раствор 96—98 % металлов из медного концентрата: продолжительность 3 ч, $T : Ж = 1 : 5$, $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[H_2SO_4] = 10,5\text{ \%}$ при концентрации озона 100 мг/л

[39]. По результатам исследований разработана технология переработки сульфидных медных концентратов с использованием озонородной смеси, которая была успешно внедрена в 1980-х годах на Алавердском горно-металлургическом комбинате (Армения).

Авторы [40, 41] считают, что озон — лучший окислитель для выщелачивания меди из халькопирита, который может использоваться для промышленной переработки. Установлено отсутствие элементной серы на поверхности сульфидов при окислении халькопирита с участием озона в растворе кислоты и снижение скорости выщелачивания при уменьшении температуры из-за меньшей растворимости озона.

Исследовано взаимодействие озона с молибденитом и халькозином в кислых, нейтральных и щелочных растворах [42]. Молибденит с высокой скоростью растворяется в сернокислом растворе при барботировании озонсодержащим газом и низкой температуре. Определены оптимальные условия выщелачивания: температура 45 °С, время процесса 5 ч, при которых извлечение Мо в раствор достигает 99 %, и предложена новая технология переработки молибденового концентрата.

При добавлении озона в воздух скорость растворения молибденита в щелочной среде NaOH возрастает на 2 порядка [43]. Наибольшая скорость растворения достигается при температуре 35 °С, концентрации озона в воздухе 1,5 об.%, концентрации щелочи 0,18 моль/л. Энергия активации процесса при $t = 15\div 35$ °С составляет 25 кДж/моль, порядок реакции по озону — 0,5, скорость окисления лимитируется внешней диффузией, подводом ОН-радикалов к минералу. Показано, что окисление молибденита в щелочном растворе происходит продуктами распада озона, в частности пероксидом водорода и ОН-радикалами.

За 3 ч барботирования воздухом пульпы сульфидного концентрата в растворе серной кислоты извлекается 4—5 % цинка, а при использовании озонородной смеси — 45÷50 % металла [44]. Максимальное извлечение цинка (65—75 %) достигается при $T : Ж = 10 : 7$, $t = 50\div 75$ °С, $[H_2SO_4] = 100$ г/л.

С помощью озона селективно выщелачиваются из синтетической смеси сульфидов медь и никель в зависимости от концентрации серной кислоты [44]. Установлены условия селективного растворения в соляной кислоте антимонита из комплексных руд, содержащих пирит, с участием озона [45].

Применение озона для извлечения металлов из несulfидных минералов

Разработана технология переработки шламов, полученных при электролитическом рафинировании меди, содержащих кроме 0,2—0,6 % Cu от массы анода также Au, Ag, Se и Te [46]. Селен и теллур, присутствующие в основном в виде селенидов и теллуридов меди, затрудняют извлечение благородных металлов. Барботированием озонородной смесью пульпы шламов в растворе серной кислоты при $T : Ж = 1 : 10$, $t = 20$ °С в течение 4,5 ч из 1 т шлама извлекается в раствор 0,25 т Cu, 0,05 т Se и 0,01 т Te в составе селенистой и теллуристой кислот, расход озона при этом составляет 60 кг на 1 т шлама. Из раствора последовательно осаждаются селен и теллур, сквозное их извлечение составляет 39 % и 33 % соответственно, из кек выщелачивания извлекаются золото и серебро. Разработан проект реконструкции цеха по переработке медных электролитных шламов и создана опытно-промышленная установка по переработке шламов, получаемых на Алавердском горно-металлургическом комбинате [46].

С применением озона исследовано выщелачивание селена из шлама, содержащего 46 % Se и 4,2 % Te в водном содовом растворе [13]. Установлено, что интенсивность выщелачивания селена и извлечение его в раствор возрастают при увеличении концентрации соды до 42,6 г/л и температуры до 76 °С. При этом извлечение Se достигает 52 %. При дальнейшем повышении концентрации соды и температуры показатели значительно снижаются. Процесс идет интенсивно только первые 3—4 ч и затем замедляется. Авторы считают, что полученные результаты могут служить основой для разработки технологии выщелачивания селена из шламов.

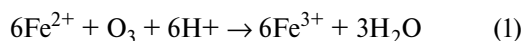
В работе [47] показана эффективность использования озонирования пульпы хромитовой руды или шлака производства феррохрома для перевода 3-валентного хрома в 6-валентный с целью обезвреживания отходов. Для выщелачивания хрома из шламов хроматного производства, содержащих до 7 % Cr, с целью утилизации токсичного Cr(IV) использовано озонирование. При барботировании озоном с концентрацией 10 мг/л пульпы шлама в воде растворение хрома за 30 мин повышается более чем в 2 раза, за 45 мин — в 3 раза и составляет 72,5 % [48]. Для достижения более высокого извлечения хрома необходимо

провести исследования в расширенном диапазоне параметров, таких как продолжительность процесса, концентрация озона и др. Расход озона и длительность процесса небольшие, и после проведения углубленных исследований можно рассматривать перспективу промышленной реализации.

Окислительные свойства озона также предложено использовать для селективного окисления минералов в водной среде и получения по отдельности сульфатов бария и стронция [49].

Применение озона в сочетании с другими окислителями

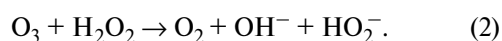
Сочетание озона с другими окислителями для извлечения металлов из сульфидных минералов и концентратов позволяет снизить расход озона, повысить скорость окисления и рентабельность переработки [50]. Целесообразно использование в качестве окислителя сульфидных минералов в растворе серной кислоты ионов Fe(III), так как железо присутствует почти во всех рудах и концентратах обогащения, при выщелачивании оно переходит в раствор, и его добавление не требуется. Ионы Fe(III) в кислой среде окисляют сульфиды металлов с переходом в Fe(II), которые окисляются озоном до Fe(III) по реакции



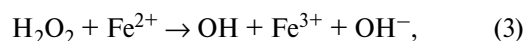
и снова взаимодействуют с минералами.

Расход озона на окисление железа значительно меньше, чем на окисление сульфидов. В присутствии в растворе ионов Fe(III) повышается средняя скорость извлечения меди из медных сульфидов с участием озона в ~1,5 раза и эффективность его использования, а также снижается длительность процесса.

При одновременном применении озона и пероксида водорода общая окислительная активность повышается, так как при их взаимодействии изменяются состав окислителей и механизм окислительного процесса — образуются OH⁻-радикалы, обладающие более высоким окислительным потенциалом в кислой среде:



Пероксид водорода с большой скоростью окисляет сульфиды металлов. При его взаимодействии с ионами железа в кислой среде образуется так называемый реактив Фентона:



содержащий более химически активные OH⁻-радикалы и ионы Fe(III), ускоряющие процесс окисления сульфидов.

Для достижения наибольшей скорости растворения сульфидов предложено применение сочетания трех окислителей — озона, пероксида водорода и ионов Fe(III) [50]. Определены параметры окисления сульфидов металлов с использованием сочетания окислителей. Оптимальная температура растворения сульфидов составляет 45—50 °С, в этих условиях ускоряется разложение озона и пероксида водорода с образованием более активных окислителей, повышается скорость химических реакций. При более высокой температуре средняя скорость извлечения металлов снижается, активизируются процессы обрыва цепи разложения озона и значительно возрастает его расход на извлечение металлов. Концентрация серной кислоты в диапазоне 40—80 г/л практически не влияет на скорость окисления сульфидов озоном и пероксидом водорода, и ее расход частично восполняется в результате окисления озоном образующейся элементной серы. Скорость растворения сульфидов возрастает при увеличении концентрации озона в озонкислородной смеси до 200 мг/л и ее расхода, в результате снижаются длительность процесса, удельный расход озона на извлечение металлов и коэффициент его использования. При увеличении концентраций железа (III) и пероксида водорода возрастает скорость растворения сульфидов и снижается расход озона на окисление. Оптимальное соотношение расходов озона и пероксида водорода на выщелачивание металлов составляет от 1 : 1 до 1 : 2. Извлечение меди в раствор из сульфидного медного концентрата при использовании сочетания озона с другими окислителями может достигать 92—97 %.

Заключение

С начала XX века проведено множество исследований по применению озона для извлечения большого спектра металлов: золота, серебра, палладия, меди, цинка, железа, никеля, кобальта, молибдена, марганца, сурьмы, ванадия, селена, теллура, хрома, галлия.

Опубликованы результаты воздействия на флотационное обогащение применения озона для извлечения металлов из растворов и регенерации

окислителей, растворения благородных металлов и сульфидных минералов цветных металлов и др.

Показано, что для флотационного обогащения требуются небольшая концентрация и расход озона, так как достаточно воздействовать только на поверхность минералов для изменения их состава и свойств — флотуемости и сорбционной активности. С целью воздействия на поверхность минералов озон можно получать ультрафиолетовым облучением, фотоэлектрохимической обработкой и нососекундными электромагнитными импульсами.

Применение озона эффективно для очистки технологических сернокислых растворов от железа и марганца, регенерации окислителя — ионов Fe(III), извлечения из растворов селена, марганца, галлия, а также селективного осаждения из растворов марганца, кобальта, никеля. Продолжительность озонирования растворов составляет менее 45 мин, а извлечение металлов из растворов достигает 97 %.

Показатели извлечения благородных металлов — серебра, золота, платины и палладия, с использованием озона сопоставимы с применением обжига и автоклавного выщелачивания. Растворение золота проводится в растворе минеральной кислоты с добавлением соляной кислоты или хлорида натрия либо с использованием пероксида водорода или персульфат-анионов. При температуре до 40 °C, pH = 0,5–1,8 за 4–16 ч извлечение металлов может достигать 92–100 %. Перспективно применение озона в процессах цианирования золота — извлечение повышается на 7–25 %, и тиокарбамидного выщелачивания — извлечение около 97 % за 3,5 ч.

Применение для извлечения золота кучным способом озона и других активных соединений кислорода, получаемых при облучении ультрафиолетом или путем фотоэлектроактивированной обработки, может быть не достаточно эффективно вследствие небольшой концентрации окислителей.

Использование озона позволяет при невысокой температуре растворять в кислоте самые упорные сульфидные минералы, такие как халькопирит и пирит, а также сфалерит, халькозин, молибденит. Определены кинетика и параметры выщелачивания металлов из сульфидных минералов для достижения извлечения 96–99 %: температура 45–50 °C, концентрация серной кислоты 30–40 г/л, концентрация озона более 100 г/м³, продолжительность процесса 3–10 ч.

Для снижения расхода озона и повышения интенсивности извлечения металлов в раствор из сульфидного минерального сырья целесообразно использовать озон в сочетании с другими окислителями — пероксидом водорода и ионами железа (III).

Таким образом, многочисленные исследования применения озона для извлечения металлов из минерального сырья, разработанные технологии и успешные опытно-промышленные испытания создали основу для их промышленного внедрения.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00641\21.

Acknowledgments. *The studies were funded by the Russian Foundation for Basic Research as part of Scientific Project № 19-05-00641\21.*

Литература/References

1. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2009.
Filippov A.P., Nesterov Yu.V. Redox processes and intensification of metal leaching. Moscow: Ruda i Metally, 2009 (In Russ.).
2. Лунин В.В., Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С. Теория и практика получения и применения озона: Монография. М.: МГУ, 2016.
Lunin V.V., Samoilovich V.G., Tkachenko S.N., Tkachenko I.S. Theory and practice of obtaining and using ozone: Monograph. Moscow: MGU, 2016 (In Russ.).
3. Чкония Т.К., Пурцеладзе Х.Г. Масленцова Т.А., Шишоашвили Э.Н., Чхайдзе И.В., Сванидзе М.И., Сванидзе Л.К., Авалиани М.А., Лежава Т.Т., Барнова Н.В. Применение озона для флотации полиметаллических сульфидных руд. *Неорганическая химия*. 2008. Т. 34. No. 2. С. 133–138.
Chkonina T.K., Putseladze H.G. Maslentsova T.A., Shishoashvili E.N., Chkhaidze I.V., Svanidze M.I., Svanidze L.K., Avaliani M.A., Lezhava T.T., Barnova N.V. Application of ozone for flotation of polymetallic sulfide ores. Russ. Inorganic Chemistry. 2008. Vol. 34. No. 2. P. 133–138.
4. Сыса А.Б., Афанасенко Е.Н., Афанасенко А.И. Способ флотационного обогащения: Пат. No. 2149689 (РФ). 2000.
Sysa A.B., Afanasenko E.N., Afanasenko A.I. Flotation beneficiation method: Pat. No. 2149689 (RF). 2000 (In Russ.).
5. Секисов А.Г., Кондратьев С.А., Татсиев А.П., Лавров А.Ю., Шкатов В.Ю., Хакулов В.А., Федоров А.С. Способ флотационного обогащения руд, содержащих суль-

- фидные минералы и золото: Пат. No. 2426598 (РФ). 2011.
- Sekisov A.G., Kondrat'ev S.A., Tapsiev A.P., Lavrov A.Yu., Shkatov V.Yu., Khakulov V.A., Fedorov A.S.* Method of flotation concentration of ores containing sulfide minerals and gold: Pat. No. 2426598 (RF). 2011 (In Russ.).
6. *Чантурия В.А., Иванова Т.А., Хабарова И.А., Рязанцева М.В.* Влияние озона при воздействии наносекундными электромагнитными импульсами на физико-химические и флотационные свойства поверхности пирротина. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2007. No. 1. С. 91—99. *Chanturia V.A., Ivanova T.A., Khabarova I.A., Ryzantseva M.V.* Influence of ozone under the influence of nanosecond electromagnetic pulses on the physicochemical and flotation properties of the pyrrhotite surface. *Phiziko-technicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2007. No. 1. P. 91—99 (In Russ.).
 7. *Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Павлова У.М.* Способ флотационного извлечения редких металлов: Пат. No. 2612162 (РФ). 2017. *Alexandrova T.N., Romashev A.O., Pavlova U.M.* Method of flotation extraction of rare metals: Pat. No. 2612162 (RF). 2017 (In Russ.).
 8. *Чижиков Д.М., Френц Г.С.* К вопросу осаждения железа при очистке сульфатных растворов цинка. В сб.: *Юб. сб. трудов 1930—1940 Моск. ин-та «Цветметзолото» им. М.И. Калинина*. Вып. 9. М.—Л.: Госметаллургиздат, 1940. С. 462—467. *Chizhikov D.M., Frenz G.S.* On the issue of iron deposition in the purification of zinc sulfate solutions. In: *Yubileinyi sbornik trudov 1930—1940 Moskovskogo Instituta «Tsvetmetzoloto»*. Iss. 9. Moscow—Leningrad: Gosmetallurgizdat, 1940. P. 462—467 (In Russ.).
 9. *Шатунов И.С.* Способ выщелачивания цинка из сырых сульфидных цинковых и свинцово-цинковых концентратов: А.с. No. 63627 (СССР). 1944. *Shatunov I.S.* Method for leaching zinc from crude sulfide zinc and lead-zinc concentrates: Author's certificate No. 63627 (USSR). 1944 (In Russ.).
 10. *Qian Kun Jing, Xing Yu Liu, Jian Kang Wen.* A novel iron oxidation process in zinc leaching solution by ozone. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 900. P. 35—38. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.900.35.
 11. *Rendall J.S.* Process for production of alumina from ore bodies containing aluminum: Pat. No. 5997828 (USA). 1999.
 12. *Bolton G.L., Sefton V.B., Zubryckiy N.* Removal of manganese ions from zinc and manganese containing solutions: Pat. No. 0013098 (EP). 1980.
 13. *Зинченко И.М., Яншина М.В., Беляев П.Г.* Исследование процесса выделения селена из селенидных растворов с помощью озона. В сб.: *Озон. Получение и применение*: Тез. докл. 2-й Всесоюзн. конф. М.: МГУ, 1991. С. 132—134. *Zinchenko I.M., Yanshina M.V., Belyaev P.G.* Study of the process of separating selenium from selenide solutions using ozone. In: *Ozone. Obtaining and application: Abstracts 2-nd All-Union. Conf.* Moscow: MGU, 1991. P. 132—134 (In Russ.).
 14. *Крылова Л.Н., Панин В.В., Воронин Д.Ю., Самосий Д.А.* Озон в гидрометаллургии. В сб.: *Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии*: Матер. 26-го Всероссийск. семинара (18 декабря 2003 г.). М.: Университет и школа, 2003. С. 58—66. *Krylova L.N., Panin V.V., Voronin D.Yu., Samosiy D.A.* Ozone in hydrometallurgy. In: *Ozone and other environmentally friendly oxidants. Science and technology: Mater. 26-th All-Russian Seminar (18 December 2003)*. Moscow: Universitet i Shkola, 2003. P. 58—66 (In Russ.).
 15. *Чкония Т.К.* Получение диоксида марганца озонированием марганецсодержащих растворов. В сб.: *Озон. Получение и применение*: Тез. докл. 2-й всесоюзн. конф. М.: МГУ, 1991. С. 136—137. *Chkonia T.K.* Obtaining manganese dioxide by ozonation of manganese-containing solutions. In: *Ozone. Obtaining and application: Abstracts 2-nd All-Union Conf.* Moscow: MGU, 1991. P. 136—142 (In Russ.).
 16. *Данилов Н.Ф., Кудряшов В.П., Седых А.М., Каменских А.А., Шашин А.К., Митянин Л.М., Зеленов В.Н., Коньшев А.А., Красавин А.П.* Способ переработки ванадийсодержащих конверторных шлаков: Пат. No. 2157420 (РФ). 2000. *Danilov N.F., Kudryashov V.P., Sedykh A.M., Kamenskikh A.A., Shashin A.K., Mityanin L.M., Zelenov V.N., Konyshev A.A., Krasavin A.P.* Method for processing vanadium-containing converter slags: Pat. No. 2157420 (RF). 2000 (In Russ.).
 17. *Давыдов И.В., Оленин А.Г., Чижиков С.Н., Насыров Н.Э.* Использование озона для очистки производственных алюминатных растворов от примесей органического происхождения. В сб.: *Озон. Получение и применение*: Тез. докл. 2-й Всесоюзн. конф. М.: МГУ, 1991. С. 95—96. *Davydov I.V., Olenin A.G., Chizhikov S.N., Nasyrov N.E.* The use of ozone for the purification of industrial aluminate solutions from organic impurities. In: *Ozone. Obtaining and application: Abstracts 2-nd All-Union Conf.* Moscow: MGU, 1991. P. 95—98 (In Russ.).
 18. *Lee H.W., Park K.S., Park S.K.* Method of recovering effective metal material from positive electrode scrub: Pat. No. 20150075253 (KR). 2015.
 19. *Rosalt H.* Improvements in or relating to the treatment

- of ores for the extraction of metals therefrom: Pat. No. 190725357 (GB). 1908.
20. *Karaffa-Korbutt V.B.* Озон и его применение в промышленности и санитарии. СПб.: Образование, 1912.
Karaffa-Korbutt V.V. Ozon and its application in industry and sanitation. St. Petersburg: Oblasovanie, 1912 (In Russ.).
 21. *Scheiner B.J., Lindstrom R.E.* Recovery of gold from ores: Pat. No. 3764650 (USA). 1973.
 22. *Van Antwerp W.P., Lincoln P.A.* Precious metal recovery using ozone: Pat. No. 4752412 (USA). 1988.
 23. *Лунин В.В., Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С.* Озон в очистке сточных вод, удалении цианидов, гидрометаллургии: Монография. М.: МАКС пресс, 2019.
Lunin V.V., Samoilovich V.G., Tkachenko S.N., Tkachenko I.S. Ozone in waste water treatment, cyanide removal, hydrometallurgy: Monograph. Moscow: MAKSS press, 2019 (In Russ.).
 24. *Vinyals O.J., Roca V.A., Cruells C.M., Juan M.E., Casado G.J.* Selective metal leaching process: Pat. No. 1281779 (EP). 2003.
 25. *Viñals J., Juan E., Ruiz M., Ferrando E., Cruells M., Roca A., Casado J.* Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. No. 2. P. 142–151.
 26. *Pavlovich P.M., Hughes C.R., Woodley B.A.* Recovery of metals from ores. Pat. No. 2017073794 (USA). 2017.
 27. *Torres R., Lapidus G.T.* Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 166. P. 185–194. DOI:10.1016/j.hydromet.2016.06.009.
 28. *Менькин Л.И., Скурида Д.А., Зазимко В.А., Григорович М.М., Сухих В.А.* Способ комплексной переработки пиритсодержащего сырья: Пат. No. 2627835 (РФ). 2017.
Menkin L.I., Skurida D.A., Zazimko V.A., Grigorovich M.M., Sukhikh V.A. Method for complex processing of pyrite-containing raw materials: Pat. No. 2627835 (RF). 2017 (In Russ.).
 29. *Gomez R.J.T., Lavine G.T.L.* Selective extraction of platinum-group metals using chlorine and ozone concentrated solutions: Pat. No. 2015009846 (MX). 2016.
 30. *Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Дьяченко А.С., Малышева В.А., Кудрина Ю.В.* Способ извлечения золота из упорных серебросодержащих сульфидных руд, концентратов и вторичного сырья: Пат. No. 2657254 (РФ) 2018.
Merkulov I.A., Tikhomirov D.V., Zhabin A.Yu., Apalkov G.A., Smirnov S.I., Dyachenko A.S., Malysheva V.A., Kudrina Yu.V. Method for extracting gold from refractory silver-containing sulfide ores, concentrates and secondary raw materials: Pat. No. 2657254 (RF) 2018 (In Russ.).
 31. *Андреев Н.И.* К вопросу о растворении золота в цианистом калии. *Известия СПб политехнического института*. 1908. Т. 9. No. 19. С. 447–483.
Andreev N.I. On the dissolution of gold in potassium cyanide. *Izvestiya St-Petersburg Polytechnitseskogo Instituta*. 1908. Vol. 9. No. 19. P. 447–483 (In Russ.).
 32. *Carrillo-Pedroza F.R., Soria-Aguilar M.J., Salinas-Rodríguez E., Martínez-Luevanos A., Pecina-Treviño T.E., Dávalos-Sánchez A.* Oxidative hydrometallurgy of sulphide minerals. *Recent Researches in Metallurgical Engineering — From Extraction to Forming*. 2012. P. 25–42. DOI: 10.5772/36107.
 33. *Salinas E., Rivera I., Carrillo R., Patiño F., Hernández J., Hernández L.E.* Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2004. Vol. 48. P. 225–356.
 34. *Elorza-Rodríguez E., Nava-Alonso F., Jara J., Lara-Valenzuela C.* Treatment of pyritic matrix gold—silver refractory ores by ozonization—cyanidation. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. No. 1. P. 56–61.
 35. *Чтян Г.С., Вартамянц С.А., Аджемьян О.А., Андреасян Д.Р., Бабалян Г.Г.* О возможности перевода золота в кислый раствор тиокарбамида под действием озона. *Арм. хим. журнал*. 1976. Т. 29. No. 3. С. 225–228.
Chityan G.S., Vartanyants S.A., Adzhemyan O.A., Andreyasyan D.R., Babayan G.G. On the possibility of transferring gold into an acidic solution of thiocarbamide under the influence of ozone. *Armjanskii Khimicheskii Journal*. 1976. Vol. 29. No. 3. P. 225–228 (In Russ.).
 36. *Шумилова Л.В.* Комбинированные методы кюветного и кучного выщелачивания упорного золото-содержащего сырья на основе направленных фотоэлектрохимических воздействий: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Чита: ЗабГУ, 2010.
Shumilova L.V. Combined methods of cuvette and heap leaching of refractory gold-bearing raw materials based on targeted photoelectrochemical effects: Abstract of Dis. ... Dr. Sci. (Eng.). Chita: ZabGU, 2010 (In Russ.).
 37. *Секисов А.Г., Мязин В.П., Лавров В.Ю., Попова Г.Ю.* Перспективы кучного выщелачивания золота из упорных руд и техногенного минерального сырья с использованием фотоэлектрохимического синтеза активных реагентных комплексов в рабочих растворах. *ГИАБ*. 2015. No. 5. С. 155–159.
Sekisov A.G., Myazin V.P., Lavrov V.Yu., Popova G.Yu. Prospects for heap leaching of gold from refractory ores and technogenic mineral raw materials using photo-

- electrochemical synthesis of active reagent complexes in working solutions. *GIAB*. 2015. No. 5. P. 155–159 (In Russ.).
38. Меркулова В.П. Исследование взаимодействия сульфидных минералов тяжелых цветных металлов с озонированными сернокислыми растворами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1969.
Merkulova V.P. Investigation of the interaction of sulfide minerals of heavy non-ferrous metals with ozonized sulfuric acid solutions: Abstract of Dis. ... Cand. Sci. (Eng.). Moscow: MISIS, 1969 (In Russ.).
 39. Егоян С.Х. Интенсификация процессов окисления меди, цинка и медьсодержащих соединений в кислой среде озоном: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1984.
Egoyan S.Kh. Intensification of oxidation processes of copper, zinc and copper-containing compounds in an acidic medium with ozone: Abstract of Dis. ... Cand. Sci. (Chem.). Yerevan: ESU, 1984 (In Russ.).
 40. Havlik T., Skrobjan M. Acid Leaching of chalcopyrite in the presence of ozone. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1990. Vol. 29. P. 133–139. DOI:10.1179/000844390795576102.
 41. Havlik T., Dvorscikova J., Ivanova Z., Kammel R. Sulphuric acid chalcopyrite leaching using ozone as oxidant. *Metall.* 1999. Vol.53. No. 1-2. P. 57–60.
 42. Акопян С.З. Исследование процессов окисления озоном сульфидов молибдена, вольфрама, рения, меди в водной среде: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1979.
Akopyan S.Z. Investigation of the processes of ozone oxidation of molybdenum, tungsten, rhenium, copper sulfides in an aqueous medium: Abstract of Dis. ... Cand. Sci. (Chem.). Yerevan: ESU, 1979 (In Russ.).
 43. Медведев А.С., Сократова Н.Б., Литман И.В., Зеликман А.Н. Кинетика окислительного выщелачивания молибденита в щелочной среде с использованием озона. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 1985. No. 5. С. 50–56.
Medvedev A.C., Sokratova N.B., Litman I.V., Zelikman A.N. Kinetics of oxidative leaching of molybdenite in an alkaline medium using ozone. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 1985. No. 5. P. 50–56 (In Russ.).
 44. Смирнов И.И. Селективное выщелачивание меди и никеля из смеси сульфидов в присутствии озона. В сб.: *Озон. Получение и применение*: Тез. докл. 2-й Всесоюзн. конф. М.: МГУ, 1991. С. 133–134.
Smirnov I.I. Selective leaching of copper and nickel from sulfides in the presence of ozone. In: *Ozone. Obtaining and application*: Abstracts 2-nd All-Union Conf. Moscow: MGU, 1991. P. 133–134 (In Russ.).
 45. Tian Q.H., Wang H., Xin Y.T., Li D. Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in hydrochloric acid solution. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 159. P. 126–131. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.11.011.
 46. Бабаян Г.Г. Обезмеживание электролитных шлаков меднохимического производства с помощью озона. В сб.: *Матер. 2-й Межвуз. конф. по озону*. М.: МГУ, 1977. С. 153–156.
Babayan G.G. Deconditioning of electrolyte slags from copper chemical production using ozone. In: *Mater. 2-nd Mezhvuzovskoi. Conf. po Ozonu*. Moscow: MGU, 1977. P. 153–156 (In Russ.).
 47. Merwe W., Beukes J. Cr(VI) formation during ozonation of Cr-containing materials in aqueous suspension — implications for water treatment. (Ed. Water S.A.). 2012. Vol. 38. No. 4. P. 505–510.
 48. Колесова О.В., Островский С.В., Басов В.Н., Ципнер А.А. Поисковые исследования по извлечению хрома из шламов хроматного производства. *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. 2014. No. 4. С. 76–90.
Kolesova O.V., Ostrovsky S.V., Basov V.N., Tsipper A.A. Exploratory research on the extraction of chromium from sludge chromate production. *Vestnik PNIPU Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*. 2014. No. 4. P. 76–90 (In Russ.).
 49. Fonrobert E. *Das Ozone*. Stuttgart: Verlag von Ferdinand Enke, 1916.
 50. Крылова Л.Н., Рябцев Д.А. Способ переработки минерального сырья, содержащего сульфиды металлов: Пат. No. 2739492 (РФ). 2020.
Krylova L.N., Ryabtsev D.A. Method for processing mineral raw materials containing metal sulfides: Pat. No. 2739492 (RF). 2020 (In Russ.).

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСЕЙ РАСТВОРОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

© 2022 г. Л.В. Дьякова¹, А.Г. Касиков^{1,2}, М.В. Железнова²

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты, Россия

² Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета (МГТУ),
г. Апатиты, Россия

Статья поступила в редакцию 27.05.21 г., доработана 14.01.22 г., подписана в печать 18.01.22 г.

Аннотация: Проведены исследования экстракционного извлечения примесей Ca(II), Mg(II) и B(III) из растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК». В качестве экстрагентов использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК), ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (Суапех 272), триалкиламин (ТАА), трибутилфосфат (ТБФ), алифатические спирты: октанол-1, 2-этилгексанол и побочный продукт его производства – тяжелый продукт ректификации 2-этилгексанола (ТПРД). Для оценки влияния условий извлечения примесей из растворов проведены лабораторные исследования влияния кислотности водной фазы, концентрации экстрагентов, состава органических смесей на их экстракционную способность. По результатам работы определены оптимальные концентрации индивидуальных экстрагентов Д2ЭГФК и Суапех 272 (по 20 об.%) в растворителе Escaid 100 и состав смеси 15 об.% Д2ЭГФК + 5 об.% Суапех 272 при извлечении Ca(II) и Mg(II). Индивидуальная Д2ЭГФК преимущественно экстрагирует кальций (II): извлечение 62 % Ca(II) и 15 % Mg(II), а Суапех 272 – магний (II): извлечение 59 % Mg(II) и 20 % Ca(II). Показано, что экстракционная смесь обладает более высокими показателями, чем индивидуальные экстрагенты, для извлечения Ca(II) и Mg(II) из никелевых растворов в области значений pH = 3,0–3,5, при которых соэкстракция Ni(II) незначительна. С ростом величины pH извлечение Ca(II) снижается вследствие возрастающей экстракции никеля и вытеснения им кальция из органической фазы. Установлено, что высокую экстракционную способность по отношению к B(III) проявляют смесь 40 % ТАА + 60 % 2-октанон и ТПРД: степень извлечения бора составляет 60,7 и 74,5 % соответственно. Представлены результаты экстракционной очистки никелевого электролита АО «Кольская ГМК» экстракционной смесью в Ni-форме для исключения корректировки pH на каждой ступени процесса. По результатам выполненных исследований рекомендована технологическая схема получения чистых растворов NiSO₄ с остаточным суммарным содержанием B(III), Ca(II), Mg(II) и Cl[–] ≤ 0,010 г/дм³.

Ключевые слова: сульфатно-хлоридный раствор, сульфат никеля, примеси, католит, экстракция, фосфорорганические кислоты, третичный амин, алифатические спирты.

Дьякова Л.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а). E-mail: l.dyakova@ksc.ru.

Касиков А.Г. – канд. хим. наук, зав. лабораторией разработки и внедрения процессов химической технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН, доцент кафедры химии и строительного материаловедения Апатитского филиала МГТУ (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а). E-mail: a.kasikov@ksc.ru.

Железнова М.В. – магистрант Апатитского филиала МГТУ. E-mail: mari.jeleznova@mail.ru.

Для цитирования: Дьякова Л.В., Касиков А.Г., Железнова М.В. Применение жидкостной экстракции для очистки от примесей растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК». *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 2. С. 16–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-16-24.

Using liquid extraction to clean JSC «Kola MMC» nickel production solutions from impurities

L.V. Dyakova¹, A.G. Kasikov^{1,2}, M.V. Jeleznova²

¹ I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Scientific Center of RAS (IST KSC RAS), Apatity, Russia

² Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

Received 27.05.2021, revised 14.01.2022, accepted for publication 18.01.2022

Abstract: Studies of the extractive recovery of Ca(II), Mg(II) and B(III) impurities from nickel production solutions at JSC «Kola Mining and Smelting Company» were conducted. As extraction agents, we used di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA), di-(2,4,4-trime-

thylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272), trialkylamine (TAA), tributyl phosphate (TBP), aliphatic alcohols: octanol-1, 2-ethylhexanol and a by-product of its production – heavy product of 2-ethylhexanol distillation (TPRD). In order to assess the effect of conditions used to extract impurities from solutions, laboratory studies on the effect of aqueous phase acidity, extraction agent concentration, composition of organic impurities on their extractability were conducted. According to the research results, it was found that the optimal concentration of individual extraction agents is 20 vol.% each in the Escaid 100 solvent, and the mixture composition is 15 vol.% D2EHPA + 5 vol.% Cyanex 272 at Ca(II) and Mg(II) extraction. Individual D2EHPA predominantly extracts calcium (II): extraction of 62 % Ca(II) and 15 % Mg(II). When using Cyanex 272, the extraction of magnesium (II) predominates: extraction of 59 % Mg(II) and 20 % Ca(II). It was found that the extraction mixture has higher performance than individual extraction agents for Ca(II) and Mg(II) extraction from nickel solutions in the pH range of 3.0–3.5, at which Ni(II) coextraction is negligible. With increasing pH values, Ca(II) extraction decreases due to the increasing extraction of nickel and the displacement of calcium by it from the organic phase. It was established that a mixture of 40 % TAA + 60 % 2-octanone and heavy product of 2-ethylhexanol distillation exhibits high extraction ability with respect to B(III): the degree of boron extraction is 60.7 and 74.5 %, respectively. The paper provides the results of the extraction purification of the nickel electrolyte from JSC «Kola Mining and Smelting Company» with an extraction mixture in the Ni-form to exclude pH adjustment at each stage of the process. Based on the results of the studies conducted, a flowchart is recommended for obtaining pure NiSO₄ solutions with a residual total B(III), Ca(II), Mg(II) and Cl[–] content of ≤0.010 g/dm³.

Keywords: sulfate-chloride solution, nickel sulfate, impurities, catholyte, extraction, organophosphorus acids, tertiary amine, aliphatic alcohols.

Dyakova L.V. — Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Scientific Center of RAS (IST KSC RAS) (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Akademgorodok, 26a). E-mail: l.dyakova@ksc.ru.

Kasikov A.G. — Cand. Sci. (Chem.), Head of the laboratory «Development and implementation of chemical technology processes» of IST KSC RAS, Associate professor of the Department of chemistry and building materials science, Apatity Branch of the Murmansk State Technical University (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, Akademgorodok, 26a). E-mail: a.kasikov@ksc.ru.

Jelesnova M.V. — Master's student, Apatity Branch of MSTU. E-mail: mari.jelesnova@mail.ru.

For citation: Dyakova L.V., Kasikov A.G., Jelesnova M.V. Using liquid extraction to clean JSC «Kola MMC» nickel production solutions from impurities. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 16–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-16-24.

Введение

В современной металлургии цветных металлов наблюдается повышение производства и потребления индивидуальных элементов и их соединений высокой чистоты. В последнее время особенно возрос спрос на никель и его сульфат, вызванный расширением мирового производства аккумуляторов для электромобилей [1]. В разработанных более эффективных Ni–Co-аккумуляторах с пониженным содержанием кобальта никель помогает повысить мощность устройства и при этом стоит в 6 раз дешевле кобальта. По прогнозам Benchmark Mineral Intelligence, спрос на никель в период с 2018 по 2025 г. вырастет с 75 000 до 400 000 т.

Для получения сульфата никеля NiSO₄·7H₂O марки НС-1, широко применяемого в производстве аккумуляторов, катализаторов и др., в котором массовая доля примесей кальция и магния не должна превышать 0,1 и 0,02 % соответственно, существуют несколько способов, одним из которых является электрохимическое растворение чистого металла. Но его использование для производства солей никеля заведомо приводит к их удорожанию, и поэтому целесообразно их получать из никелевых растворов, минуя стадию осаждения

металлического никеля. Однако растворы содержат примесные элементы Ca(II), Mg(II), B(III), Na и Cl[–], которые необходимо отделять от никеля.

Одним из вариантов получения соли Ni является селективная экстракция самого никеля, при которой осуществляется его отделение от натрия — трудноудаляемой примеси растворов никелевого производства [2–7].

Сульфат никеля можно получить не только по одному из перечисленных выше способов, обеспечивающих отделение Ni(II) от натрия, хлорид-ионов и других примесей, но и при осаждении карбоната никеля и его последующем растворении в серной кислоте [8].

Источником дополнительного производства NiSO₄ могут стать растворы никелевого производства, очищенные не только от Na и Cl[–], но и от Mg(II), Ca(II), а также B(III), который является технологической добавкой, необходимой для обеспечения стабильного режима электролитического рафинирования чернового никеля. Например, в Ni-катодите содержится борная кислота, которая в процессе электролиза способствует образованию ровных катодных осадков никеля. При получении

NiCO_3 , используемого при железо- и кобальто-очистке, бор (III) преимущественно остается в растворе, часть которого поступает в стоки АО «Комбинат Североникель». Извлечение из сточных вод бора, относящегося ко 2-му классу опасности, необходимо обеспечивать до требуемых норм ПДК $< 0,5 \text{ мг/дм}^3$ [9]. Этот элемент также может загрязнять сульфат никеля, что диктует необходимость очистки растворов от В(III).

Катионы Ca(II) и Mg(II) , а также хлорид-ионы, отрицательно влияющие на качество сульфата никеля, также необходимо удалять с целью обеспечения стабильного состава технологических растворов для гарантированного получения кондиционных солей никеля [10, 11].

Тенденции развития современных технологий получения чистых металлов и их соединений свидетельствуют о том, что самыми распространенными способами очистки никелевых растворов от примесей являются сорбционные и экстракционные методы [12–16]. Практика показывает, что преимуществами обладает экстракционная технология, которая обеспечивает высокую чистоту получаемых металлов, не требует сложного оборудования (практически весь процесс экстракции—реэкстракции может выполняться в одних и тех же аппаратах) и достаточно легко автоматизируема.

На основании анализа литературных данных известно, что для экстракции борной кислоты наиболее успешно применяют трибутилфосфат (ТБФ) [17], одноатомные алифатические [18–20] и двухатомные спирты [21], триалкиламины (ТАА) [22].

На ряде зарубежных предприятий для очистки растворов от примесных металлов используют фосфорорганические кислоты (ФОК), например Д2ЭГФК и Cyanex 272, которые экстрагируют металлы в следующей последовательности [23]:

Д2ЭГФК: $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Ni}$,

Cyanex 272: $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Co} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Ni}$.

ФОК позволяют селективно извлекать металлы из растворов сложного солевого состава и получать высокочистые растворы солей металлов при незначительных потерях экстрагента. Применение разбавителей, например Escaid 100, содержащего 18 % ароматических соединений, или Solvesso 150, способствует снижению степени димеризации органической кислоты, а следовательно, может увеличивать ее экстракционную способность.

В настоящей работе проведено исследование эффективности экстракционного извлечения примесей Ca(II) , Mg(II) и V(III) из растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК».

Материалы и методы исследований

В качестве экстрагентов применялись: ди-2-этилгексилфосфорная кислота (г. Волгоград); ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота («Cytec», Канада); триалкиламин, содержащий не менее 87 % третичных аминов («Hallochem», Китай); трибутилфосфат; алифатические спирты (октанол-1, 2-этилгексанол квалификации Ч (ЗАО «Вектон», Россия); 1,2-декандиол («Sigma-Aldrich», Германия)); тяжелый продукт ректификации два-этилгексанола (ТПРД), содержащий 50 % 2-этилгексанола, ди-2-этилгексиловый эфир и 2,4-диэтил-1,3-октандиол (ООО «Газпром нефтехим Салават», Россия). Фосфорорганические кислоты переводили в солевую форму обработкой раствором сульфата никеля в присутствии гидроксида натрия (ХЧ). Для приготовления экстрагентов различной концентрации применяли растворитель Escaid 100, ароматический растворитель Solvesso 150 и 2-октанон (ХЧ). В качестве модификатора применен 2-ундеканон чистотой $\geq 98 \%$ («Treatt», Англия).

В работе использовали модельные никелевые растворы с примесями Ca(II) и Mg(II) , которые готовили растворением солей CaCl_2 и MgCl_2 квалификации ХЧ в дистиллированной воде, и технологические никелевые растворы Кольской ГМК двух составов, г/дм³:

1) 94,2 Ni(II) , 0,04 Mg(II) , $0,12 \cdot 10^{-3} \text{ Ca(II)}$, 0,2 Co(II) , 1,4 Cu(II) , 0,2 Fe(III) , 46,5 Cl^- , 81,5 SO_4^{2-} ;

2) катодит: 78,6 Ni(II) , 0,475 V(III) .

Эксперименты по экстракции и реэкстракции осуществляли в градуированных пробирках с шлифованными пробками при температуре $20,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин, что было достаточно для установления равновесия. Опыты по осаждению карбоната никеля (NiCO_3) проводили в термостойких стаканах. Содержание металлов в водных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Analyst 400 (США), в органической фазе — по разности между их содержанием в исходном растворе и рафинатах, а также на основании анализа растворов после глубокой реэкстракции органической фазы. Ана-

лиз содержания бора проводили атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE 9000 («Shimadzu», Япония), хлорид-ионы анализировали потенциометрическим титрованием нитратом серебра. Значение pH контролировали прибором И-160-МИ (ООО «Измерительная техника», г. Москва). Состав ТПРД оценивали с помощью хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 («Shimadzu») с программным обеспечением для обработки результатов и базами данных NIST 27.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Лабораторные эксперименты по удалению натрия и хлорид-ионов из раствора сульфата никеля показали, что при неполном осаждении NiCO_3 , его растворении в серной кислоте, последующем упаривании раствора и репульсации осадка достигается эффективная очистка NiSO_4 от этих примесей. В частности, был получен сульфат никеля, содержащий 0,002 % Na и <0,001 % Cl^- , соответствующий, согласно ГОСТ 4465-2016, соли никеля квалификации ХЧ. В случае превышения требуемого количества натрия (>0,002 %) сульфат никеля может применяться для получения натрий-ионных электродных материалов, внедрение которых осваивается в последнее время, так как их производство предпочтительнее при создании крупных стационарных установок с высоким энергопотреблением [24].

Для экстракции бора в лабораторных исследованиях использовали различные экстрагенты и их смеси. Наиболее значимые результаты одноступенчатой экстракции В(III) приведены на рис. 1, из которого следует, что высокую экстракционную способность по отношению к бору проявляют смесь 40 % ТАА + 60 % 2-октанон и ТПРД, содержащий 2-этилгексанол, ди-2-этилгексиловый эфир и 2,4-диэтил-1,3-октандиол [25, 26]. При использовании этих экстрагентов после 2 ступеней экстракции при соотношении водной и органической фаз $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ содержание В(III) в растворе составляло $\leq 0,01 \text{ г/дм}^3$.

Таким образом, проведение экстракционной очистки растворов от В(III) позволит предотвратить его попадание в сточные воды.

Для снижения содержания Ca(II) в растворе NiSO_4 проведены исследования по его экстракции из никелевых растворов ди-2-этилгексилфосфор-

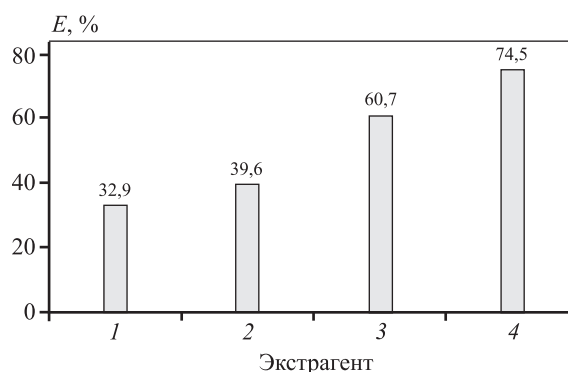


Рис. 1. Экстракция В(III) из раствора никелевого производства различными экстрагентами

1 – 100 %-ный 2-этилгексанол, 2 – 100 %-ный 1-октанол, 3 – смесь 40 % ТАА + 60 % 2-октанон, 4 – 100 %-ный ТПРД

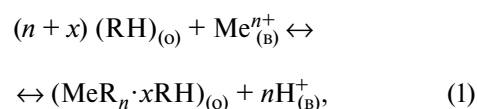
Fig. 1. B(III) extraction from nickel production solution with various extraction agents

1 – 100 % 2-ethylhexanol, 2 – 100 % 1-octanol, 3 – 40 % TAA + 60 % 2-octanone mixture, 4 – 100 % TPRD

ной кислотой, ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновой кислотой и их смесями, при использовании которых появляются новые возможности, например повышение эффективности извлечения и разделения металлов [27, 28].

Попутно изучали поведение Mg(II) , который присутствует в никелевых растворах и не соосаждается с Fe и Co при их очистке от этих элементов.

Особенностью катионообменной экстракции является значительное влияние величины pH водной фазы на коэффициент распределения металла [29–31]. Равновесие при экстракции металлов органическими кислотами (RH) описывается реакцией



где M^{n+} — катион n -валентного металла; нижние индексы «o» и «B» указывают на органическую и водную фазы соответственно.

Применение органических кислот в H^+ -форме приводит к подкислению водной фазы за счет перехода протонов в водный раствор, что существенно смещает в ней равновесие по ионам водорода и значительно снижает извлечение металлов, причем большинство из них экстрагируются в довольно узких областях pH. Для эффективной экстракции металлов из сернокислых сред надо поддерживать необходимое значение pH раствора,

добавляя, например, гидроксид натрия или аммония [32].

Экстракцию Ca(II) и Mg(II) осуществляли при однократном контактировании модельных растворов с индивидуальными экстрагентами — Д2ЭГФК и Cyanex-272, которые применялись в виде 20 %-ных растворов в растворителе Escaid 100. Оптимальная концентрация экстрагентов была установлена в предварительных лабораторных исследованиях с учетом их экстракционной способности и вязкости. В экспериментах выявлено, что изменение концентрации экстрагента от 20 до 30 об.% приводит к незначительному росту степени извлечения металлов и увеличению времени расслаивания фаз, что может быть обусловлено повышением вязкости органического раствора.

В работе использовали смеси следующих составов, об. %:

I — 15 Д2ЭГФК + 5 Cyanex-272,

II — 5 Д2ЭГФК + 15 Cyanex-272.

Характер зависимостей, представленных на рис. 2, показывает, что максимум экстракции Ca(II) заметен при pH = 3,0, причем для смеси *I* наблюдается синергетный эффект. Для исследованных рабочих условий разделение Ca/Ni достигало максимума: извлечение Ca(II) превышало 90 %, а Ni(II) было менее 0,25 %. Однако с ростом значений pH извлечение Ca(II) падает вследствие возрастающей экстракции Ni(II) и вытеснения им Ca(II) из органической фазы.

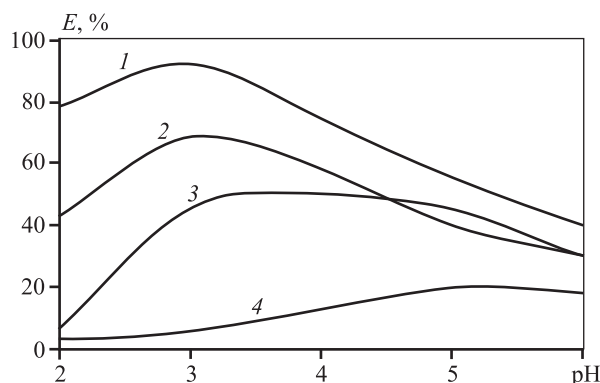


Рис. 2. Влияние pH на извлечение Ca(II) из раствора состава, г/дм³: Ni (II) — 94,0, Mg(II) — 0,325, Ca(II) — 0,145

Экстрагент, об. %: *I* — 15 Д2ЭГФК + 5 Cyanex 272; *2* — 20 Д2ЭГФК; *3* — 5 Д2ЭГФК + 15 Cyanex 272; *4* — 20 Cyanex 272

Fig. 2. Effect of pH on Ca(II) extraction from solution, g/dm³: Ni (II) — 94.0, Mg (II) — 0.325, Ca (II) — 0.145

Extraction agent, vol. %: *I* — 15 D2EHPA + 5 Cyanex 272; *2* — 20 D2EHPA; *3* — 5 D2EHPA + 15 Cyanex 272; *4* — 20 Cyanex 272

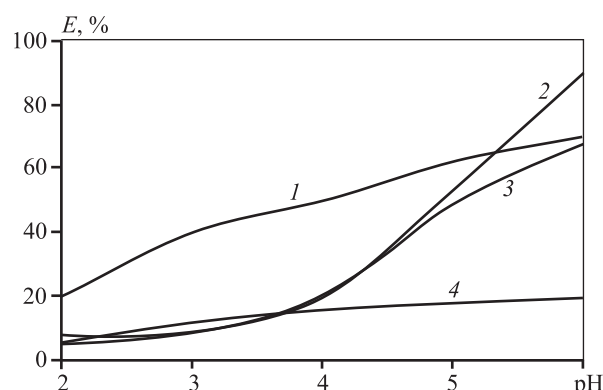


Рис. 3. Влияние pH на извлечение Mg(II) из раствора состава, г/дм³: Ni(II) — 94,0, Mg(II) — 0,325, Ca(II) — 0,145

Экстрагент, об. %: *I* — 15 Д2ЭГФК + 5 Cyanex 272; *2* — 20 Cyanex 272; *3* — 5 Д2ЭГФК + 15 Cyanex 272; *4* — 20 Д2ЭГФК

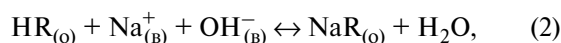
Fig. 3. Effect of pH on Mg(II) extraction from solution, g/dm³: Ni(II) — 94.0, Mg(II) — 0.325, Ca(II) — 0.145

Extraction agent, vol. %: *I* — 15 D2EHPA + 5 Cyanex 272; *2* — 20 Cyanex 272; *3* — 5 D2EHPA + 15 Cyanex 272; *4* — 20 D2EHPA

При экстракции Mg(II) также наблюдается синергетный эффект — эффективность процесса при использовании смеси *I* значительно выше, чем Д2ЭГФК и Cyanex 272 по отдельности до pH = 5 (рис. 3). Но при этом экстракция Mg(II) индивидуальным Cyanex 272 значительно возросла в области высоких значений pH ≥ 5.

Из совокупности полученных данных следует, что смесь *I* обладает более высокими экстракционными показателями для извлечения Ca(II) и Mg(II) из никелевых растворов в области значений pH = 3,0–3,5, при которых соэкстракция Ni(II) минимальна.

Для исключения корректировки величины pH на каждой ступени экстракции, вводя, например, гидроксид натрия или аммония, целесообразно использовать экстрагент в солевой форме. Соли ФОК могут быть получены при обработке органической кислоты раствором соответствующей минеральной соли при одновременном введении водного раствора гидроксида натрия в количестве, обеспечивающем протекание следующих реакций:



Применение солей ФОК в качестве экстрагента исключает подкисление водной фазы по реак-

ции (1) за счет перехода протонов в водный раствор.

Извлечение катионов кальция и магния из технологического раствора проводилось смесью *I* в Ni-форме (см. таблицу). Для полного извлечения Ca(II) достаточно 2 ступеней экстракции, а глубо-

кая очистка от Mg(II) достигается на 3-й ступени процесса. Из экстракта Ca(II) и Mg(II) реэкстрагируются минеральной кислотой (2М растворы H_2SO_4 или HCl):

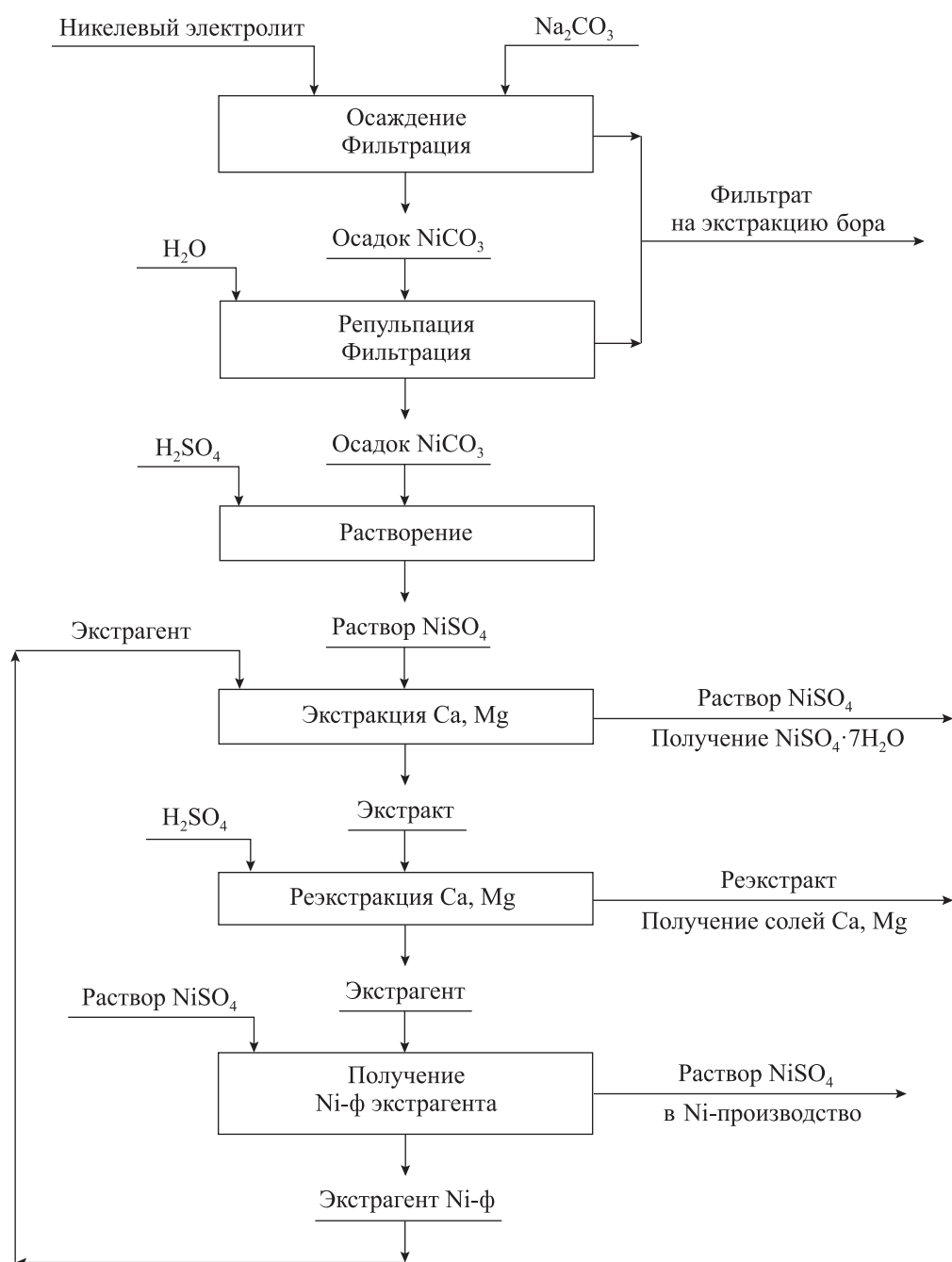


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения чистого раствора сульфата никеля из никелевого электролита АО «Кольская ГМК»

Fig. 4. Process flow diagram for obtaining pure nickel sulfate solution from JSC «Kola Mining and Smelting Company» nickel electrolyte

Экстракция примесей металлов из технологического раствора*

Extraction of metal impurities from process solution*

Состав экстрагента, об. %	Степень	Содержание в рафинате, г/дм ³	
		Ca(II)	Mg(II)
15 Д2ЭГФК + + 5 Суанех 272	1	0,024	0,026
	2	≤0,010	0,015
	3	≤0,010	≤0,001
* Состав, г/дм ³ : Ni (II) – 94,2; Mg(II) – 0,04; Ca(II) – 0,12.			

Следовательно, применение жидкостной экстракции позволяет провести глубокую очистку никелевых растворов от примесей В(III), Ca(II) и Mg(II).

На основании полученных данных рекомендована принципиальная технологическая схема получения чистого раствора сульфата никеля из никелевого электролита АО «Кольская ГМК» (рис. 4).

Заключение

С целью снижения затрат на производство NiSO₄ исследована очистка от примесей Ca(II), Mg(II), В(III) технологических растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК» индивидуальными экстрагентами и их смесями.

Исследования экстракции Ca(II) и Mg(II) показали, что для смеси I (состава, об. %: 15 Д2ЭГФК + + 5 Суанех-272) наблюдается синергетный эффект. При pH = 3 происходит максимальное извлечение кальция — более 90 %, но с ростом значений pH оно падает ввиду возрастающей соэкстракции никеля. Извлечение Mg(II) наиболее полно при pH = 5.

Установлено, что для извлечения В(III) эффективным экстрагентом является ТПРД — побочный продукт производства 2-этилгексанола, при использовании которого остаточная концентрация бора в растворе составляет <0,01 г/дм³.

В результате проведенных экспериментов получены растворы NiSO₄ с остаточным содержанием ≤0,01 г/дм³ примесей В(III), Ca(II) и Mg(II), пригодные для кристаллизации сульфата никеля квалификации ХЧ.

Литература/References

1. Корнеев С.И. Никель и электромобиль — совместные проекты. *Цветные металлы*. 2018. No. 7. С. 19—26. Korneev S.I. Nickel and electric vehicle joint projects. *Tsvetnyye metally*. 2018. No. 7. P. 19—26 (In Russ.).
2. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение М.: Наука, 1984. Gindin L.M. Extraction processes and their application Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
3. Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Хомченко О.А. Экстракционная технология получения чистого сульфата никеля из растворов никелевого производства Кольской ГМК. *Химическая технология*. 2021. Т. 22. No. 1. С. 30—35. Kasikov A.G., Dyakova L.V., Khomchenko O.A. Extraction technology for obtaining pure nickel sulfate from solutions of the nickel production of the Kola MMC. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2021. Vol. 22. No. 1. P. 30—35 (In Russ.).
4. Pashkov G.L., Grigorieva N.A., Pavlenko N.I., Fleitlikh I.Y., Nikiforova L.K., Pleshkov M.A. Nickel (II) extraction from sulphate media with bis (2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid dissolved in nonane. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2008. Vol. 26. No. 6. P. 749—763. DOI: 10.1080/07366290802495192.
5. Huang T.C., Tsai T.H. Extraction of nickel from sulfate solutions by (2-ethylhexyl) phosphoric acid dissolved in kerosene. *Industr. Eng. Chem. Res.* 1989. Vol. 28. P. 1557—1561. DOI: 10.1021/ie00094a022.
6. Buch A., Stambouli M., Pareau D., Durand G. Solvent extraction of nickel (II) by mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2002. Vol. 20. No. 1. P. 49—66. DOI: 10.1081/SEI-100108824U.
7. Chauhan S., Patel T. A review on solvent extraction of nickel. *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*. 2014. Vol. 3(9). P. 1321—1326.
8. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Ленинград: Химия, 1980. С. 181—183. Vasserman I.M. Chemical precipitation from solutions. Leningrad: Khimiya, 1980. P. 181—183 (In Russ.).
9. Гончарук В.В., Бабак Ю.В., Мельник Л.А., Трачевский В.В. Удаление соединений бора в процессе баромембранного опреснения. *Химия и технология воды*. 2011. Т. 33. No. 5. С. 518—529. Goncharuk V.V., Babak U.V., Mel'nik L.A., Trachevskiy V.V. Removal of boron compounds in the process of baromembrane desalination. *Khimiya i tekhnologiya vody*. 2011. Vol. 33. No. 5. P. 518—529 (In Russ.).
10. Santos L.H., Carvalho P.L.G., Rodrigues G.D., Mansur M.B.

- Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS). *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 259—263. DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-1-30-35.
11. Dutrizac J.E., Kuiper A. The solubility of calcium sulphate in simulated nickel sulphate-chloride processing solutions. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 82. P. 13—31. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.12.013.
 12. Souza M., Mansur M. Competing solvent extraction of calcium and/or nickel with Cyanex 272 and/or D2EHPA. *Brazil. J. Chem. Eng.* 2019. Vol. 36. P. 41—45. DOI: 10.1590/0104-6632.20190361s20170527.
 13. Gharabaghi M. Separation of nickel and zinc ions in a synthetic acidic solution by solvent extraction using D2EHPA and Cyanex 272. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2013. Vol. 1. No. 49. P. 233—242. DOI: 10.5277/ppmp130121.
 14. Adamczuk A. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 274. P. 200—212. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.088.
 15. Sarri S., Misaelides P., Zamboulis D., Warchol J. Boron removal from aqueous solutions by a polyethylenimine—epichlorohydrin resin. *Environ. Chem.* 2018. Vol. 83. No. 2. DOI: 10.2298/JSC170704114S.
 16. Уманский А.Б., Ключников А.М. Извлечение никеля из гидратных пульп на аминокарбоксильных катионитах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2013. Т. 1. С. 32—35. DOI: 10.17073/0021-3438-2013-1-32-35. Umansky A.B., Klyushnikov A.M. Nickel extraction from hydroxide pulps over amino carboxylic cationites. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 2013. Vol. 1. P. 32—35 (In Russ.).
 17. Хорошилов В.В., Иванов П.И. Исследование процесса экстракции борной кислоты трибутилфосфатом. *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. XXIX. No. 6. С. 59—61. Khoroshilov V.V., Ivanov P.I. Study of the process of extraction of boric acid with tributyl phosphate. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2015. Vol. XXIX. No. 6. P. 59—61 (In Russ.).
 18. Виноградов Е.Е., Кулиев А.А., Лепешков И.Н., Лыжина Л.Д. Экстракция борной кислоты смесью алифатических спиртов C₇—C₉ из хлормagneзиевых водных растворов. *Журн. неорган. химии*. 1978. Т. 23. No. 10. С. 2774—2778. Vinogradov E.E., Kuliev A.A., Lepeshkov I.N., Lyzhina L.D. Extraction of boric acid with a mixture of aliphatic alcohols C₇—C₉ from chlorine-magnesium aqueous solutions. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1978. Vol. 23. No. 10. P. 2774—2778 (In Russ.).
 19. Zhang R., Xie Y., Song J., Xing L., Kong D. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 160. P. 129—136. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.01.001.
 20. Rhamdani A.R., Lalasari L.H., Firdiyono F., Fatrozi S. Boron extraction from bittern using 1-octanol. *AIP Conf. Proc.* 2020. Art. 040006. DOI: 10.1063/5.0001727.
 21. Tural B., Tural S., Hosgöören H. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol as a potential boron extractant. *Turk. J. Chemistry*. 2007. Vol. 31. P. 163—170.
 22. Иванов П.И., Курбатова М.В. Строение органического комплекса «борная кислота — карбоновая кислота — триоктиламин» в экстракционной системе разделения изотопов бора. *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. XXXI. No. 10. С. 89—91. Ivanov P.I., Kurbatova M.V. The structure of the organic complex «boric acid — carboxylic acid — trioctylamine» in the extraction system for the separation of boron isotopes. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2017. Vol. XXXI. No. 10. P. 89—91 (In Russ.).
 23. Flett D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants. *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 609. P. 2426—2438. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037.
 24. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам. *Электрохимическая энергетика*. 2016. Т. 16. No. 3. С. 122—150. Kulova T.L., Skundin A.M. From lithium-ion to sodium-ion batteries. *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2016. Vol. 16. No. 3. P. 122—150 (In Russ.).
 25. Лакеев С.Н., Давыдова О.В., Гимранова Г.Г., Федорова А.А. Изучение состава и возможных путей использования кубового остатка ректификации 2-этилгексанола. *Нефтегазовое дело*. 2012. Т. 10. No. 1. P. 165—168. Lakeev S.N., Davydova O.V., Gimranova G.G., Fedorova A.A. Research of the chemical composition and possible ways to using the stillage bottoms of rectification 2-ethylhexanol. *Neftegazovoye delo*. 2012. Vol. 10. No. 1. P. 165—168 (In Russ.).
 26. Касиков А.Г., Дьякова Л.В. Использование побочного продукта производства 2-этилгексанола в качестве модификатора экстракционных смесей и экстрагента борной кислоты. В сб.: *Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Ресурсосберегающие и эколого-безопасные процессы в химии химической технологии»* (г. Пермь, 6—8 декабря 2021 г.), Пермь: ПГНИУ, 2021. С. 33. Kasikov A.G., Dyakova L.V. Use of a by-product of 2-ethylhexanol production as a modifier of extraction mixtures and an extractant of boric acid. In: *Materials of the*

- All-Russian. scientific and practical conference with international participation «Resource-saving and environmentally friendly processes in the chemistry of chemical technology»* (Perm, December 6—8, 2021). Perm: Perm State National Research University (In Russ.).
27. Darvishi D., Haghshenas D.F., Alamdari E.K., Sadrnezhaad S.K., Halali M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 77. P. 227—238. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.02.002.
 28. Feather A., Bouwer W., Swarts A., Nagel V. Pilot-plant solvent extraction of cobalt and nickel for avmin's nkomati project. In: *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference — ISEC 2002* (Eds. K.C. Sole et al.). Johannesburg, South Africa: South African Institute of Mining and Metallurgy, 2002. P. 946—951.
 29. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия, 1983.
 - Ritchie G.M., Ashbruk A.V. Extraction. Principles and applications in metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
 30. Kursunoglu S., Ichlas Z., Kaya M. Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 135—141. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.01.001.
 31. Guimarães A.S., Mansur M.B. Solvent extraction of calcium and magnesium from concentrate nickel sulfate solutions using D2HEPA and Cyanex 272 extractants. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 173. P. 91—97. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.08.005.
 32. Mayhew K.E., McCoy T.M., Jones D.L., Barnard K.R. Kinetic Separation of Co from Ni, Mg, Mn, and Ca via synergistic solvent extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchang.* 2011. Vol. 29. No. 5-6. P. 755—781. DOI: 10.1080/07366299.2011.595628.

РАСХОД АНОДНОЙ МАССЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. А.А. Дриженко¹, С.В. Дацюра¹, А.С. Ясинский^{1,2}

¹ Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск, Россия

² Process Metallurgy and Metal Recycling (IME), RWTH Aachen University, Germany

Статья поступила в редакцию 04.09.21 г., доработана 25.11.21 г., подписана в печать 15.12.21 г.

Аннотация: В России большая часть алюминиевых заводов оснащена электролизерами с самообжигающимися анодами, для которых актуальна задача снижения расхода анодной массы, так как доля анодных материалов в себестоимости алюминия составляет от 8 до 20 %. Для решения этой задачи необходимо определить потребность в анодной массе. Методика расчета ее удельного расхода, используемая на предприятиях алюминиевой промышленности, имеет большую погрешность. В работе рассмотрены основные ошибки этой методики, показаны этапы вычисления расхода анодной массы, проведена оценка адекватности вычислений и даны рекомендации по ее совершенствованию. Показано, что в целом рассмотренная методика адекватно отражает процессы расхода углерода, однако конечный результат вычислений может существенно отличаться от реального. Величины, принятые постоянными для упрощения расчета, в действительности могут варьироваться в процессе электролиза, что приводит к значительному изменению конечного результата вычислений. Например, увеличение доли CO_2 с 0,45 до 0,5 приводит к уменьшению расхода анодной массы на 15,3 кг/т_{Al}. При этом известно, что при наступлении анодного эффекта состав анодных газов резко меняется: доля CO_2 сокращается, а доля CO возрастает. В летний период при высокой температуре окружающей среды увеличивается как доля испарившегося пека, так и доля анодов с повышенной температурой поверхности. Изменение последней до 0,25 приводит к повышению расхода на 6,6 кг/т_{Al}. То же самое относится к потерям при окислении на воздухе. Количество разгерметизированных электролизеров может увеличиться, а следовательно, возрастает расход углерода. Необходимо обратить внимание на факторы, влияющие на качество анода. Неправильно подобранный гранулометрический состав или износившееся оборудование могут значительно ухудшить качество анода и привести к повышению расхода углерода. Для корректного учета особенностей образования монооксида углерода необходимо внести корректировки в расчет.

Ключевые слова: расход углерода, расход анодной массы, производство алюминия, анод Содерберга, угольная пена, коксопексовая композиция, анод, электролизер Эру–Холла.

Дриженко А.А. — магистрант кафедры металлургии цветных металлов СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: drizhenko@mail.ru.

Дацюра С.В. — магистрант кафедры металлургии цветных металлов СФУ. E-mail: dacyuras1970@mail.ru.

Ясинский А.С. — канд. техн. наук, зав. лабораторией физикохимии металлургических процессов и материалов СФУ, приглашенный исследователь RWTH Aachen, IME, Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University (Germany, 52056, Aachen, Intzestraße 3). E-mail: ayasinskiykrsk@gmail.com.

Для цитирования: Дриженко А.А., Дацюра С.В., Ясинский А.С. Расход анодной массы при производстве алюминия. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 2. С. 25–32. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-25-32.

Anode paste consumption for aluminum production

A.A. Drizhenko¹, S.V. Datsyura¹, A.S. Yasinskiy^{1,2}

¹ Siberian Federal University (SibFU), Krasnoyarsk, Russia

² Process Metallurgy and Metal Recycling (IME), RWTH Aachen University, Germany

Received 04.09.2021, revised 25.11.2021, accepted for publication 15.12.2021

Abstract: In Russia, most aluminum smelters are equipped with cells with self-baking anodes featuring an urgent problem of lowering the anode paste consumption, since the share of anode materials in the cost of aluminum varies from 8 to 20 %. To solve this problem, it is necessary to determine the anode paste demand. The method for calculating the specific anode paste consumption used at aluminum smelters has a poor accuracy. The paper discusses the main errors of this method, shows the stages of anode paste consumption calculation, assesses the adequacy of calculations and gives recommendations for method improvement. It is shown that in general the considered method adequately reflects carbon consumption processes, but the final result of calculations may differ significantly from the actual one. The values taken constant to simplify the calculation, in fact, may vary during the electrolysis, which leads to a significant change in the final result of calculations. For

example, an increase in the CO_2 fraction from 0.45 to 0.5 leads to a decrease in the anode paste consumption by 15.3 kg/ton_{Al}. At the same time, it is known that the composition of anode gases changes sharply as the anode effect occurs: the CO_2 fraction decreases, and the CO fraction increases. In summer, at high ambient temperatures, the proportion of both vaporized pitch and anodes with an increased surface temperature rise. As the latter changes to 0.25, the consumption increases by 6.6 kg/ton_{Al}. The same applies to air oxidation. The number of depressurized cells may increase with the subsequent increase in the carbon consumption. It is necessary to pay attention to factors affecting the anode quality. Incorrectly selected particle size distribution or worn equipment may significantly degrade the anode quality and lead to an increase in carbon consumption. It is necessary to make adjustments to the calculation in order to consider the peculiarities of carbon monoxide formation properly.

Keywords: carbon consumption, anode paste consumption, aluminum production, Soderberg anode, carbon dust, coke-pitch composition, anode, Hall-Heroult cell.

Drizhenko A.A. — Master student, Department of metallurgy of non-ferrous metals, Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskii Rabochii str., 95). E-mail: drizhenko@mail.ru.

Datsyura S.V. — Master student, Department of metallurgy of non-ferrous metals, SibFU. E-mail: dacyuras1970@mail.ru.

Yasinskiy A.S. — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of physics and chemistry of metallurgical processes and materials of SibFU, Guest researcher at RWTH Aachen. IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University (Germany, 52056 Aachen, Intzestraße 3). E-mail: ayasinskiykrsk@gmail.com.

For citation: Drizhenko A.A., Datsyura S.V., Yasinskiy A.S. Anode paste consumption for aluminum production. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 25–32 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-25-32.

Введение

Алюминий — легкий металл, широко применяемый в промышленности, благодаря его физико-химическим свойствам, таким как низкая плотность, высокие коррозионная стойкость и теплопроводность. Алюминий легко поддается штамповке, обладает хорошей электропроводностью и меньшей себестоимостью по сравнению с другими высокопроводимыми металлами. В природе алюминий практически всегда встречается в виде соединений. На сегодняшний день оптимальным способом получения алюминия является метод электролиза глинозема в расплавленном криолите. Электролиз происходит на промышленных электролизерах, мощность которых составляет от 100 до 500 кА. Электролизеры бывают двух типов: с обожженными анодами (ОА) и с самообжигающимися анодами (СА), или анодами Содерберга [1, 2].

По нашим приблизительным оценкам, мировое производство алюминия на анодах Содерберга оценивается в 2 млн т [3], а это 3 % от всего полученного металла, или 7 %, если исключить количество произведенного алюминия в Китае. У электролизеров с ОА имеется ряд преимуществ [4], в том числе более низкие расходы электроэнергии на производство алюминия и фтористых солей, а также меньший объем выделений в атмосферу [5, 6], высокая механизация работы электролизера и возможность увеличения его мощности [4, 7]. При этом имеются и недостатки ОА, главные из кото-

рых — высокая стоимость, необходимость больших капиталовложений в их производство, сложность переработки анодных огарков, вследствие чего себестоимость алюминия, произведенного по технологии с обожженными анодами, на 20 % выше, чем с анодами Содерберга. Поэтому в России большая часть алюминиевых заводов оснащена электролизерами с СА. Этому поспособствовало бурное развитие алюминиевой промышленности в СССР в 1950—1980-е годы, когда и было построено большинство алюминиевых предприятий, которые сейчас сложно и дорого модернизировать.

Для электролизеров с СА актуальна задача снижения расхода анодной массы (АМ), так как доля анодных материалов в себестоимости алюминия составляет от 8 до 20 %. Для ее решения сначала необходимо определить потребность в АМ. При кажущейся простоте поставленной задачи ее выполнение оказалось затруднительным. Существующая методика определения удельного расхода АМ содержит ряд недостатков. В основном она используется для планирования расхода и объема производства анодной массы, а полученный результат вычислений показывает ее прогнозируемое количество, требуемое для производства 1 т алюминия. Чтобы оценить степень достоверности указанной методики расчета, необходимо ее подробно рассмотреть и проанализировать. Это и было целью настоящей работы.

Методика расчета удельного расхода анодной массы

Методика, применяемая на алюминиевых заводах России, основана на суммировании всех потерь углерода, возникающих в процессе производства алюминия. В основном это потери, возникающие в ходе работы электролизера: расход на основную реакцию, расход на окисление на воздухе и в токе CO_2 , расход на коксование. Помимо этого, учитываются потери углерода, возникающие при появлении примесей в АМ, и потери с кусками и пеной.

В табл. 1 представлены параметры электролиза, влияющие на расход АМ. В работе использованы значения параметров одного из российских алюминиевых заводов, оснащенного электролизерами с самообжигающимися анодами, но они характерны для всех предприятий с таким типом электролизеров.

Первым и основным параметром, влияющим на расход АМ, является выход по току (η), определяющий затраты углерода на образование алюминия по основной реакции (подробно об этом будет описано далее).

Параметр X определяет количество CO_2 в анодных газах и используется для расчета потерь углерода в токе CO_2 . На практике при расчете расхода анодной массы на российских алюминиевых заводах принимают $X = 0,45$ (предположительно это измеренное среднее значение для анода Содерберга). Под анодными газами здесь понимается смесь $\text{CO} + \text{CO}_2$ без учета воздуха и других газов, т.е. доля CO равна $1 - X$.

Еще одним статистически средним значением является параметр $A_1 = 0,035$, который определяет долю углерода, расходующуюся на окисление воздухом.

Параметр A_2 показывает потери при коксовании и вычисляется как произведение баланса пека

Таблица 1. Параметры, влияющие на расход анодной массы

Table 1. Parameters influencing anode paste consumption

Наименование параметра	Обозначение	Единица измерения	Значение
Выход по току	η	доли ед.	0,8763
		%	87,63
Содержание CO_2 в анодных газах	X	доли ед.	0,45
Потери на окисление воздухом	A_1	доли ед.	0,035
Потери при коксовании	A_2	доли ед.	0,06078
Выход пены	P	кг/ T_{Al}	38,2
Содержание С в пене	a	доли ед.	0,42
Расчетное (факт.) содержание примесей в АМ, в том числе:	b	доли ед.	0,020
ванадия		%	0,038
натрия		%	0,010
серы		%	1,750
Базовое содержание:			
ванадия		%	0,025
натрия		%	0,018
серы		%	1,55
Расчетное ΔCRR		%	1,68
Потери при протеканиях и с кусками	c	доли ед.	0,0045
Куски		т	213,9
Потребность в АМ		т	47062,3
Мех. потери	d	доли ед.	0,005
Доля пека в АМ	e	доли ед.	0,3039

Таблица 2. Статьи расхода анодной массы

Table 2. Anode paste consumption items

Статья расхода	Формула	Значение, кг/т _{Al}
Основная реакция	$Q_1 = 1000/(3\eta)$	380,4
Окисление CO ₂	$Q_2 = \{[2\eta - (1 + X)]/[3\eta (1 + X)]\} \cdot 1000$	79,4
Окисление воздухом	$Q_3 = Q_1 A_1/\eta$	15,2
Потери на коксование	$Q_4 = Q_1 A_2/\eta$	26,4
Потери с пеной	$Q_5 = Pa$	16,0
Потери с примесями	$Q_6 = Q_1 b + \Sigma(Q_V, Q_{Na}, Q_S, Q_{Ca})$	8,7
Потери при протеканиях и кусках	$Q_7 = c Q_1$	1,7
Механические потери	$Q_8 = d Q_1$	1,9
$\Sigma Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8$		529,7

на 0,2 (считается, что около 20 % пека испаряется при коксовании). Балансом, или долей пека называется его процентное содержание в анодной массе.

Для расчета потерь с пеной используется параметр P — выход пены на 1 т произведенного алюминия. Пена является продуктом сгорания анода, образующаяся вследствие разной реакционной способности кокса из связующего (пека) и кокса-наполнителя [8]. Кокс из связующего окисляется значительно быстрее, что приводит к осыпанию частиц анода и попаданию их в электролит. Величина P определяется из количества вывезенной пены и вылитого металла и учитывается вместе с показателем a — количеством углерода в пене, измеренным в лаборатории.

Параметр b показывает содержание примесей в анодной массе и используется совместно с долей ванадия, натрия, серы и кальция для оценки расхода с примесями. Все эти значения рассчитываются в лаборатории и сравниваются с базовыми, которые представлены в табл. 1, согласно техническим требованиям технологического регламента производства анодной массы.

Величина c , показывающая потери при протеканиях и кусках, вычисляется как отношение количества вывезенных кусков анода и потребности в АМ, определяемой весом завезенной анодной массы за расчетный период.

Переменная d характеризует механические потери, и на практике ее принимают равной 0,005.

Величина e определяет количество связующего вещества, т.е. пека, в АМ, и ее значение изменяется в зависимости от состояния коксопечевой

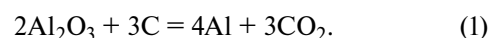
композиции (КПК) на аноде. Под состоянием КПК понимается вязкость жидкого слоя анода и количество пека в этом слое. Состояние КПК определяется технологами визуально по поверхности анода, оценивается в баллах и заносится в базу данных. Исходя из динамики оценки КПК принимается решение об изменении баланса пека в АМ. Если она в течение недели снижается и становится ниже целевого значения, значит пека в жидком слое недостаточно, и количество связующего увеличивают.

В табл. 2 представлены формулы расчета удельного расхода анодной массы и характерные значения статей расхода.

Анализ методики расчета

Планирование потребности завода в анодной массе играет важную роль при управлении алюминиевым производством, что обуславливает наличие повышенных требований к точности ее расчета. Однако существующая методика расчета, по всей видимости, не обеспечивает необходимой точности. Для того чтобы это продемонстрировать, разберем подробнее уравнения, используемые для определения отдельных статей расхода углерода.

Q_1 — теоретический минимальный расход углерода на 1 т алюминия с учетом окисления металла и выходом по току 87,63 %. Основная реакция получения алюминия имеет вид [8—10]



Отсюда рассчитывается масса углерода, необходимая для образования 1 т алюминия:

$$m_C = \frac{3M_C \cdot 1000}{4M_{Al}} = 333 \text{ кг/т}_{Al},$$

$$Q_1 = \frac{m_C}{\eta} = \frac{1000/3}{\eta} = \frac{1000}{3\eta},$$

$$Q_1 = \frac{1000}{3 \cdot 0,8763} = 380,4 \text{ кг/т}_{Al},$$

где M_C , M_{Al} — атомные массы углерода и алюминия соответственно; $\eta = 0,8763$ — выход по току, доли ед.

Рассмотрим вычисление параметра Q_2 , определяющего затраты углерода на окисление анода углекислым газом (1 т_{Al}). Для этого применим следующее уравнение:

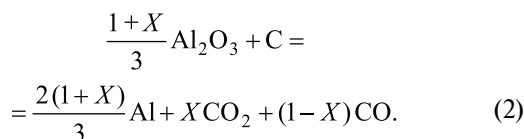
$$Q_2 = \frac{2\eta - (1 + X)}{3\eta(1 + X)} \cdot 1000 = 79,4 \text{ кг/т}_{Al},$$

где $X = 0,45$ — доля CO_2 в анодных газах.

Чтобы оценить достоверность этого результата, необходимо проанализировать методику его получения. Предположительно в расчете используется переменная, учитывающая все виды потерь углерода под коркой электролита. Обозначим ее $Q_{общ}$. Тогда Q_2 вычисляется из разности общего расхода углерода $Q_{общ}$ и расхода на основную реакцию Q_1 :

$$Q_2 = Q_{общ} - Q_1.$$

Чтобы определить общий расход углерода на образование CO и CO_2 , необходимо долю CO_2 , полученного в результате основной реакции (1), принять за X , тогда доля CO в анодных газах составит $1 - X$, а результирующая реакция примет вид



Отсюда общий расход углерода под коркой электролита равен

$$\begin{aligned} Q_{общ} &= \frac{m_C}{m_{Al}} = \frac{M_C / [2(1+X)M_{Al}]}{3} = \\ &= \frac{2}{3} \frac{1}{1+X} \cdot 1000 = 459,77 \text{ кг/т}_{Al}. \end{aligned}$$

Полученная формула не учитывает выход по току, т.е. $\eta = 100\%$. В это уравнение входят все виды потерь углерода под коркой электролита [11]. Чтобы вычислить расход углерода на окисление в токе CO_2 (Q_2), необходимо от общего расхода

$Q_{общ}$ вычесть расход углерода по основной реакции Q_1 :

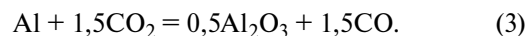
$$Q_2 = Q_{общ} - Q_1 = \frac{2}{3} \frac{1}{1+X} - \frac{1}{3\eta} = \frac{2\eta - (1+X)}{3\eta(1+X)}.$$

При этом в процессе окисления образуется газ CO . Таким образом, расход углерода на образование CO при $\eta = 0,8763$ и доле CO_2 $X = 0,45$ составит

$$Q_2 = \frac{2\eta - (1+X)}{3\eta(1+X)} \cdot 1000 = 79,4 \text{ кг/т}_{Al}.$$

Видно, что полученная нами формула расчета параметра Q_2 полностью совпала с уравнением, используемым на предприятии. Это означает, что выход по току учтен частично.

Данная модель неточно отражает суть процессов окисления углерода. При расчете Q_2 следует учитывать, что в анодных газах присутствует доля CO , образованная в результате обратных реакций окисления металла, а не путем газификации углерода. Алюминий взаимодействует с CO_2 по следующей реакции [1, 7]:



Скорость ее протекания зависит в том числе от растворимости газов CO , CO_2 и алюминия в электролите, но эта зависимость уже учтена в выходе по току. Доля CO , образованная по реакции (3), не вносит вклада в расход углерода, т.е. CO сформировался не из углерода, а из CO_2 , затраты на который мы учли при расчете Q_1 . Поэтому, если необходимо найти расход углерода на образование CO при окислении в CO_2 , следует учитывать наличие части CO , не влияющей на этот расход. Остальная и основная часть CO образуется электрохимическим путем и зависит от выхода по току. То есть сначала следует найти долю CO , образованную в результате обратных реакций (у), затем вычесть ее из общего содержания CO в анодных газах, после чего рассчитать влияние выхода по току на $Q_{общ}$ и от полученного значения вычесть затраты углерода на основную реакцию Q_1 . В итоге мы получим значение Q_2 — расход углерода на образование газа CO при окислении в CO_2 с учетом выхода по току и доли газа CO , не участвовавшего в расходе углерода.

Рассчитаем долю CO в анодных газах, которая сформировалась в результате обратных реакций.

Для этого из уравнения (3) вычислим массу СО в расчете на 1 моль алюминия:

$$m_{(\text{CO})_{\text{о.р}}} = 1,5M_{\text{CO}} = 1,5(12 + 16) = 42 \text{ г.}$$

Полученная масса СО образуется, если весь алюминий прореагирует с CO_2 . С учетом выхода по току η масса СО определяется следующим образом:

$$m_{(\text{CO})_{\text{о.р}}} = m_{(\text{CO})}(1 - h) = 5,2 \text{ г.}$$

Всего масса СО по общей реакции (1) составит

$$m_{(\text{CO})_{\text{общ}}} = (1 - X)M_{\text{CO}} = 15,4 \text{ г,}$$

а с учетом выхода по току

$$m_{(\text{CO})_{\text{общ}}} = \frac{m_{(\text{CO})_{\text{общ}}}}{\eta} = 17,6 \text{ г.}$$

Доля СО, образованного обратными реакциями в анодных газах, будет равна

$$\frac{m_{(\text{CO})_{\text{о.р}}}}{m_{(\text{CO})_{\text{общ}}}} = \frac{5,2}{17,6} = 0,3.$$

Таким образом, если общая доля СО в суммарной реакции равна $1 - X$, то при $X = 0,45$ доля, образованная обратными реакциями, составит

$$y = (1 - X) \cdot 0,3 = 0,165.$$

Тогда суммарная реакция расхода углерода на образование анодных газов, определенная через долю CO_2 , примет вид

$$\begin{aligned} & \frac{1 + X + 3y}{3} \text{Al}_2\text{O}_3 + (1 + y)\text{C} = \\ & = \frac{2(1 + X) + 6y}{3} \text{Al} + (X + 2y)\text{CO}_2 + (1 - X - y)\text{CO}. \end{aligned}$$

Рассчитаем общий расход углерода с учетом y — доли СО, образованной обратными реакциями:

$$\begin{aligned} Q_{\text{общ}} &= \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{Al}}} = \frac{(1 + y)M_{\text{C}}}{\frac{2(1 + X) + 6y}{3}M_{\text{Al}}} = \\ &= \frac{4}{3} \frac{1 + y}{2 + 2X + 6y} = 399,3 \text{ кг/т}_{\text{Al}}. \end{aligned}$$

Полученное значение — это расход углерода на образование анодных газов электрохимическим путем. Необходимо также учесть затраты углерода с учетом выхода по току:

$$Q_{\text{общ}/\eta} = Q_{\text{общ}}/\eta = 455,7 \text{ кг/т}_{\text{Al}},$$

тогда расход углерода на образование СО будет равен

$$Q_2 = Q_{\text{общ}/\eta} - Q_1 = 455,7 - 380,4 = 75,3 \text{ кг/т}_{\text{Al}}.$$

Полученное значение на $4,12 \text{ кг/т}_{\text{Al}}$ ниже, чем $Q_2 = 79,4 \text{ кг/т}_{\text{Al}}$, рассчитанное на предприятии.

Исследуем достоверность постоянных величин, указанных в табл. 1. Из табл. 2 видно, что в расход анодной массы существенный вклад вносят параметры Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 и Q_5 . Величина Q_1 зависит от выхода по току, который, как правило, меняется в пределах 1 %, что существенно не влияет на расход углерода. Параметр Q_5 вычисляется исходя из массы и состава вывезенной пены. Значения остальных переменных Q_2 , Q_3 и Q_4 рассчитываются с учетом потерь A_1 и A_2 , принятых для упрощения расчетов постоянными, и доли испарившегося пека (0,2). Однако эти постоянные могут варьироваться в процессе электролиза [12], что приводит к значительному изменению конечного результата вычислений расхода анодной массы. Например, увеличение доли CO_2 с 0,45 до 0,5 приводит к уменьшению величины расхода АМ на $15,3 \text{ кг/т}_{\text{Al}}$. При этом известно, что при наступлении анодного эффекта состав анодных газов резко меняется: доля CO_2 сокращается, а СО растет [9].

В летний период при высокой температуре окружающей среды объем испарившегося пека увеличивается [1, 13]. Также возрастает доля анодов с повышенной температурой поверхности, а ее изменение до 0,25 приводит к повышению расхода на $6,6 \text{ кг/т}_{\text{Al}}$. То же самое относится к потерям при окислении на воздухе. В определенное время количество разгерметизированных электролизеров может вырасти, что увеличит расход углерода [14].

Также необходимо обратить внимание на факторы, влияющие на качество анода [15, 16], и, как следствие, на переменные Q_5 и Q_7 . Это такие параметры, как гранулометрический состав анодной массы [17–19], а также оборудование для производства АМ [20–23]. Неправильно подобранный гранулометрический состав или износившееся оборудование могут значительно ухудшить качество анода и привести к увеличению расхода углерода. Поэтому необходимо регулярно проводить ревизию в цехе производства АМ.

Материал статьи не предполагает получение экономического эффекта, потому что трудно оценить затраты предприятия на некорректный план производства анодной массы. Она изготавливает-

ся в течение всего прогнозного периода, и в случае производственной необходимости план корректируется. Однако методика расчета подробно описывает статьи расхода углерода, что позволяет определить места его возможного снижения путем оптимизации производственного процесса. Подсчитано, что при снижении расхода АМ на 5 кг/т_{Al} себестоимость 1 т алюминия снизится на 83,62 руб., или на 0,1 %. При годовой производительности предприятия в 1 млн т алюминия затраты на производство уменьшатся на 83 620 000 руб. В случае повышения расхода анодной массы на 5 кг/т_{Al} затраты вырастут на указанную сумму.

Заключение

В целом рассмотренная методика расчета расхода анодной массы адекватно отражает процессы расхода углерода. Однако в статье показано, что конечный результат вычислений может существенно отличаться от реального.

При использовании данной методики необходимо регулярно измерять содержание CO₂ в анодных газах, количество испаряемого пека, углерода в пене, примесей в АМ, а также учитывать летний и зимний периоды, количество разгерметизированных электролизеров, гранулометрический состав анодной массы, состояние оборудования для ее производства. Для корректного учета особенностей образования СО необходимо внести корректировки в расчет затрат углерода на окисление анода углекислым газом (Q₂).

Работа выполнена лабораторией низкоуглеродной металлургии и энергетики в рамках государственного задания ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» организации-участника НОЦ «Енисейская Сибирь» в рамках национального проекта «Наука и университеты», номер проекта FSRZ-2021-0010.

Acknowledgments: *The research was conducted by the low-carbon metallurgy and energy laboratory as part of the government task of the Siberian Federal University, a member organization of the Yenisey Siberia REC, as part of the national project «Science and Universities», Project № FSRZ-2021-0010.*

Литература/References

1. Янко Э.А. Производство алюминия. Пособие для мастеров и рабочих цехов электролиза алюминиевых заводов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2007.
Janko E.A. Aluminum production: A grant for masters and working electro-winning facilities of aluminum plants. S. Pb.: St. Petersburg University, 2007 (In Russ.).
2. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Руда и металлы, 2001.
Janko E.A. Anodes of aluminum electrolyzers. Moscow: Ruda i metally, 2001 (In Russ.).
3. Barber M., Aalton T.T. The evolution of soderberg aluminum cell technology in north and south america. *JOM*. 2014. Vol. 66. No. 2. P. 223—234.
4. Колодин Э.А., Сverdlin В.А., Свобода Р.В. Производство обожженных анодов алюминиевых электролизеров. М.: Металлургия, 1980.
Kolodin E.A., Sverdlin V.A., Svoboda R.V. Production of the burned anodes of aluminum electrolyzers. Moscow: Metallurgiya, 1980 (In Russ.).
5. Gautam M., Pandey B., Agrawal M. Carbon footprint of aluminum production: Emissions and mitigation. *Environmental Carbon Footprints Industrial Case Studies*. 2018. P. 197—228.
6. Saevarsdottir G., Kvande H., Welch J.B. Aluminum production in the times of climate change: The global challenge to reduce the carbon footprint and prevent carbon leakage. *JOM*. 2020. Vol. 72. P. 296—308.
7. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я., Сиразутдинов Г.А. Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация [Электронный ресурс]: Уч. пос. для вузов. 4-е изд. М.: Флинта, 2017.
Galevsky G.V., Kulagin N.M., Mintsis M.Ya., Sirazutdinov G.A. Metallurgiya of aluminum. Technology, power supply, automation [Electronic resource]. Moscow: Flinta, 2017 (In Russ.).
8. Shimanskii A., Yasinskiy A., Yakimov I., Losev V., Buyko O., Malyshev A., Kazantsev Ya. Aluminum smelting carbon dust as a potential raw material for gallium and germanium extraction. *JOM*. 2021. Vol. 73. P. 1103—1109.
9. Азизов Б.С., Мирпочаев Х.А., Бахретдинов Р.М. О механизме протекания электродных процессов на угольном аноде при электролитическом производстве алюминия. *Докл. АН Респ. Таджикистан*. 2012. Т. 55. No. 2. С. 156—162.
Azizov B.S. Mirpochayev H.A., Bakhretdinov R.M. About the mechanism of course of electrode processes on the coal anode by electrolytic aluminum production. *Doklady Akademii Nauk Respubliki Tajikistan*. 2012. Vol. 55. No. 2. P. 156—162 (In Russ.).
10. Зельберг Б.И., Рагозин Л.В., Баранцев А.Г., Ясевич О.И., Григорьев В.Г., Баранов А.Н., Кондратьев В.В. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе. Иркутск: ИРНИТУ, 2015.
Zelberg B.I., Ragozin L.V., Barantsev A.G., Yasevich O.I., Grigoriev V.G., Baranov A.N., Kondratyev V.V. Reference

- book by the metallurgist. Aluminum production and alloys on its basis. Irkutsk: IRNITU, 2015.
11. Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Электрометаллургия алюминия и магния. М.: Металлургия, 1987.
Vetyukov M.M., Tsyplakov A.M., Shkolnikov S.N. Elektrometallurgiya of aluminum and magnesium. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
 12. Азизов Б.С., Муродиён А., Мирпочаев Х.А., Кабиров Ш.О., Сафиев Х. Влияние плотности тока и температуры электролита на состав анодных газов и удельный расход углерода при производстве алюминия. Докл. АН Респ. Таджикистан. 2015. Т. 58. No. 12. С. 1134—1139.
Azizov B.S., Murodiyev A., Mirpochayev H.A., Kabirov Sh.O., Safiyev H. Influence of density of current and temperature of electrolyte on composition of anode gases and a specific consumption of carbon by production of aluminum. Doklady Akademii Nauk Respubliki Tajikistan. 2015. Vol. 58. No. 12. P. 1134—1139.
 13. Галевский Г. В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия: Учеб. пос. для вузов. М.: Флинта, Наука, 2005.
Galevsky G.V., Kulagin N.M., Mintsis M.Ya. Ecology and recycling in production of aluminum. Moscow: Flinta, Nauka, 2005 (In Russ.).
 14. Гильдебрандт Э.М., Вершинина Е.П., Фризоргер В.К. Защита поверхности анода алюминиевого электролизера от окисления. Журн. СФУ. Техника и технологии. 2010. No. 3. С. 272—282.
Gildebrandt E.M., Vershinina E.P., Frizorger V.K. Protection of a surface of the anode of the aluminum electrolyzer against oxidation. Journal of SibFU. Tekhnika i tehnologiya. 2010. No. 3. P. 272—282 (In Russ.).
 15. Sommerseth C., Thome R.J., Rorvik S., Sandnes E., Ratvik A.P., Lossius L.P., Linga H., Svensson A.M. Spatial methods for characterising carbon anodes for aluminium production. *Light Metals*. 2015. P. 1141—1146.
 16. Piskazhova T.V., Polyakov P.V., Sharypov N.A., Krasovitsky A.V., Sorokin S.A., Piskazhova T.V. Multivariate statistical investigation of carbon consumption for hss reduction cell. *Light Metals*. 2012. P. 643—647.
 17. Belousova O.V., Kostina K.V. The analysis of the influence of manufacturing practice of anode paste on its consumption. *Trans. Metall.* 2020. Vol. 64. No. 7. P. 21—26.
 18. Feshchenko R.Yu., Feshchenko E.A., Eremin R.N., Erokhina O.O., Dydin V.M. Analysis of the anode paste charge composition. *Metallurgist*. 2020. Vol. 64. No. 7-8. P. 615—622.
 19. Furquim B.D., Pomarico W., Ferraço F., Fernandes R.S., Maestrelli S.C. Aggregate particle size distribution optimization for Soderberg anode paste production applied to aluminum industry. *Mater. Sci. Forum*. 2014. Vol. 802. P. 291—296.
 20. Perez S.P., Perez S.P., Doval-Gandoy J., Ferro A., Silvestre F. Quality improvement for anode paste used in electrolytic production of aluminium. *Fortieth IAS Annual Meeting: Conference Record of the 2005 Industry Applications*. 2005. P. 523—528.
 21. Shakhrai S.G., Sharypov N.A., Belyanin A.V. Increasing the efficiency of the impregnation of coke with pitch in the production of anode paste for aluminum cells. *Metallurgist*. 2015. Vol. 58. No. 11-12. P. 1046—1048.
 22. Einar Saue N., Ystgaard J.O., Johannessen J.-I., Meier M.W., Perruchoud R.C. Improvement of anode paste quality and performance of alcoa lista. *Light Metals*. 2012. P. 1159—1163.
 23. Kolodin É.A., Sverdlin V.A. Use of petroleum pitches in production of anode paste and baked anodes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1982. Vol. 18. P. 392—394.

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ LiF–BeF₂

© 2022 г. О.Ю. Ткачева^{1,2}, А.В. Руденко¹, А.А. Катаев¹, П.Н. Мушников^{1,2},
А.С. Холкина^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

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

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

Статья поступила в редакцию 08.10.21 г., доработана 15.12.21 г., подписана в печать 20.12.21 г.

Аннотация: Методом ротационной вискозиметрии с использованием высокотемпературного реометра FRS 1600 («Anton Paar», Австрия) получены температурные зависимости динамической вязкости расплавов солей фторидов лития и бериллия, рассматриваемых в качестве кандидатных составов топлива и теплоносителя для жидкосолевого реактора (ЖСР) сжигателя долгоживущих актинидов из отработавшего ядерного топлива водо-водяного энергетического реактора 1000/1200. Применительно к промежуточному и топливному контурам ЖСР исследованы расплавленные солевые смеси 0,66LiF–0,34BeF₂ и (0,73LiF–0,27BeF₂) + UF₄, содержащие 1 и 2 мол.% UF₄. Солевые смеси получены методом прямого сплавления компонентов и аттестованы с помощью рентгенофазового и элементного анализов. Выбор параметра «скорость сдвига» ($\dot{\gamma}$) проведен по кривым вязкости, полученным в исследуемых расплавах при температуре 700 °С. Выявлено, что вязкость не зависит от скорости сдвига в интервале $\dot{\gamma} = 6 \div 20 \text{ с}^{-1}$. При измерениях температурной зависимости вязкости величина $\dot{\gamma}$ составляла 11 с^{-1} . Экспериментально полученные значения вязкости расплавов LiF–BeF₂–UF₄ в температурном интервале от ликвидуса до 800 °С описываются линейным уравнением $\lg \eta = a + b/t$, однако их температурные коэффициенты заметно отличаются, что указывает на существенную зависимость вязкости этих расплавов от состава и температуры. Полученные значения вязкости расплава 0,66LiF–0,34BeF₂ согласуются с известными литературными данными в пределах 7–10 % в температурном интервале 650–750 °С. С увеличением содержания LiF вязкость расплава падает: она на 20 % ниже в расплаве 0,73LiF–0,27BeF₂ при $t = 650 \text{ °С}$. Однако при добавлении в него 2 мол.% UF₄ при этой же температуре вязкость топливной соли 0,73LiF–0,27BeF₂ + UF₄ возрастает на 10 %.

Ключевые слова: динамическая вязкость, ротационная вискозиметрия, скорость сдвига, расплавы солей фторидов лития, бериллия и урана, топливная соль, промежуточный теплоноситель, жидкосолевой ядерный реактор.

Ткачева О.Ю. — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20), профессор кафедры технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
E-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru.

Руденко А.В. — науч. сотрудник лаборатории электрокристаллизации и высокотемпературной гальванотехники ИВТЭ УрО РАН. E-mail: lrizon1@gmail.com.

Катаев А.А. — канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН.
E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Мушников П.Н. — мл. науч. сотрудник лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН и лаборатории пирохимических технологий и материалов для закрытого ядерного топливного цикла УрФУ.
E-mail: p.mushnikov@gmail.com.

Холкина А.С. — канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН и научной лаборатории электрохимических устройств и материалов УрФУ.
E-mail: a.kholkina@mail.ru.

Зайков Ю.П. — докт. хим. наук, профессор, науч. руководитель ИВТЭ УрО РАН, зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ. E-mail: dir.zaikov@mail.ru.

Для цитирования: Ткачева О.Ю., Руденко А.В., Катаев А.А., Мушников П.Н., Холкина А.С., Зайков Ю.П. Вязкость расплавленных солей на основе системы LiF–BeF₂. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 2. С. 33–42.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-33-42.

Viscosity of molten salts based on the LiF–BeF₂ system

O.Yu. Tkacheva^{1,2}, A.V. Rudenko¹, A.A. Kataev¹, P.N. Mushnikov^{1,2}, A.S. Kholkina^{1,2}, Yu.P. Zaikov^{1,2}

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

² Ural Federal University named after B.N. Yeltsin (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 08.10.2021, revised 15.12.2021, accepted for publication 20.12.2021

Abstract: Rotational viscometry with the FRS 1600 (Anton Paar, Austria) high-temperature rheometer was used to obtain temperature dependences of the dynamic viscosity of molten lithium and beryllium fluoride salts considered as candidate fuel and coolant compositions for the molten salt reactor (MSR) for burning long-lived actinides from the spent nuclear fuel of the PWR 1000/1200 pressurized water reactor. 0.66LiF–0.34BeF₂ and (0.73LiF–0.27BeF₂)+UF₄ molten salt mixtures containing 1 and 2 mol.% UF₄ were investigated with regard to the MSR intermediate and fuel circuits. Salt mixtures were prepared by the direct melting of components and certified using X-ray phase and elemental analysis. The «shear rate» parameter was selected according to the viscosity curves obtained in the studied melts at 700 °C. It was found that the viscosity does not depend on the shear rate in the range of $\dot{\gamma} = 6\text{--}20 \text{ s}^{-1}$. When measuring the temperature dependence of viscosity, the shear rate was 11 s^{-1} . Viscosity values of LiF–BeF₂–UF₄ melts obtained from experiments in the temperature range from liquidus to 800 °C are described by the linear equation $\log \eta = a + b/t$, but their temperature coefficients differ evidently, which indicates a significant dependence of the viscosity of these melts on composition and temperature. Viscosity values obtained for the 0.66LiF–0.34BeF₂ melt agree with the available literature data within 7–10 % in the temperature range of 650–750 °C. With an increase in the LiF content, melt viscosity decreases: it is lower by 20 % in the 0.73LiF–0.27BeF₂ melt at $t = 650 \text{ °C}$. However, when 2 mol.% UF₄ is added, the 0.73LiF–0.27BeF₂+UF₄ fuel salt viscosity increases by 10 % at the same temperature.

Keywords: dynamic viscosity, rotational viscometry, shear rate, molten salts of lithium, beryllium and uranium fluorides, fuel salt, intermediate coolant, molten salt nuclear reactor.

Tkacheva O.Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher of the Laboratory of electrode processes, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya str. 20); Professor of the Department of technology of electrochemical processes, Ural Federal University named after B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: o.tkacheva@ih.te.uran.ru.

Rudenko A.V. — Researcher of the Laboratory of electrocrystallization and high temperature galvanotechnics, IHTE UB RAS. E-mail: lrizon1@gmail.com.

Kataev A.A. — Dr. Sci. (Chem.), Researcher of the Laboratory of electrode processes, IHTE UB RAS. E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Mushnikov P.N. — Junior researcher of the Laboratory of radiochemistry, IHTE UB RAS; Junior researcher of the Laboratory of pyrochemical technologies and materials for closed nuclear fuel cycle, UrFU. E-mail: p.mushnikov@gmail.com.

Kholkina A.S. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher of the Laboratory of radiochemistry, IHTE UB RAS; Researcher of the Scientific laboratory of electrochemical devices and materials, UrFU. E-mail: a.kholkina@mail.ru.

Zaikov Yu.P. — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Scientific director of IHTE UB RAS; Head of the Department of technology of electrochemical processes, UrFU. E-mail: dir.zaikov@mail.ru.

For citation: Tkacheva O.Yu., Rudenko A.V., Kataev A.A., Mushnikov P.N., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P. Viscosity of molten salts based on the LiF–BeF₂ system. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 33–42 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-33-42.

Введение

Одна из проблем на пути развития ядерной энергетики — высокая стоимость переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) при многократном рециклировании, в значительной степени связанная с трудностями, возникающими при работе с высокооблученным топливом, а также со все более ужесточающимися требованиями к ядерной безопасности транспортировки ОЯТ и радиохимического производства. Еще одна трудность, характерная для всех ядерных реакторов,

работающих на уран-плутониевом топливном цикле, — проблема наработки трансурановых элементов. Захоронение этих актинидов, имеющих время жизни, соизмеримое с временами геологических эпох, представляет на сегодняшний день еще не решенную проблему. Все более актуальными задачами становятся экономически эффективное рециклирование ОЯТ, сжигание наиболее опасных актинидов и долговременная изоляция радиоактивных отходов [1–3].

Реализовать вышеперечисленные запросы наиболее просто в реакторах с циркулирующим топливом, допускающих в процессе работы коррекцию состава топливной композиции. Из известных концепций реакторов с жидким циркулирующим топливом для задач энергетики, по-видимому, наиболее привлекательными являются жидкосолевые реакторы (ЖСР) на основе расплавов солей фторидов лития и бериллия, где проще решаются проблемы безопасности и стойкости материалов [4–8]. Эта жидкосолевая система также характеризуется хорошими теплофизическими, нейтронно-физическими и физико-химическими свойствами.

Важной характеристикой расплавленной соли, которая необходима для оценки массо- и теплообмена, гидродинамических процессов в реакторной установке и модуле переработки топливной соли, является вязкость. Впервые вязкость расплавленной системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$, содержащей 10–55 мол.% BeF_2 , была измерена в 1956 г. авторами [9] ротационным методом (вискозиметр Brookfield LVT, США) при температурах 600, 700 и 800 °С. Этот метод основан на измерении силы, действующей на ротор во время его вращения с постоянной угловой скоростью в расплаве. Расплав находился между двумя концентрическими цилиндрами, изготовленными из Инконеля. Во внешний цилиндр загружали расплавленную соль и вращали с постоянной скоростью. При температуре, превышающей температуру плавления соли, внутренний цилиндр опускали в расплав и нагревали до 900 °С, где он точно позиционировался. Сообщается, что погрешность этой методики составляет 5 %. Скорость сдвига может варьироваться за счет изменения габаритов ротора, зазора между цилиндрами и частоты вращения.

В работе [10] (1957 г.) проведены измерения вязкости расплавов молярного состава $0,69^1\text{LiF}-0,31\text{BeF}_2$ и $0,5\text{LiF}-0,5\text{BeF}_2$ с помощью ротационного и капиллярного вискозиметров.

Авторы [11] представили температурную зависимость вязкости для состава с 34 мол.% BeF_2 с погрешностью 15 % (метод измерения не указан) и высказали предположение о неаррениусовском поведении эвтектического состава $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ в области низких температур. В работе [12] приво-

дятся экспериментальные данные для смеси $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ с содержанием 36–99 мол.% BeF_2 в области температур 376–967 °С с погрешностью 3 %. Однако значения вязкости отличаются от предыдущих измерений на 50 %. Следует отметить, что в [13] опубликованы эталонные значения вязкости эвтектического состава $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$, полностью основанные на измерениях, представленных в [11], в диапазоне температур 467–597 °С.

Авторы [14] использовали осцилляционный метод для определения вязкости смеси $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ в широких концентрационном и температурном интервалах с погрешностью 2 %. В работе [15] методом крутильных колебаний цилиндрического тигля измерена кинематическая вязкость расплава $\text{LiF}-0,23\text{BeF}_2$ в диапазоне $t = 610\div 900$ °С.

Результаты оценки вязкости смесей $\text{LiF}-0,31\text{BeF}_2$ и $\text{LiF}-0,328\text{BeF}_2$ в области температур 540–1300 °С с использованием высокотемпературного осцилляционного вискозиметра представлены в [16]. В ходе исследований было проведено 3 серии измерений в одинаковых контейнерах для расплава, но с разными материалами и размерами подвеса.

Авторы [17] критически рассмотрели все известные экспериментальные данные по вязкости $\text{LiF}-\text{BeF}_2$, руководствуясь следующими критериями: должна быть представлена широкая область значений с точностью не менее 1 % и должна быть приведена оценка погрешности измерений. В качестве наиболее надежных результатов отмечены исследования [9, 14, 16, 18].

В работах [7, 19] приводятся уравнения расчета вязкости расплава $\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$, основанные на данных [20]. Но эта зависимость имеет значения на порядок ниже, чем в [12].

Авторы [21] методом молекулярной динамики и термодинамического моделирования построили концентрационную зависимость вязкости $\text{Li}-\text{BeF}_2$ и сравнили с данными работ [12, 14]. Показано, что экспериментальные и расчетные зависимости хорошо согласуются.

Вязкость расплавов $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ повышается с уменьшением температуры и увеличением концентрации BeF_2 . Авторы [22] на основе вычислений методом молекулярной динамики объяснили причину высокой вязкости $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ по мере увеличения концентрации BeF_2 образованием полимерных группировок BeF_4^{2-} .

В конце 1950-х годов были опубликованы отчеты о ходе работ по испытаниям жидкосолевого

¹ Здесь и далее составы расплавов приводятся в мольных долях, если не указано иное.

ядерного реактора в Ок-Риджской национальной лаборатории США (Oak Ridge National Laboratory — ORNL), посвященные исследованиям динамической вязкости трехкомпонентной системы $\text{LiF—BeF}_2\text{—UF}_4$, согласно которым добавки UF_4 в расплав LiF—BeF_2 повышают вязкость. Результаты измерения вязкости расплавленных тройных смесей $0,62\text{LiF—}0,37\text{BeF}_2\text{—}1,0\text{UF}_4$, обобщенные на основании работ ORNL, приведены в [23]. Измерения проводились в модифицированном капиллярном вискозиметре с «льющейся» чашей, при этом инструмент был откалиброван либо по водному раствору глицерина, либо по трехкомпонентной нитратной соли, которая имела значения кинематической вязкости в том же диапазоне, что и фторидная соль LiF—BeF_2 . Еще два испытания были проведены авторами [24] с составом $\text{LiF—BeF}_2\text{—UF}_4$ (70—10—20 мол.%) ротационным вискозиметром, состоящим из двух коаксиальных цилиндров (Инконель).

Таким образом, вязкость расплавов $0,66\text{LiF—}0,34\text{BeF}_2$ изучали многие исследователи, тем не менее их данные часто расходятся, особенно в области низких температур (в интервале от температуры ликвидуса до рабочей температуры ЖСР, которая составляет 650—750 °С). По влиянию добавок фторидов урана на вязкость расплавов LiF—BeF_2 известно лишь несколько работ, выполненных около 60 лет назад. Поэтому целью настоящей работы являлось получение температурных зависимостей вязкости расплавов следующих составов: $0,66\text{LiF—}0,34\text{BeF}_2$ и $0,73\text{LiF—}0,27\text{BeF}_2 + 1$ и 2 мол.% UF_4 , в температурном интервале от ликвидуса до 800 °С.

Экспериментальная часть

Приготовление солевых смесей

Для приготовления солевых смесей LiF—BeF_2 использовали следующие исходные реактивы:

— фторид лития (LiF) квалификации ХЧ (АО «ВЕКТОН» Россия);

— фторид бериллия (BeF_2) (Китай), содержание основного компонента не ниже 99,5 %.

Содержания примесей в исходных солях LiF и BeF_2 , полученные методом ICP-MS на приборе NexION 2000 («Perkin Elmer», США), указаны в табл. 1.

Солевые смеси готовили методом прямого сплавления компонентов, который включает следующие операции:

Таблица 1. Содержание (мас.%) примесей в исходных солях LiF и BeF_2

Table 1. Content (wt.%) of impurities in initial LiF and BeF_2 salts

LiF		BeF_2	
Mg	0,006	Fe	0,050
Fe	0,063	B	0,5
Si	0,020	Al	0,025
Ca	0,006	Cu	0,010
Al	0,012	Mg	0,020
Cr	0,004	Na	0,16
Mn	0,003	Cr	0,025
Σ	0,114	Σ	0,79

— сушка исходных солей фторида лития и фторида бериллия;

— очистка фторида бериллия методом дистилляции;

— сплавление фторидов лития и бериллия.

Исходные соли склонны к адсорбции влаги из воздуха, так как представляют собой мелкодисперсные порошки с развитой поверхностью. Термодинамическое моделирование реакции гидролиза фторида бериллия с использованием программы HSC Chemistry [25] показало, что реакция гидролиза возможна при температурах выше 700 °С, т.е. в процессах переплавки и дистилляции. Гидролиз приводит к образованию оксидов и оксидно-фторидных соединений, что влияет на физико-химические и коррозионные свойства соли.

Для удаления влаги исходные порошки сушили следующим образом. Исходную соль загружали в стеклоуглеродный тигель и помещали в герметичную кварцевую ячейку (пробирку) с никелевыми теплоизоляционными экранами. Ячейку вакуумировали и постепенно нагревали в печи сопротивления. Нагрев вели до температуры на 100 °С ниже температуры плавления соли со скоростью от 2 до 5 °С/мин. Скорость нагрева варьировали в процессе сушки и плавления для поддержания в кристаллизаторе постоянного давления не выше 10 Па. Для улавливания адсорбированной воды использовали ловушку с жидким азотом. После охлаждения ячейки ее заполняли аргоном и вносили в перчаточный бокс

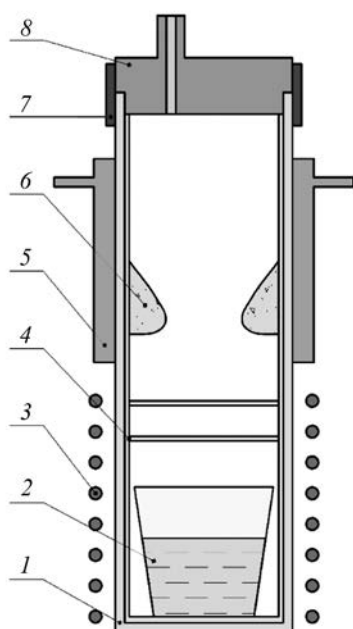


Рис. 1. Схема кристаллизатора для дистилляции BeF_2

1 – реторта из кварцевого стекла; 2 – стеклоглеродный тигель с расплавом фторида бериллия; 3 – печь сопротивления; 4 – никелевая вставка с крышкой и экранами; 5 – рубашка водяного охлаждения; 6 – сконденсированная соль фторида бериллия; 7 – резиновое кольцо; 8 – крышка из фторопласта

Fig. 1. Diagram of crystallizer for BeF_2 distillation

1 – fused silica retort; 2 – glassy carbon crucible with beryllium fluoride melt; 3 – resistance furnace; 4 – nickel insert with cover and screens; 5 – water cooling jacket; 6 – condensed beryllium fluoride salt; 7 – rubber ring; 8 – PTFE cover

с контролируемой атмосферой аргона. Высушенные соли хранили в перчаточном боксе в герметичных контейнерах.

Для очистки фторида бериллия использовали метод дистилляции, для чего предварительно осушенный BeF_2 загружали в тигель из стеклоглерода и помещали в пробирку. Схема кристаллизатора показана на рис. 1.

Кристаллизатор представлял собой реторту из кварцевого стекла. На внутренней поверхности ячейки между горячей и холодной зонами была закреплена никелевая вставка. Верхняя часть ячейки имела принудительное воздушное охлаждение для эффективной конденсации BeF_2 . Ячейку вакуумировали до остаточного давления не более 10 Па и затем нагревали до 950–1000 °С. Несмотря на то, что температура кипения фторида бериллия составляет 1327 °С, уже при $t = 850$ °С давление паров достигает 5 мм рт. ст. [26–28]. После дистил-

ляции ячейку заполняли аргоном и переносили в перчаточный бокс с инертной атмосферой аргона. Сконденсированный продукт представлял собой стеклообразную массу, которая легко механически отделялась от никеля.

Сплавление подготовленных фторидов осуществляли в печи, находящейся в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона. Стеклоуглеродный тигель с заранее взвешенными навесками индивидуальных фторидов загружали в печь сопротивления и нагревали до 700 °С. Соль выдерживали в расплавленном состоянии при данной температуре в течение 2 ч для ее гомогенизации.

Фазовый состав соли $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ определяли методом РФА на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) (рис. 2). Образец состоит из одной фазы и представляет собой соединение Li_2BeF_4 , что согласуется с диаграммой состояния системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ [4]. Концентрации примесных элементов в расплаве $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ приведены ниже, мас. %:

Fe.....	0,008	В.....	0,005
В.....	0,003	Mg.....	0,008
Al.....	0,012	Na.....	0,2
Cu.....	0,00001	Cr.....	0,0004
		Σ.....	0,2337

Состав $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2$ с пониженным содержанием BeF_2 получали путем разбавления композиции $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ осушенным LiF .

Тетрафторид урана (UF_4) квалификации ХЧ очищали с помощью фторида аммония по методике, приведенной в работе [29].

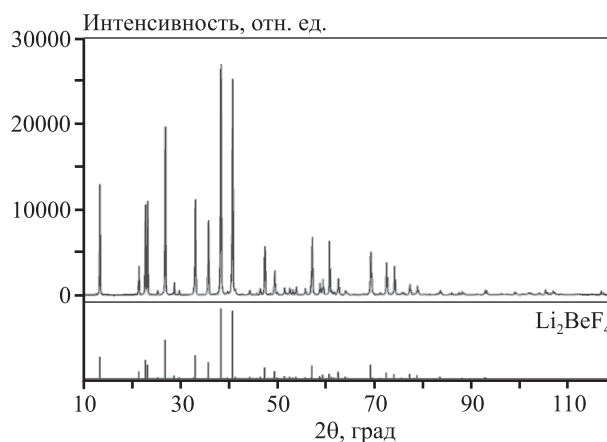


Рис. 2. Рентгенограмма соли $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$

Fig. 2. X-ray pattern of $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ salt

Для получения композиций $\text{LiF—BeF}_2\text{—UF}_4$ с содержанием 1 и 2 мол.% UF_4 готовили шихту из предварительно подготовленных солей LiF , Li_2BeF_4 и UF_4 . Шихту помещали в стеклоглеродный тигель и сплавляли в печи, находящейся в боксе с инертной атмосферой аргона.

Метод ротационной вискозиметрии

Для измерения вязкости расплавов LiF—BeF_2 использовали высокотемпературный ротационный реометр (вискозиметр) FRS-1600 («Anton Paar», Австрия), который работает в широком температурном диапазоне 300–1500 °С. Принцип его действия аналогичен работе вискозиметра Brookfield (США), который использовался для измерения вязкости расплавов LiF—BeF_2 в лаборатории ORNL [30], — посредством пересчета крутящего момента, необходимого для вращения ротора прибора с постоянной скоростью при погружении его в расплав. Отличие состоит в том, что внешний цилиндр неподвижен, а внутренний — вращается. Исследуемый расплав находится между двумя коаксиально расположенными графитовыми цилиндрами с малым зазором (2 мм), необходимым для сдвига исследуемой среды. Вращательное движение внутреннего цилиндра (ротора) передается

другой поверхности посредством движения вязкой среды. Таким образом, момент вращения ротора является мерой вязкости.

Температуру исследуемого образца измеряли Pt/Pt—Rh-термопарой (тип S), встроенной в реометр FRS-1600 и расположенной в середине горячей зоны. Перед запуском прибора термопару калибровали с помощью контрольной термопары, которую помещали внутрь рабочей зоны тигля. Измерения вязкости расплавов LiF—BeF_2 проводили в атмосфере инертного газа, который подавался снизу установки через специальные форсунки.

Согласно результатам расчета погрешности измерений физических свойств расплавов LiF—BeF_2 , проведенного Центром метрологии и сертификации ИВТЭ УрО РАН, относительная погрешность измерения вязкости расплавов ротационным методом не превышает 1,5 %.

Результаты и их обсуждение

Выбор параметра «скорость сдвига»

Для получения корректных значений вязкости необходимо, чтобы в образце установилось ламинарное течение. Для определения параметров, обеспечивающих условия ламинарности, снимали так

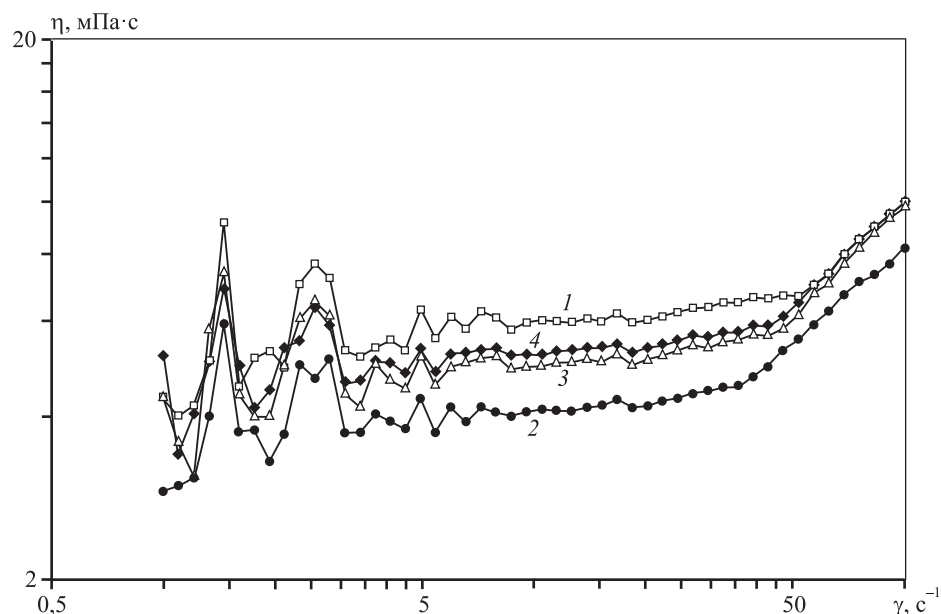


Рис. 3. Кривые вязкости расплавов на основе LiF—BeF_2 при $t = 700$ °С

1 – $0,66\text{LiF—}0,34\text{BeF}_2$; 2 – $0,73\text{LiF—}0,27\text{BeF}_2$; 3 – $0,73\text{LiF—}0,27\text{BeF}_2 + 1\%\text{UF}_4$; 4 – $0,73\text{LiF—}0,27\text{BeF}_2 + 2\%\text{UF}_4$

Fig. 3. Viscosity curves of LiF—BeF_2 -based melts at $t = 700$ °C

1 – $0,66\text{LiF—}0,34\text{BeF}_2$; 2 – $0,73\text{LiF—}0,27\text{BeF}_2$; 3 – $0,73\text{LiF—}0,27\text{BeF}_2 + 1\%\text{UF}_4$; 4 – $0,73\text{LiF—}0,27\text{BeF}_2 + 2\%\text{UF}_4$

называемую кривую вязкости, которая представляет собой зависимость динамической вязкости исследуемого расплава от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) при постоянной температуре.

Выбор параметра «скорость сдвига» проводили по кривым вязкости 4 исследуемых расплавов, полученным при температуре 700 °С (рис. 3). При малых скоростях сдвига $\dot{\gamma} < 6 \text{ с}^{-1}$ наблюдается большой разброс точек. Это связано с низкой скоростью ламинарного течения расплава, которую можно достоверно измерить, только увеличивая время измерения каждой точки, что приведет к значительному увеличению длительности эксперимента. При высоких значениях $\dot{\gamma} > 20\div30 \text{ с}^{-1}$ наблюдается повышение вязкости, т.е. ламинарное движение расплава нарушается.

Таким образом, для всех исследованных составов вязкость не зависит от скорости сдвига в интервале $\dot{\gamma} = 6\div20 \text{ с}^{-1}$. Для измерения температурной зависимости вязкости было выбрано постоянное значение $\dot{\gamma} = 11 \text{ с}^{-1}$.

Температурная зависимость вязкости расплавов $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$

Вязкость расплавов состава $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ измеряли многие исследователи [9, 11, 14–16, 19]. Сравнение полученных нами и литературных данных в широком температурном интервале, составляющем более 500 °С, приведено на рис. 4. Видно, что результаты наших исследований хорошо согласуются с литературными данными. Это подтверждает надежность применяемой методики измерения вязкости ротационным методом с помощью реометра FRS-1600. Тем не менее при рассмотрении более узкого температурного диапазона (интервал рабочих температур ЖСР составляет 650–750 °С) заметны различия. В указанном диапазоне полученные нами значения вязкости расплава $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ наиболее хорошо совпадают с результатами работ [9, 11] (в пределах 7 %) и [14, 16] (10 %).

Температурная зависимость вязкости расплавов $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + \text{UF}_4$

Температурная зависимость вязкости расплавов $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ и $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ в широком температурном интервале (от температуры ликвидуса до 800 °С) представлена на рис. 5.

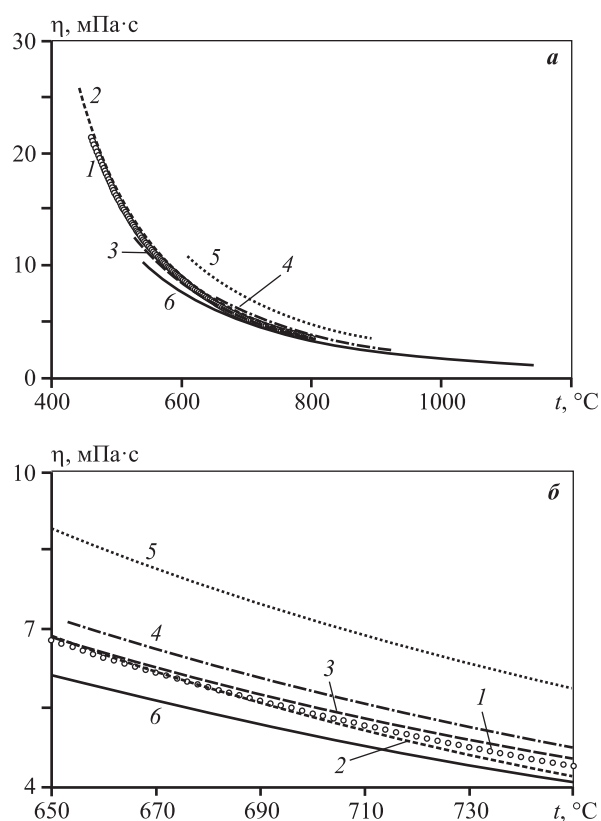


Рис. 4. Вязкость расплава $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ по данным разных авторов
1 – наши данные, 2 – [9], 3 – [11], 4 – [14], 5 – [15], 6 – [16]

Fig. 4. $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$ melt viscosity according to different authors

1 – our data, 2 – [9], 3 – [11], 4 – [14], 5 – [15], 6 – [16]

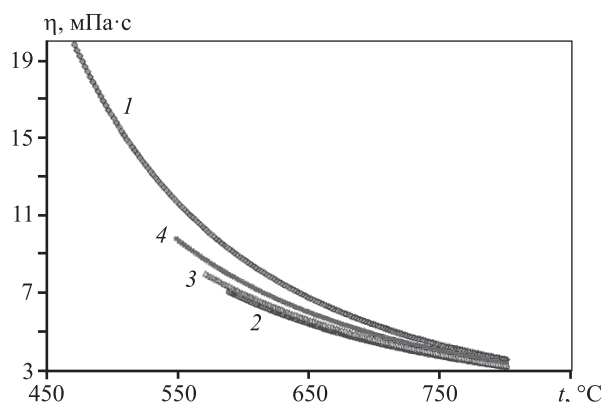


Рис. 5. Вязкость расплавов на основе системы LiF–BeF₂
1 – $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$, 2 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2$,
3 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + 1\%\text{UF}_4$, 4 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + 2\%\text{UF}_4$

Fig. 5. Viscosity of melts based on LiF–BeF₂ system
1 – $0,66\text{LiF}-0,34\text{BeF}_2$, 2 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2$,
3 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + 1\%\text{UF}_4$, 4 – $0,73\text{LiF}-0,27\text{BeF}_2 + 2\%\text{UF}_4$

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) и значения вязкости расплавов на основе системы LiF–BeF₂

Table 2. Equation (1) coefficients and viscosity values of melts based on LiF–BeF₂ system

Состав расплава, мол. %	Коэффициенты уравнения (1)		η, мПа·с	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>t</i> = 650 °С	750 °С
0,66LiF–0,34BeF ₂	–0,40	804,52	6,88±0,05	4,71±0,04
0,73LiF–0,27BeF ₂	–0,31	682,53	5,50±0,04	3,98±0,03
0,73LiF–0,27BeF ₂ –1UF ₄	–0,28	672,91	5,69±0,04	4,14±0,03
0,73LiF–0,27BeF ₂ –2UF ₄	–0,36	743,00	6,07±0,05	4,27±0,03

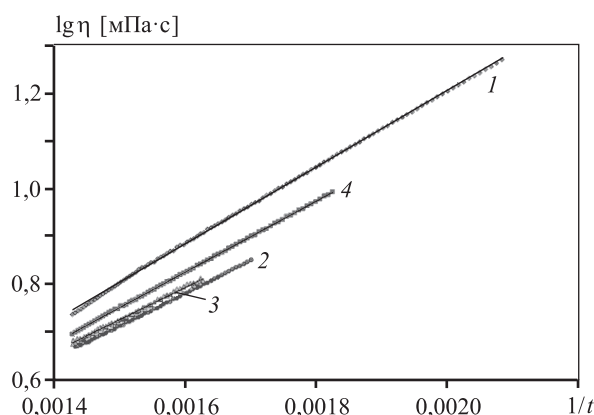


Рис. 6. Температурная зависимость вязкости расплавов на основе системы LiF–BeF₂ в полулогарифмических координатах

1 – 0,66LiF–0,34BeF₂; 2 – 0,73LiF–0,27BeF₂;
3 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 1% UF₄; 4 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 2% UF₄

Fig. 6. Viscosity index of melts based on LiF–BeF₂ system in semilog coordinates

1 – 0,66LiF–0,34BeF₂; 2 – 0,73LiF–0,27BeF₂;
3 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 1% UF₄; 4 – 0,73LiF–0,27BeF₂ + 2% UF₄

Экспериментально полученные значения вязкости в широком температурном интервале можно описать линейным уравнением общего вида

$$\lg \eta = a + b/t, \quad (1)$$

где η — динамическая вязкость, мПа·с; a и b — экспериментальные константы; t — температура, °С.

В полулогарифмических координатах температурная зависимость вязкости расплавов приведена на рис. 6. Коэффициенты уравнения (1) и значения вязкости при $t = 650$ и 750 °С представлены в табл. 2.

Видно, что значения a и b заметно отличаются

для исследуемых композиций, что указывает на существенную зависимость вязкости расплавов на основе LiF–BeF₂ от состава и температуры.

Повышение доли LiF в расплавленной смеси LiF–BeF₂ приводит к уменьшению вязкости. Так, изменение соотношения концентраций $x_{(\text{LiF})} : x_{(\text{BeF}_2)}$ с 2 : 1 до 2,7 : 1 привело к понижению вязкости расплава LiF–BeF₂ на 15 % при $t = 750$ °С и на 20 % при 650 °С.

Согласно данным табл. 2 вязкость расплавов 0,73LiF–0,27BeF₂ с добавками UF₄ уменьшается на 30 % с повышением температуры на 100 °С (в интервале 650–750 °С). При добавке 2 мол. % UF₄ вязкость расплава кандидатной топливной соли для ЖСР возрастает в среднем на 10 %.

Заключение

Методом ротационной вискозиметрии в широком температурном интервале получены температурные зависимости динамической вязкости кандидатных составов расплавов солей фторидов лития и бериллия, рассматриваемых в качестве топлива и теплоносителя для ЖСР сжигателя долгоживущих актинидов из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) водо-водяного энергетического реактора 1000/1200.

Полученные результаты для эвтектического состава 0,66LiF–0,34BeF₂ согласуются с наиболее надежными литературными данными в пределах 7–10 % в температурном интервале 650–750 °С. Измерена температурная зависимость вязкости расплава 0,73LiF–0,27BeF₂. Его вязкость ниже, чем расплава 0,66LiF–0,34BeF₂, тем не менее добавки UF₄ приводят к ее повышению.

Температурные зависимости вязкости исследуемых расплавов описываются линейным уравнением $\lg \eta = a + b/t$, однако температурные коэффициенты у них заметно отличаются, что указывает на существенную зависимость вязкости расплавов LiF—BeF_2 и $\text{LiF—BeF}_2\text{—UF}_4$ от состава и температуры.

Работа выполнена в рамках договора
№ 24-21-226/17151/501 от 14.04.2021
(заказчик — ФГУП «ГХК», г. Железнодорожск).

Acknowledgments: The research was conducted under Contract № 24-21-226/17151/501 dated 14.04.2021 (customer is Federal State Unitary Enterprise «Mining and Chemical Combine», Zheleznogorsk).

Литература/References

- Williams D.F., Britt P.F. Molten salt chemistry workshop: Report for the US department of energy, office of nuclear energy workshop. USA. Oak Ridge National Laboratory, 2017.
- Игнатъев В.В., Фейнберг О.С., Загитъко А.В., Мерзляков А.В., Суренков А.И. Жидкосольевые реакторы: Новые возможности, проблемы и решения. *Атомная энергия*. 2012. Т. 112. Вып. 3. С.135—143.
Ignat'ev V.V., Fejnberg O.S., Zagit'ko A.V., Merzljakov A.V., Surenkov A.I. Liquid salt reactors: new opportunities, problems and solutions. *Atomnaya energiya*. 2012. Vol. 112. Iss. 3. P. 135—143 (In Russ.).
- Fradrickson G., Cao G., Gakhar R., Yoo T.-S. Molten salt reactor. Salt processing — Technology status. USA. Idaho National Laboratory, 2018. No. INL/EXT-18-51033.
- Benes O., Konings R.J.M. Thermodynamic properties, and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications. *J. Fluor. Chem.* 2009. No. 130. P. 22—29.
- Holcomb D.E., Cetiner S.M. An overview of liquid-fluoride-salt heat transport systems: report. USA. Oak Ridge National Laboratory, 2010. No. ORNL-TM-2010/156.
- Williams D.F., Clarno K.T. Evaluation of salt coolants for reactor applications. *Nucl. Technol.* 2008. Vol. 163. Iss. 3. P. 330—343.
- Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop. USA. Oak Ridge National Laboratory, 2006. No. ORNL/TM-2006/69.
- Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterisation of molten salts for their application to molten salt reactors. *PAM review. Energy Sci. Technol.* 2019. No. 6. P. 38—55. DOI: 10.5130/pamr.v6i0.1546.
- Blanke B.C., Bousquet E.N., Curtis M.L., Murphy E.L. Density and viscosity of fused mixtures of lithium, beryllium, and uranium fluorides: AEC research and development report. USA. Mound Laboratory, 1956. No. MLM-1086.
- Cohen S.I., Jones T.N. Viscosity measurements on molten fluoride mixtures: AEC research and development report. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1957. No. ORNL-2278.
- Cantor S., Cooke J.W., Dworkin A.S., Robbins G.D., Thomas R.E., Watson G.M. Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts: Report. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1968. No. ORNL-TM-2316.
- Cantor S., Ward W.T., Moynihan C.T. Viscosity and density in molten $\text{BeF}_2\text{—LiF}$ solutions. *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50. No. 7. P. 2874—2879.
- Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. Vol. 17. Iss. 2. P. 1—77.
- Desyatnik V.N., Nechaev A.I., Chervinskii Y.F. Viscosity of molten mixtures of beryllium fluoride with lithium and sodium fluorides. *J. Appl. Chem.* 1981. Vol. 54. Iss. 10. P. 2310—2313.
- Мерзляков А.В., Игнатъев В.В., Абалин С.С. Измерение кинематической вязкости расплава молярного состава $73\text{LiF—}27\text{BeF}_2$ и влияние на вязкость добавок трифторида церия и тетрафторида циркония. *Атомная энергия*. 2018. Т. 125. No. 2. С. 86—89.
Merzljakov A.V., Ignat'ev V.V., Abalin S.S. Measurement of the kinematic viscosity of a melt of molar composition $73\text{LiF—}27\text{BeF}_2$ and the effect of cerium trifluoride and zirconium tetrafluoride additives on the viscosity. *Atomnaya energiya*. 2018. Vol. 125. Iss. 2. P. 86—89 (In Russ.).
- Abe Y., Kosugiyama O., Nagashima A. Viscosity of LiF—BeF_2 eutectic mixture ($x_{\text{BeF}_2} = 0.328$) and LiF single salt at elevated temperatures. *J. Nucl. Mater.* 1981. No. 99. P. 173—183.
- Tasidou K.A., Magnusson J., Munro T., Assael M.J. Reference correlations for the viscosity of molten LiF—NaF—KF , LiF—BeF_2 , and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2019. Vol. 48. Iss. 4. No. 043102. P. 1—9.
- Briggs R.B. Molten-salt reactor program, semiannual progress report. Period ending July 31, 1963. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1963. No. ORNL-3529.
- Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-tempera-

- ture reactor (AHTR): Report. USA. Oak Ridge National Laboratory, 2006. No. ORNL-TM-2006/12.
20. Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report. Period ending August 31, 1969. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1970. No. ORNL-4449.
21. Smith A.L., Capelli E., Konings R.J.M., Gheribic A.E. A new approach for coupled modelling of the structural and thermo-physical properties of molten salts. Case of a polymeric liquid LiF–BeF₂. *J. Molec. Liq.* 2020. No. 299. P. 1–24.
22. Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A. Simulation of the liquid-vapor interface of molten LiBeF₃. *Comptes Rendus Chimie*. 2007. No. 10. P. 1131–1136.
23. MacPherson H.G. Molten-salt reactor project quarterly progress report. Period ending January 31, 1959. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1959. No. ORNL-2684.
24. MacPherson H.G. Molten-salt reactor project quarterly progress report. Period ending April 30, 1959. USA. Oak Ridge National Laboratory, 1959. No. ORNL-2723.
25. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori, 2018.
26. Yaws C.L. The Yaws handbook of vapor pressure. Antoine coefficients. Kidlington, Oxford: Gulf Professional Publ., 2015.
27. Olander D.R., Fukuda G.T., Baes Jr.C.F. Equilibrium pressures over BeF₂/LiF (LiF–BeF₂) molten mixtures. *Fusion Sci. Technol.* 2002. Vol. 41. Iss. 2. P. 141–150.
28. Cantor S. Vapor pressures of BeF₂ and NiF₂. *J. Chem. Eng. Data*. 1965. Vol. 10. Iss. 3. P. 237–238.
29. Il'ina E., Mushnikov P., Pershina S., Rudenko A., Redkin A., Zaikov Yu., Kholkina A., Voronin V. Thermal properties of LiF–BeF₂ and LiF–BeF₂–UF₄ systems as applied to molten salt reactor technologies. *J. Molec. Liq.* 2021. Vol. 344. Art. 117731.
30. Wakeham W.A., Nagashima A., Sengers J.V. International union of pure and applied chemistry, commission on thermodynamics. Measurement of the transport properties of fluids. Boston: Blackwell Scientific Publ., 1991.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2022 г. В.Б. Деев^{1,2}, Е.С. Прусов³, Э.Х. Ри⁴

¹ Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай

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

³ Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир, Россия

⁴ Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия

Статья поступила в редакцию 18.08.21 г., доработана 02.10.21 г., подписана в печать 12.10.21 г.

Аннотация: Настоящий обзор посвящен известным теоретическим и экспериментальным результатам в области использования физических методов обработки расплавов при получении металломатричных композиционных материалов в условиях литейно-металлургических технологических процессов. Рассмотрены возможности, преимущества и недостатки различных способов физических воздействий с позиции их влияния на структурно-морфологические характеристики, физико-механические и эксплуатационные свойства литых композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов. Представлена классификация и дано развернутое описание физических методов обработки расплавов при получении металломатричных композитов в зависимости от состояния расплава в ходе обработки (при плавке, заливке, кристаллизации) и по физическому принципу накладываемых воздействий (тепловые, электромагнитные, кавитационные, механические и др.). Изложены современные представления о закономерностях и механизмах влияния обработки расплава физическими методами на процессы структуро- и фазообразования металломатричных композитов в литом состоянии. С качественных и количественных позиций описаны известные к настоящему времени эффекты воздействия на их структуру, в частности связанные с изменением смачиваемости частиц, их распределения, дисперсности и морфологии, а также структурного состояния матричного материала. Систематизированы данные о свойствах металломатричных композитов, полученных с применением физических воздействий на расплав при плавке и кристаллизации. Показаны перспективы развития и практического применения физических воздействий на расплавы при получении металломатричных композитов на основе различных матричных материалов и систем армирования, включая эндогенно-, экзогенно- и комплексно-армированные композиционные материалы. Обсуждаются приоритетные направления теоретических исследований и экспериментальных разработок, раскрываются дискуссионные области и вопросы в области получения металломатричных композитов с применением физических воздействий на расплавы при плавке и кристаллизации. На основе системного анализа ключевых проблем, ограничивающих широкое промышленное использование физических методов обработки расплавов, предложены области будущих исследований в данном направлении.

Ключевые слова: расплав, физические методы обработки расплава, литые металломатричные композиты, структурно-морфологические характеристики, литейно-металлургические технологии.

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

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

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

Для цитирования: Деев В.Б., Прусов Е.С., Ри Э.Х. Физические методы обработки расплавов металломатричных композитов: Современное состояние и перспективы. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 2. С. 43–59.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-2-43-59.

Physical methods of processing melts of metal matrix composites: Current state and prospects

V.B. Deev^{1,2}, E.S. Prusov³, E.Kh. Ri⁴

¹ Wuhan Textile University, Wuhan, P.R. China

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

³ Vladimir State University n.a. A. and N. Stoletovs, Vladimir, Russia

⁴ Pacific National University, Khabarovsk, Russia

Received 18.08.2021, revised 02.10.2021, accepted for publication 12.10.2021

Abstract: This review focuses on the known theoretical and experimental results in the field of obtaining metal matrix composite materials by processing the melts using physical methods in the conditions of casting and metallurgical processes. The possibilities, advantages and disadvantages of various physical impact methods are considered from the standpoint of their effect on the structural and morphological characteristics, physicomechanical and operational properties of cast composite materials based on aluminum and its alloys. The paper provides a classification and a detailed description of physical methods used for melt processing when obtaining metal matrix composites depending on the melt state during processing (melting, pouring and crystallization) and according to the physical principle of the effects applied (thermal, electromagnetic, cavitation, mechanical, etc). The paper describes a contemporary view of the laws and mechanisms of the effect exerted by melt processing using physical methods on the structure and phase formation processes of as-cast metal matrix composites. The currently known effects of the impact on their structure are described from a qualitative and quantitative point of view, in particular, effects associated with a change in the wettability of particles, their distribution, dispersion and morphology, as well as with a change in the structural state of the matrix material. The paper systematizes the data on the properties of metal matrix composites obtained using physical impacts on the melt during melting and crystallization. The research shows the prospects for the development and practical application of physical impact methods for melts in the production of metal matrix composites based on various matrix materials and reinforcement systems including endogenously, exogenously and integrally reinforced composite materials. Priority areas of theoretical research and experimental development are discussed highlighting discussion areas and issues in the field of obtaining metal matrix composites using physical impacts on melts during melting and crystallization. Areas for future research in this field are proposed based on the systematic analysis of key problems limiting the widespread industrial use of physical methods for melt processing.

Keywords: melt, physical methods of melt processing, cast metal matrix composites, structural and morphological characteristics, casting and metallurgical technologies.

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

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

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

For citation: Deev V.B., Prusov E.S., Ri E.Kh. Physical methods of processing melts of metal matrix composites: Current state and prospects. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 43–59 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-2-43-59.

Введение

Возможности дальнейшего улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств традиционных сплавов за счет легирования или модифицирования к настоящему времени практически исчерпаны [1–3]. Значительные резервы в их повышении открываются при реализации в материале принципа армированной гетерофазной структуры, положенного в основу создания литых металломатричных композиционных материалов (КМ) [4]. Поэтому последние десятилетия характеризуются постоянно возрастающим интересом

к литым композиционным материалам на основе цветных металлов и сплавов, упрочнение которых микро-, субмикро- и наноразмерными частицами обеспечивает высокие удельную прочность, модуль упругости, демпфирующие показатели, износостойкость и другие ценные свойства [5].

Применение композитов позволяет значительно повысить конструкционные и функциональные характеристики изделий в сравнении с традиционными сплавами и расширить температурно-силовые интервалы их эксплуатации, обеспечивая

снижение массы узлов и конструкций при одновременном повышении надежности и долговечности их работы [6]. Однако существующие технологии получения литых КМ, как правило, трудоемки и многостадийны, характеризуются низкой производительностью и большими энергозатратами. Во многом это обусловлено значительными технологическими трудностями, возникающими вследствие плохой смачиваемости экзогенных армирующих частиц металлическими расплавами и, как следствие, низкого уровня адгезионной связи на межфазных границах, коагуляции и деградации вводимых частиц, газонасыщения и окисления матричного сплава и других факторов.

При получении металломатричных композитов в условиях жидкофазных технологических процессов главной проблемой, которую приходится решать ученым и практикующим специалистам, являются сложности введения экзогенных неметаллических частиц в матричные металлические расплавы [7]. Эта проблема в значительной степени сопряжена с обеспечением физико-химической совместимости матрицы и армирующей фазы. Металломатричные КМ представляют собой термодинамически неравновесные гетерофазные системы, отличающиеся развитой сетью внутренних поверхностей раздела компонентов, поэтому их получение сопряжено с активным протеканием различных процессов межфазного взаимодействия между матричным расплавом и армирующими частицами [8].

Для получения бездефектной литой структуры с плотной адгезией между компонентами композита необходимо, с одной стороны, обеспечивать некоторую степень межфазного взаимодействия за счет различных технологических приемов для формирования адгезионных связей, а с другой — ограничивать интенсивные химические реакции на межфазных границах для исключения возможной деградации армирующей фазы.

Известны различные способы совмещения металлических сплавов с дисперсной упрочняющей фазой: твердофазное или жидкофазное компактирование порошковых смесей, литейные технологии пропитки пористых каркасов из порошков или механическое замешивание наполнителей в расплав [9–11]. Наиболее распространенным в промышленности методом получения литых металломатричных КМ является механическое замешивание частиц армирующей фазы в металлические расплавы [12]. В таких процессах рас-

плавленный металл перемешивается с помощью погруженного в него импеллера с одновременной подачей порошкообразных частиц. Совокупность технологических задач, которые приходится решать при получении композитов этим методом, включает обеспечение смачиваемости частиц матричным расплавом, предотвращение агломерации частиц, предотвращение флотации или седиментации частиц, а также интенсивного окисления и газонасыщения расплава при активном перемешивании импеллером [13]. Тенденция к агломерации усиливается при уменьшении размеров армирующих частиц, в особенности при переходе к использованию наноразмерных частиц [14].

В последнее время были разработаны новые способы получения металломатричных КМ, основанные на синтезе эндогенных армирующих фаз непосредственно в расплаве за счет протекания контролируемых экзотермических реакций между порошками исходных соединений-прекурсоров и металлическим расплавом [15, 16]. Эта технология получила название «реакционного литья», или *in situ* процесса. Композиты, полученные в таких процессах, обладают более высоким уровнем адгезионных связей на поверхностях раздела наполнитель—матрица благодаря близкому решеточному соответствию контактирующих фаз, термодинамической стабильности, лучшему распределению и дисперсности наполнителя, что в итоге обеспечивает более высокие механические и эксплуатационные свойства материала [17].

Процессы реакционного синтеза дают возможность регулировать фракционный состав и морфологические характеристики образующихся эндогенных армирующих фаз путем выбора технологических режимов жидкофазного совмещения компонентов [18]. Кроме того, методы *in situ* синтеза КМ хорошо адаптируются к условиям массового производства благодаря высокой производительности и относительно низкой стоимости готовых композитов. Новые более широкие возможности для регулирования свойств металломатричных КМ открываются при комплексном армировании матриц эндогенными и экзогенными наполнителями различных природы и размеров, в том числе наноразмерными, формируемыми при протекании реакций *in situ* между компонентами композиционных смесей и матричным расплавом [19].

В настоящее время в промышленных технологиях машиностроительного литья получают

распространение способы внешних физических модифицирующих воздействий на расплавы — высокотемпературные перегревы, электрический ток, магнитное поле, ультразвук, вибрация и др. [20], которые способствуют получению мелкозернистой структуры и повышению механических и эксплуатационных свойств отливок без введения специальных модифицирующих добавок. Основное достоинство физических воздействий заключается в том, что они не меняют химический состав расплава и не приводят к накоплению нежелательных примесей в литейных сплавах при дальнейших переплавах [21]. Применение некоторых их видов позволяет использовать повышенное количество вторичных материалов при плавке без потери качества получаемого сплава [22]. Многочисленные положительные эффекты, достигнутые к настоящему времени при воздействии на металлические расплавы внешних полей различной физической природы (ультразвуковых, электрических, магнитных и др.), позволяют рассматривать такие методы обработки расплавов перспективным направлением развития жидкофазных технологических процессов получения металлматричных КМ.

Широкое многообразие разработанных и опробованных на практике таких технологий требует обобщения и систематизации, а также выявления перспективных направлений их использования при получении литых металлматричных композитов, что и являлось целью настоящего обзора.

Классификация физических методов обработки расплавов металлматричных композитов

В табл. 1 на основе данных [23—25] предложена обобщенная классификация опробованных к настоящему времени физических методов обработки расплавов металлматричных композитов в зависимости от состояния расплава в ходе обработки и физического принципа накладываемых воздействий.

В настоящее время общепринятым является мнение о том, что металлические расплавы микронеоднородны, при этом их микронеоднородность обусловлена существованием термически устойчивых атомных микрогруппировок (кластеров). Известно [26], что на стадии приготовления любого жидкого сплава, даже после расплавления всех компонентов, в ней продолжается переход от различных типов ближнего порядка компонентов шихты к иной более однородной для формирующегося сплава атомной структуре. Это сопровождается изменением межчастичных взаимодействий и процессов атомной сегрегации. Изменение внешних условий, например температуры, приводит к изменению структуры ближнего порядка (межатомных расстояний, координационных чисел, геометрии расположенных атомов и размеров кластеров и т.д.) [27].

Сущность температурно-временной обработки заключается в нагреве расплава до определенной температуры и последующей изотермической

Таблица 1. Классификация наиболее распространенных физических методов обработки расплавов металлматричных композитов

Table 1. Classification of most widespread physical methods for processing melts of metal matrix composites

Физические воздействия	Состояние расплава (стадия технологического процесса)		
	Плавка	Заливка	Кристаллизация
Тепловые	Термовременная обработка	—	—
	Термоскоростная обработка		
Электромагнитные	Обработка магнитным полем	Обработка магнитным полем	Обработка магнитным полем
	Облучение наносекундными электромагнитными импульсами	Обработка электрическим током	Обработка электрическим током
	Магнитогидродинамическое перемешивание		
Кавитационные	Ультразвуковая обработка	Ультразвуковая обработка	Ультразвуковая обработка
	Акустическая обработка	Вибрационная обработка	Вибрационная обработка

выдержке при этой температуре [28]. Такая обработка может способствовать повышению степени гомогенизации расплава, что приводит при кристаллизации к более равномерной и дисперсной структуре сплава. Предполагается, что использование тепловых воздействий позволяет уменьшить микронеоднородное состояние расплава и за счет этого оказывает модифицирующее влияние на структуру получаемых сплавов, повышая служебные и механические свойства литых изделий.

Параметры перегрева (температура и выдержка расплава) при температурно-временной обработке определяются предварительными экспериментами. Часто для оценки влияния температуры на свойства сплава используют экспериментальные данные о физических свойствах расплавов (вязкость, плотность, поверхностное натяжение, электросопротивление) при варьируемых температурах нагрева и последующего охлаждения [29]. При появлении гистерезиса на кривых нагрева и охлаждения судят о необратимом изменении состояния структуры расплава и считают температуру проявления гистерезиса (и близкий к ней интервал) оптимальной температурой температурно-временной обработки. При этом существенное влияние на возможность проведения и эффективность температурно-временной обработки может оказать тип используемого плавильного агрегата [30]. Особенный интерес представляет использование температурно-временной обработки при применении повышенного количества низкосортной шихты при плавке.

Термоскоростная обработка [31] отличается от температурно-временной тем, что расплав после проведения перегрева и выдержки резко охлаждают до температуры заливки или температуры рафинирования добавками твердой шихты. Благодаря низкой скорости структурных изменений в жидкой фазе быстрое охлаждение расплава может в значительной степени подавлять трансформацию кластеров и других различных атомных группировок [32, 33]. Таким образом, резкое охлаждение перед разливкой позволяет более эффективно сохранить достигнутые изменения структуры расплава, фиксируя эффект перегрева [34].

Как показывает практика, электромагнитные воздействия (электрический ток, магнитное поле, наносекундные электромагнитные импульсы и т.д.) являются перспективными способами физического воздействия на металлические расплавы. Теоретические и технологические основы данных

технологий развиваются в работах [35—37] и многих других. Сущность такой обработки заключается в том, что под влиянием электромагнитных воздействий на кристаллизующийся расплав существенно изменяются силы межатомного взаимодействия, определяющие качество литого металла, которое зависит от структуры и свойств расплава [38]. Наложение электромагнитных полей способствует переохлаждению расплава, росту скорости кристаллизации, при этом измельчается размер первичных кристаллов и повышается макроплотность литой структуры [39]. Однако эти технологии пока не получили широкого применения при изготовлении фасонных отливок, во многом вследствие недостаточной изученности зависимостей изменения уровня свойств от объема обрабатываемого металла.

Обработку расплавов электрическим током можно проводить как непосредственно в жидком состоянии, так и в процессе кристаллизации [40]. Для литейного производства большой интерес представляет обработка расплава при кристаллизации в литейной форме. Электрический ток при воздействии на расплав оказывает влияние на его течение в полости формы и на процессы тепло-массопереноса, позволяя в определенной степени управлять структурой и свойствами отливок. Наряду с этим значительные успехи в данном направлении достигнуты при воздействии электрическим потенциалом на металлические материалы в процессах деформационной обработки литых заготовок [41, 42].

Применение электрических и магнитных полей при плавке и кристаллизации сплавов для получения модифицирующего эффекта изучалось на протяжении многих лет [43]. Проведенные исследования позволили установить существенное повышение механических свойств при использовании различных технологий обработки расплавов, основанных на действии электромагнитных полей, в частности вращающегося электромагнитного поля, импульсных магнитных осцилляций, наносекундных электромагнитных импульсов и др. [44, 45] Вместе с тем исследования по использованию электрических и магнитных полей для улучшения структурных параметров литых металломатричных композитов пока представлены ограниченно. При этом имеющиеся достижения по эффективному управлению структурой неармированных металлических сплавов составляют основу для успешного использования электромаг-

нитных воздействий при вводе микро- и наноразмерных армирующих частиц в расплавы.

Системы электромагнитного перемешивания расплавов оказывают бесконтактное воздействие на жидкий металл [46]. В зависимости от разницы плотностей с матричным расплавом армирующие частицы могут быть подвержены флотации либо седиментации вследствие сил гравитации. Потоки жидкого металла, возникающие при электромагнитном перемешивании, предотвращают седиментацию частиц, способствуя их более равномерному распределению в объеме расплава. Многочисленными исследованиями было показано, что импульсные электромагнитные поля при воздействии на расплавленные металлы позволяют не только существенно измельчить первичные зерна, но и менять их морфологию за счет фрагментации дендритов [47–50].

При наложении импульсных магнитных полей параллельно поверхности расплава создается сила Лоренца из-за взаимодействия импульсного магнитного поля и индуцированного электрического тока, вызывающая вибрацию жидкого металла, что приводит к измельчению зерна [51]. Однако детальные механизмы модифицирующего воздействия такой обработки на структуру алюминиевых сплавов остаются дискуссионными. Исследования многих специалистов, работающих в этих направлениях в последние десятилетия, направлены преимущественно на изучение влияния импульсных электромагнитных полей на размеры и морфологию структурных составляющих в алюминиевых сплавах, а также на перераспределение легирующих элементов в процессах микро- и макросегрегации во взаимосвязи со свойствами и характеристиками получаемых литых заготовок [52–55].

Ультразвуковые волны высокой интенсивности способны индуцировать в металлических расплавах области кавитации и акустические потоки [56]. Применительно к металломатричным композитам подобные эффекты сопровождаются разрушением конгломератов частиц, дроблением крупных частиц на более мелкие, дегазацией и измельчением структуры матричного сплава [57]. Недостатками метода ультразвуковой обработки расплавов является растворение материала излучателя за счет взаимодействия с обрабатываемым расплавом при высокой температуре, что может приводить к изменению акустических характеристик и снижению качества обработки, а также к насыщению расплава нежелательными примесями. Проблема

растворения излучателей частично решается применением для их изготовления тугоплавких материалов на основе ниобия, тантала и др.

Влияние обработки расплавов физическими методами на процессы структуро- и фазообразования металломатричных композитов

По результатам анализа и обобщения экспериментальных данных, приведенных в работах [58–61 и др.], в табл. 2 систематизированы методы физических воздействий, опробованные к настоящему времени при получении литейных композитов на основе алюминиевых сплавов. При анализе учитывали существенные различия в поведении армирующих частиц под влиянием физических воздействий в зависимости от их происхождения и связанное с этим разделение металломатричных КМ на эндогенно-армированные (*in situ*) и экзогенно-армированные (*ex situ*) [62].

Таким образом, выбор методов физических воздействий на расплавы определяется целевыми результатами обработки, которые, в свою очередь, в значительной степени зависят от типа обрабатываемого металломатричного композита по принципу реализации способа армирования. На поверхности экзогенных частиц могут присутствовать различные примеси и загрязнения, в частности оксидные слои и адсорбированные газы, существенно ухудшающие смачиваемость вводимых частиц металлическим расплавом.

Применение внешних воздействий позволяет в определенных случаях вводить в расплавы экзогенные частицы, имеющие контактный угол смачивания матричным расплавом более 90°. Эндогенные армирующие частицы характеризуются термодинамической совместимостью с матрицей, имеют чистые межфазные границы с плотной адгезионной связью между компонентами. Недостатками эндогенного армирования являются сложность контроля реакций образования частиц в расплаве и их склонность к агломерации, включая отеснение на границы зерен при кристаллизации, поэтому в данном случае использование внешних воздействий должно быть ориентировано прежде всего на повышение равномерности распределения армирующих частиц.

Температурно-временная обработка (обработка перегревом) является одним из вполне очевидных способов снижения контактного угла смачи-

Таблица 2. Влияние обработки расплавов физическими воздействиями на структуру металлматричных композитов

Table 2. Effect of melt processing by physical impacts on the structure of metal matrix composites

Метод обработки	Тип композита	Качественный эффект
Температурно-временная	<i>in situ</i>	Уменьшение средних размеров эндогенных армирующих фаз, изменение их морфологии на более компактную
	<i>ex situ</i>	Улучшение смачиваемости частиц, усиление адгезионной связи на межфазных границах «матрица — армирующая фаза»
Ультразвуковая	<i>in situ</i>	Диспергирование армирующих фаз, разрушение конгломератов, улучшение равномерности распределения частиц в объеме отливки
	<i>ex situ</i>	Улучшение смачиваемости частиц, усиление адгезионной связи на межфазных границах «матрица — армирующая фаза», разрушение конгломератов, улучшение равномерности распределения частиц в объеме отливки
Электромагнитная	<i>in situ</i>	Интенсификация процессов образования эндогенных армирующих фаз, увеличение общего количества армирующих частиц
	<i>ex situ</i>	Разрушение конгломератов, улучшение равномерности распределения частиц в объеме отливки
Вибрация при заливке	<i>ex situ</i>	Разрушение конгломератов, улучшение равномерности распределения частиц в объеме отливки

вания при вводе экзогенных частиц в металлические расплавы. При температурно-временной обработке *ex situ* КМ (экзогенно-армированных композитов) ее воздействие может проявляться по-разному в зависимости от физико-химической природы применяемых матричных сплавов и армирующих компонентов, а также технологических режимов процесса. Достижимый при этом эффект определяется интенсификацией процессов межфазного взаимодействия между алюминиевым расплавом и вводимыми частицами армирующей фазы [63].

Авторами [64] отмечено, что повышение температуры расплава и продолжительности изотермической выдержки существенно улучшает смачивание частиц SiC жидким алюминием за счет уменьшения краевого угла смачивания на границе контакта фаз. Однако длительная выдержка композиционных расплавов системы Al—SiC при высокой температуре может приводить к деградации армирующих компонентов вследствие образования различных нежелательных продуктов взаимодействия [65], к примеру карбида алюминия, по реакции $4Al + 3SiC = Al_4C_3 + 3Si$.

В этой связи при промышленном применении температурно-временной обработки для получения экзогенных композиционных сплавов необ-

ходимо уделять особое внимание контролю технологических параметров процесса, не допуская продолжительных выдержек расплава до разлики. Эти вопросы требуют проведения дополнительных исследований для каждой системы «матрица — армирующая фаза».

Подтверждено положительное влияние температурно-временной обработки эндогенно-армированных композиционных расплавов на структурно-морфологические характеристики материалов системы Al—Mg₂Si [66]. Наилучший модифицирующий эффект отмечен при изотермической выдержке расплава в течение 15 мин при температуре 950 °С. При этом форма первично кристаллизующихся силицидов магния меняется со скелетообразной на полигональную с одновременным уменьшением средних размеров частиц.

В работе [67] показано влияние высокотемпературных перегревов на микроструктуру композита Al—Si—Cu/Mg₂Si. Расплав перегревали до температур 720, 820, 920 и 1020 °С с выдержкой в течение 20 мин и последующим охлаждением в тиглях на воздухе до 700 °С. Увеличение температуры перегрева расплава Al—Si—Cu/Mg₂Si при температурно-временной обработке с 720 до 1020 °С сопровождалось изменением морфологии первичных кристаллов Mg₂Si с грубых дендритов на равноос-

ные частицы и уменьшением их средних размеров со 150 до 40 мкм.

Несмотря на то, что работы по температурно-временной обработке расплавов металломатричных композитов пока представлены весьма ограниченно, здесь может быть использован накопленный опыт изучения процессов активации нерастворимых примесей при высокотемпературных перегревах и изотермической выдержке алюминиевых расплавов. К примеру, перегрев увеличивает смачиваемость частиц оксида алюминия [68], что позволяет им выступать в качестве подложки для зарождения кристаллов твердого раствора. Повышение смачиваемости оксидных включений может быть также обусловлено полиморфными превращениями оксида алюминия из модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, протекающими при температурах выше 800 °С [69]. Таким образом оксид алюминия вместе с другими нерастворимыми частицами может вовлекаться в процесс кристаллизации, хотя при обычных условиях плавки и литья он в нем не участвует напрямую. Аналогичные эффекты могут быть достигнуты при температурно-временной обработке композитов, однако специфика воздействия такой обработки на структуру КМ конкретных систем и составов, включая выпускаемые в промышленности (Al-SiC , $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al-B}_4\text{C}$), остается пока неизученной.

Методы электромагнитной обработки расплавов представляют значительный интерес для улучшения структурных характеристик металломатричных композитов, армированных наночастицами. Армирующие частицы нанометровых размеров обеспечивают скачкообразное повышение свойств материала за счет одновременного действия сразу нескольких механизмов упрочнения, включающих упрочнение по Оровану, зернограничное упрочнение и др. [70]. Однако в металлических расплавах наночастицы склонны к флотации и образованию агломератов вследствие действия сил Ван-дер-Ваальса. Интенсивное перемешивание за счет действия сил Лоренца является одним из эффективных путей улучшения равномерности распределения наночастиц в расплаве. Кроме того, электромагнитное перемешивание оказывает модифицирующее действие на структуру сплавов за счет разрушения дендритных ветвей, которые могут выступать в качестве подложек для кристаллизации новых зерен твердого раствора [71].

В работе [72] алюмоматричные композиты с эндогенными частицами TiB_2 синтезированы за-

мешиванием в расплав смеси солей K_2TiF_6 и KBF_4 при $t = 850$ °С. В традиционных условиях плавки и литья без наложения внешних воздействий частицы TiB_2 склонны к сегрегации на межзеренных границах за счет оттеснения фронтом кристаллизации. Применение роторного электромагнитного перемешивания при кристаллизации расплава способствует измельчению зерна матричного сплава и частиц TiB_2 с одновременным улучшением равномерности их распределения: от 80 до 90 % сформированных частиц находились в размерном диапазоне 100–150 нм. Турбулентный эффект от электромагнитного перемешивания приводит к нарушению предпочтительного роста кристаллов TiB_2 в направлении $\langle 0001 \rangle$ и образованию нерегулярной блочной морфологии с призматическими гранями на базисной плоскости $\{0001\}$.

Более распространенным промышленным способом формирования частиц TiB_2 в алюминиевом расплаве является использование лигатур. Однако во многих случаях такие методы сопровождаются агломерацией частиц и формированием крупных включений интерметаллидных фаз, что снижает уровень эффективности армирования и модифицирования [73–75]. В работе [76] были получены композиты системы 7055/ TiB_2 с использованием лигатуры Al-3B и титанового порошка при воздействии на расплав импульсного магнитного поля. Обработка композиционных расплавов магнитным полем приводила к образованию эндогенных частиц TiB_2 размером менее 1 мкм с гексагональной морфологией и плотной межфазной связью с матрицей. Сильное вибрационное воздействие магнитного поля способствует предотвращению кластеризации образующихся частиц и интенсифицирует диффузионные процессы, что приводит к формированию частиц субмикронных размеров. После обработки также зафиксировано измельчение средних размеров зерна твердого раствора с 20 до 10 мкм.

Авторами [77] показано, что обработка расплава в течение 20 мин импульсным магнитным полем с частотой 100 кГц и длительностью импульса 10 мс способствует ускорению химических реакций образования наноразмерных эндогенных армирующих частиц Al_2O_3 и Al_3Zr в системе $\text{A356-Zr}(\text{CO}_3)_2$. Изменяющееся магнитное поле вызывает интенсивные конвективные потоки, способствующие равномерному распределению частиц в объеме расплава.

Одним из технологических вариантов улучшения равномерности распределения экзогенных

частиц SiC в алюмоматричных композитах является применение комбинированного электромагнитно-механического перемешивания, предложенное в работе [78]. Используя специальное трехлопастное замешивающее устройство и электромагнитный перемешиватель мощностью 25 кВт, авторы вводили частицы SiC со средним размером 20 мкм в расплав Al—1,5 мас.% Si при температуре твердого состояния 620 °С и скорости замешивания 300—600 об./мин для получения композитов состава Al—4,25 об.% SiC. Зафиксированная разница между объемной долей SiC в верхней и нижней частях слитка была незначительной и составляла ~0,04 об.%, что свидетельствовало об устранении кластеризации частиц. Обозначенный подход также был использован для успешного преодоления проблемы захвата газов при высокоскоростном (2200—2700 об./мин) механическом замешивании экзогенных армирующих частиц Al₂O₃, приводящем к повышенной пористости отливок [79]. При этом объемная доля пористости в композитах Al—Al₂O₃ была сокращена до 0,036 об. %.

В настоящее время уже стали традиционными такие области применения ультразвука (УЗ) в металлургии, как дегазация расплавов и модифицирующая обработка [80]. Возможность принципиального изменения структуры сплавов с помощью ультразвуковой обработки в режиме акустической кавитации подтверждена многолетними исследованиями проф. Г.И. Эскина [81]. УЗ-обработка жидкого и кристаллизующегося расплава разрушает ветви растущих дендритов, фрагменты которых выступают как дополнительные центры кристаллизации. Возникающий при этом избыток зародышей кристаллизации обуславливает формирование предельно измельченной недендритной структуры с размером зерна, приблизительно равным размеру дендритного параметра.

Известно, что для создания акустической кавитации в расплавах легких сплавов интенсивность ультразвука должна быть не менее 80 Вт/см² [82]. Предполагая, что поверхность волновода-излучателя полностью смачивается расплавом, интенсивность может быть выражена следующим образом [83]:

$$I = \frac{1}{2} \rho_L c_L (2\pi f A_0)^2.$$

где f — частота колебаний, ρ_L — плотность металлического расплава, c_L — скорость распространения звуковых волн в расплаве, A_0 — начальная амплитуда колебаний.

Расчеты, выполненные по приведенному выражению, позволяют установить теоретический характер изменения интенсивности УЗ-обработки в зависимости от частоты колебаний и начальной амплитуды с учетом вида обрабатываемого сплава.

Конкретных примеров реализации ультразвуковых технологий при получении литых металломатричных композитов в научной литературе пока представлено сравнительно немного, однако эти методы постепенно начинают привлекать все большее внимание исследователей и практикующих специалистов. При этом наибольший интерес вызывает применение УЗ-обработки для введения экзогенных наночастиц в металлические расплавы, а также для деагломерации кластеров в эндогенно-армированных нанокомпозитах.

В частности, в работе [84] УЗ-обработку расплава применяли для получения нанокомпозитов на основе Al—7Si—0,3Mg с добавлением 0,5 мас.% Cu и 1 мас.% наночастиц Al₂O₃. Использовали ниобиевый зонд, работающий на частоте 20 кГц с максимальной мощностью 600 Вт. Волновод погружали в матричный расплав на глубину 12 мм при температуре 700 °С и накладывали ультразвуковые колебания с частотой 20 кГц и амплитудой 60 мкм в течение 15 мин при одновременной подаче подогретых навесок наночастиц, завернутых в алюминиевую фольгу. Отмечено совместное модифицирующее действие наночастиц и УЗ-обработки на все фазовые составляющие, включая первичные дендриты, эвтектический кремний и включения Al₂Cu.

Авторы [85] исследовали влияние ультразвуковых колебаний на дисперсность и распределение частиц графита при получении композитов Al—2 об.% графита методом механического замешивания. Порошок графита со средним размером частиц 21 мкм вводили в алюминиевый расплав с помощью импеллера с последующей УЗ-обработкой при варьировании продолжительности процесса от 1 до 5 мин. При этом использовали излучатель из сплава Ti—6Al—4V при частоте 20 кГц и мощности 2,5 кВт. Показано, что такое воздействие в течение 1 мин резко сокращает пористость материалов и разрушает скопления графитовых частиц. Дальнейшее увеличение времени процесса не оказывает существенного влияния на изменение пористости, однако влияет на размер и морфологию графитных включений, которые при обработке в течение 5 мин уменьшаются до 100—130 нм.

Влияние различной температуры УЗ-обработки изучено в работе [86] при получении алюмома-

тричных композитов с 1 мас.% Al_2O_3 . Порошки Al и Al_2O_3 ($d \sim 65$ нм) предварительно смешивали в шаровой мельнице и спекали для получения композитного порошка. Матричный расплав перегревали до 750°C , затем в течение 10 мин замешивали полученный порошок с помощью импеллера. После этого накладывали ультразвуковые колебания с частотой 20 кГц в течение 60 с при мощности 300 Вт и температурах расплава 650, 670, 680 и 700°C . Показано, что обработка при $t = 670^\circ\text{C}$ приводит к наилучшим параметрам микроструктуры при среднем размере зерна сплава 25 мкм.

В работе [87] для получения металломатричных нанокompозитов Al— Al_2O_3 ($d \sim 10$ нм) использован бесконтактный метод УЗ-обработки расплава в процессе плавки и кристаллизации. Алюминиевый расплав, перегретый до температуры 950°C , заливали с одновременной подачей наночастиц оксида алюминия в подогретую форму, помещенную в ультразвуковую камеру. Обработку проводили УЗ-волнами с частотой 35 кГц в течение 5 мин. Описанный подход позволяет преодолеть ряд ограничений, характерных для контактных методов УЗ-обработки расплавов, в частности связанных с растворением зонда за счет взаимодействия с расплавом и частичной агломерацией наночастиц после удаления зонда из расплава перед началом кристаллизации.

Значительный интерес представляет оценка потенциала УЗ-обработки для решения проблем неконтролируемого роста и агломерации эндогенных наночастиц. При этом сообщается о положительных эффектах как при наложении ультразвуковых полей непосредственно при протекании *in situ* процессов, так и при обработке эндогенно-армированных композитов с уже сформированными армирующими фазами. К примеру, после *in situ* реакции в системе $7055\text{—K}_2\text{TiF}_6\text{—KBF}_4$ с одновременной УЗ-обработкой высокой интенсивности в кавитационном режиме были сформированы частицы TiB_2 размером 80—120 нм, в то время как без такого воздействия в той же системе размеры образующихся частиц составляли от 0,5 до 1 мкм [83]. Показано, что вследствие циркуляций акустического потока возникает эффект перемешивания в макроскопических масштабах, поэтому армирующие фазы перемешаются по объему расплава.

В работе [88] показано, что УЗ-обработка расплава Al/ TiB_2 после *in situ* реакции позволяет добиться значительного уменьшения эндогенных частиц TiB_2 (с 850 до 290 нм), а также разрушения

их агломератов и улучшения равномерности распределения в матрице. В этих исследованиях композит Al/ TiB_2 был получен замешиванием смеси солей K_2TiF_6 и KBF_4 в алюминиевый расплав при температуре 800°C с последующим переплавом. Ультразвуковую обработку проводили с частотой 20 кГц при температуре 750°C , варьируя продолжительность процесса от 1 до 5 мин.

Вместе с тем подбор условий и режимов УЗ-обработки расплавов металломатричных композитов является более сложной задачей в сравнении с обработкой стандартных алюминиевых сплавов. Так, при изучении поведения расплава методом синхротронной радиографии при УЗ-обработке композитов Al—10 мас.% Cu с наночастицами Al_2O_3 было показано, что их добавление значительно усиливает образование кавитационных пузырьков и интенсифицирует перемешивание расплава вблизи волновода [89]. Одним из нежелательных последствий возникающей при этом турбулентности может быть вторичная агломерация частиц [90].

Таким образом, явления локализации областей кавитации и динамических эффектов при УЗ-обработке расплавов металломатричных КМ во многих случаях затрудняют технологическую реализацию ультразвуковых методов по сравнению с обработкой неармированных сплавов, что обуславливает необходимость оптимизации параметров процесса для различных типов металломатричных композитов.

Приведенные примеры убедительно свидетельствуют о технологической целесообразности применения УЗ-обработки при введении армирующих частиц в алюминиевые расплавы. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают улучшение смачиваемости и равномерности распределения наночастиц по объему расплава за счет разрушения агломератов. Активация поверхности наночастиц при обработке повышает термодинамическую устойчивость системы в целом. Дополнительным результатом является сокращение пористости композиционных отливок за счет дегазирующего эффекта УЗ-обработки, а также модифицирующее влияние на структуру сплава, что способствует дополнительному приросту механических и эксплуатационных свойств. Однако промышленная реализация ультразвуковых технологий при синтезе литых металломатричных композитов пока сдерживается отсутствием рекомендаций по подбору оптимальных режимов обработки в зависимости от состава композиционных

материалов с учетом физико-химической природы компонентов легирующего и армирующего комплексов.

Формирование свойств металломатричных композитов при обработке расплавов физическими методами

Представленные в литературе данные о влиянии различных физических методов обработки расплавов на механические и эксплуатационные свойства металломатричных композитов пока ограничены и фрагментарны. Наиболее широко освещены вопросы формирования механических свойств литых КМ после УЗ-обработки расплавов.

Так, показано, что введение 1 мас.% наночастиц Al_2O_3 и SiC с помощью ультразвукового воздействия на расплав алюминиевого сплава марки А356 с частотой 18 кГц приводит к повышению прочности на растяжение в среднем с 228 МПа (неармированный сплав) до 263 МПа (добавление Al_2O_3 , $d \sim 20$ нм) и 283 МПа (SiC, 50 нм) при одновременном увеличении относительного удлинения с 4,0 % до 6,3 % и 11,2 % соответственно [91]. В работе [92] сообщается о получении при аналогичных условиях литых алюмоматричных КМ составов 6061 + 1 мас.% Al_2O_3 и 6061 + 1 мас.% SiC, прочность на растяжение которых составила 158,6 и 163,5 МПа соответственно, в то время как достигнутый уровень пластичности был ~ 13 % для обоих случаев. При этом выявлено, что добавление наночастиц привело к изменению преобладающего механизма разрушения материала с хрупкого на пластичный.

Ультразвуковая обработка эндогенно-армированных композитов Al/TiB₂ приводит к существенному приросту предела текучести материала в сравнении с необработанным состоянием [93]. В частности, после УЗ-обработки предел текучести повышается на 35,3, 43,5 и 60 % при времени обработки 60, 120 и 240 с соответственно. Предполагается, что устранение агломератов армирующих частиц приводит к увеличению их общего количества и более равномерному распределению по объему композита, что способствует более эффективному упрочнению по механизму Орована и за счет разницы коэффициентов теплового расширения матрицы и армирующей фазы.

Выявлена экспоненциальная зависимость степени упрочнения алюмоматричных композитов,

содержащих 1 об.% наночастиц SiC, от продолжительности ультразвуковой обработки (t_{UST}) расплава [94]:

$$H = 4,92(1,02^{t_{UST}}).$$

Здесь предэкспоненциальный множитель отражает вклад армирования наночастицами SiC в композите, полученном без применения ультразвуковых волн.

В работе [95] УЗ-обработка расплава с частотой 20 кГц и продолжительностью 3 мин использовалась для разрушения агломератов наночастиц SiC в структуре композита, полученного механическим замешиванием гранул Al/SiC. Показано, что при добавлении 2 мас.% SiC ($d \sim 40$ нм) в сплав А356 предел прочности на растяжение и относительное удлинение в литом состоянии повышаются до 260 МПа и до 5,3 %, что соответственно на 22 и 24 % выше в сравнении с матричным сплавом. В ходе анализа выявлено, что преобладающими механизмами повышения прочностных характеристик полученных КМ являются упрочнение по Оровану за счет ограничения движения дислокаций и по Холлу—Петчу за счет модифицирующего воздействия наночастиц SiC на зерна твердого раствора.

Сравнительная оценка механических свойств композитов АА6061/SiC (10 мкм) с различным содержанием армирующей фазы (от 5 до 20 мас.%), изготовленных традиционным методом механического замешивания и путем замешивания с дополнительной обработкой расплава ультразвуком при частоте 20 кГц, показала лишь незначительное улучшение прочности на растяжение КМ при использовании ультразвуковых воздействий (в пределах 20—30 МПа) [96].

Таким образом, относительный прирост прочностных характеристик металломатричных нанокompозитов после УЗ-обработки расплавов во всех случаях значительно выше, чем при обработке КМ с микроразмерными частицами.

Перспективы развития и практического применения физических методов обработки расплавов металломатричных композитов

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что физические методы обработки расплавов являются эффективным средством управления структурой сплавов для достижения заданного качества литых заготовок и имеют значительные перспек-

тивы промышленного использования при получении не только стандартных сплавов, но и литых металломатричных композитов.

Большое значение с позиций практического применения методов физической обработки расплавов металломатричных КМ имеют результаты, полученные в рамках исследовательского проекта Европейского союза ExoMet (2012—2016), ориентированного на получение перспективных материалов на основе легких сплавов с добавлением армирующих наночастиц путем воздействия на расплавы различных внешних полей (электромагнитных, ультразвуковых и др.) для получения уровня свойств, не достижимого в традиционных литейно-металлургических процессах. Были проведены масштабные исследования, позволившие разработать параметры обработки расплавов для обеспечения смачивания и деагломерации субмикронных и наноразмерных частиц при введении их в жидкие сплавы, способствующие равномерному распределению армирующей фазы в объеме расплава и в структуре литой заготовки [97—99].

Большой практический интерес представляют работы по изучению влияния физических воздействий на кристаллизующиеся расплавы в условиях специальных методов литья. К примеру, было показано, что наложение статического магнитного поля при центробежном литье функционально-градиентных композитов Al/SiC повышает равномерность распределения частиц в отливке [100], что позволяет использовать такие подходы для управления градиентом объемного содержания армирующих частиц.

В последние годы отдельное внимание лидирующих научных коллективов уделяется созданию комбинированных методов внешних воздействий на расплавы, совмещающих физические (например, ультразвук) и химические (например, введение модифицирующих лигатур) методы обработки расплавов. Один из примеров такого подхода показан в работе [101], где исследовано влияние комплексной ультразвуковой инокулирующей обработки на изменение структуры и свойств алюминия технической чистоты, дополнительно модифицированного лигатурой Al—3Ti—1B. Показано, что комбинированная обработка повышает эффективность зародышеобразования в расплавах, способствуя активации дополнительно введенных центров кристаллизации, их смачиванию, деагломерации и равномерному распределению в расплаве.

С учетом достижений в этом направлении значительный интерес представляет изучение влияния комбинированной обработки физическими и химическими методами на формирование эндогенных армирующих фаз в металломатричных КМ. Для экзогенно-армированных композитов в связи с фиксированными размерами и морфологией вводимых армирующих частиц химические методы эффективны только для улучшения их смачиваемости матричным расплавом (например, за счет ввода поверхностно-активных модифицирующих добавок), поэтому в этом случае целесообразно комбинировать физические воздействия различной природы с целью повышения эффективности обработки.

Потенциал физических методов обработки расплавов металломатричных КМ реализован пока далеко не в полной мере. Наибольшее внимание в последние годы уделялось ультразвуковым и электромагнитным методам обработки композиционных расплавов. Опубликованные данные подтверждают, что применение физических воздействий позволяет успешно решить многие технологические проблемы, характерные для традиционных литейно-металлургических процессов получения металломатричных КМ методами механического замешивания и жидкофазного реакционного синтеза. Вместе с тем недостаточно изучены вопросы влияния внешних физических полей на формирование структуры композиционных отливок, получаемых специальными методами литья. Весьма ограниченно представлены результаты по термостойкой обработке расплавов металломатричных КМ, влиянию тепловых воздействий на изменение их структуры и свойств.

Учитывая современные тенденции в данной области, дальнейшие разработки должны быть ориентированы на дополнение и расширение существующих в настоящее время в мировой науке представлений о строении металлических расплавов и композитов на их основе, особенностей формирования структуры при кристаллизации литых материалов и возможностей управления этими процессами за счет наложения физических воздействий на расплавы для достижения заданных механических и эксплуатационных свойств.

Заключение

Опыт передовых стран мира показывает, что существенные успехи в преодолении различных тех-

нологических ограничений в вопросах получения металломатричных композитов литейно-металлургическими методами могут быть достигнуты при использовании физических методов обработки композиционных расплавов. Опубликованные данные убедительно демонстрируют возможности целенаправленного управления структурой и свойствами литых металломатричных композитов в условиях реализации различных структурных схем и масштабных уровней их армирования фазами эндогенного и экзогенного происхождения за счет наложения физических воздействий на композиционные расплавы.

Проведенный обзор свидетельствует об актуальности и перспективности продолжения работ в области совершенствования и оптимизации технологий обработки расплавов металломатричных композитов методами физических воздействий с целью их широкого внедрения в машиностроение и другие отрасли промышленности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-18-50033.

Acknowledgments: *The reported study was funded by RFBR, project number 20-18-50033.*

Литература/References

1. Xue D., Balachandran P., Hogden J., Theiler J., Xue D., Lookman T. Accelerated search for materials with targeted properties by adaptive design. *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. Art. 11241. DOI: 10.1038/ncomms11241.
2. Srinivasan S., Broderick S. R., Zhang R., Mishra A., Sinnott S. B., Saxena S. K., LeBeau J. M., Rajan K. Mapping chemical selection pathways for designing multicomponent alloys: an informatics framework for materials design. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. Art. 17960. DOI: 10.1038/srep17960.
3. Vojtech D. Challenges for research and development of new aluminum alloys. *Metalurgija.* 2010. Vol. 49. No. 3. P. 181—185.
4. Mortensen A., Llorca J. Metal matrix composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. Vol. 40. Iss. 1. P. 243—270. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104511.
5. Rohatgi P.K., Ajay Kumar P., Chelliah N.M., Rajan T.P.D. Solidification processing of cast metal matrix composites over the last 50 years and opportunities for the future. *JOM.* 2020. Vol. 72. No. 8. P. 2912—2926. DOI: 10.1007/s11837-020-04253-x.
6. Mavhungu S.T., Akinlabi E.T., Onitiri M.A., Varachia F.M. Aluminum matrix composites for industrial use: Advances and trends. *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 7. P. 178—182. DOI: 10.1016/j.promfg.2016.12.045.
7. Samal P., Vundavilli P.R., Meher A., Mahapatra M.M. Recent progress in aluminum metal matrix composites: A review on processing, mechanical and wear properties. *J. Manuf. Process.* 2020. Vol. 59. P. 131—152. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.09.010.
8. Sijo M.T., Jayadevan K.R. Analysis of stir cast aluminium silicon carbide metal matrix composite: A comprehensive review. *Proc. Technol.* 2016. Vol. 24. P. 379—385. DOI: 10.1016/j.protcy.2016.05.052.
9. Pramanik S., Cherusseri J., Baban N.S., Sowntharya L., Kar K.K. Metal matrix composites: Theory, techniques, and applications. In: *Composite materials* (Ed. Kar K.). Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. P.369—411. DOI: 10.1007/978-3-662-49514-8_11.
10. Singh L., Singh B., Saxena K.K. Manufacturing techniques for metal matrix composites (MMC): An overview. *Adv. Mater. Process. Technol.* 2020. Vol. 6. Iss. 2. P. 441—457. DOI: 10.1080/2374068X.2020.1729603.
11. Parikh V.K., Badheka V.J., Badgujar A.D., Ghetiya N.D. Fabrication and processing of aluminum alloy metal matrix composites. *Mater. Manuf. Process.* 2021. Vol. 36. Iss. 14. P. 1604—1617. DOI: 10.1080/10426914.2021.1914848.
12. Kandpal B.C., Kumar J., Singh H. Manufacturing and technological challenges in stir casting of metal matrix composites: A review. *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5. Iss. 1. P. 5—10. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.11.046.
13. Suthar J., Patel K.M. Processing issues, machining, and applications of aluminum metal matrix composites. *Mater. Manuf. Process.* 2018. Vol. 33. Iss. 5. P. 499—527. DOI: 10.1080/10426914.2017.1401713.
14. Madhukar P., Selvaraj N., Rao C.S.P., Mishra S.K. Fabrication of light weight metal matrix nanocomposites using ultrasonic cavitation process: A state of review. *Mater. Sci. Forum.* 2019. Vol. 969. P. 882—888. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.969.882.
15. Jiao L., Zhao Y.T., Wang X.L., Wu Y., Yang S.N., Li K.N. The research progress of the *in situ* metal matrix composites. *Key Eng. Mater.* 2013. Vol. 575—576. P. 137—141. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.575-576.137.
16. David Raja Selvam J., Dinaharan I., Vibin Philip S., Mashinini P.M. Microstructure and mechanical characterization of *in situ* synthesized AA6061/(TiB₂ + Al₂O₃) hybrid aluminum matrix composites. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 740. P. 529—535. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.016.
17. Panfilov A., Prusov E. Current state and trends of development of aluminum matrix composite alloys. In: *Proceedings of 22nd International Conference on Metallurgy and Materials.* (METAL 2013). 2013. P. 1195—1199.

18. *Pramod S.L., Bakshi S.R., Murty B.S.* Aluminum-based cast *in situ* composites: A review. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24. P. 2185—2207. DOI: 10.1007/s11665-015-1424-2.
19. *Prusov E.S., Panfilov A.A.* Properties of cast aluminum-based composite alloys reinforced by endogenous and exogenous phases. *Russ. Metall. (Met.)*. 2011. No. 7. P. 670—674. DOI: 10.1134/S0036029511070123.
20. *Deev V.B., Prusov E.S., Kutsenko A.I.* Theoretical and experimental evaluation of the effectiveness of aluminum melt treatment by physical methods. *Metall. Ital.* 2018. No. 2. P. 16—24.
21. *Селянин И.Ф., Деев В.Б., Белов Н.А., Приходько О.Г., Пonomareva К.В.* Физические модифицирующие воздействия и их влияние на кристаллизацию литейных сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. No. 3. С. 56—59.
Selyanin I.F., Deev V.B., Belov N.A., Prihodko O.G., Ponomareva K.V. Physical modifying effects and their influence on the crystallization of casting alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 4. P. 434—436. DOI: 10.3103/S1067821215040197.
22. *Deev V.B., Selyanin I.F., Kutsenko A.I., Belov N.A., Ponomareva K.V.* Promising resource saving technology for processing melts during production of cast aluminum alloys. *Metallurgist*. 2015. Vol. 58. P. 1123—1127. DOI: 10.1007/s11015-015-0050-4.
23. *Deev V., Prusov E., Rakhuba E.* Physical methods of melt processing at production of aluminum alloys and composites: Opportunities and prospects of application. *Mater. Sci. Forum*. 2019. Vol. 946. P. 655—660. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.946.655.
24. *Babu N.H., Fan Z., Eskin D.G.* Application of external fields to technology of metal-matrix composite materials. TMS 2013 Annual Meeting. Henry B. Gonzalez Convention Center (San Antonio, Texas. 3—7 March 2013). TMS/Wiley. P. 1037—1044.
25. *Djan E., Madam S.V., Babu N.H., Tamayo-Ariztondo J., Eskin D.G., Fan Z.* Processing of Metal matrix composites under external fields and their application as grain refiner (Ed. Grandfield J.). *Light Metals*. 2014. P. 1401—1404.
26. *Базин Ю.А., Курбатов В.Н., Баум Б.А.* Рентгенографические исследования структуры ближнего порядка жидкого свинца. *Расплавы*. 1999. No. 1. С. 75—80.
Bazin Yu.A., Kurbatov V.N., Baum B.A. X-ray diffraction study of short-range structure in liquid lead. *Rasplavy*. 1999. Vol. 1. P. 14—17.
27. *Amati M., Balijepalli S.K., Mezzi A., Kaciulis S., Montanari R., Varone A.* Temperature dependent phenomena in liquid LBE alloy. *Mater. Sci. Forum*. 2017. Vol. 884. P. 41—52. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.884.41.
28. *Popel' P.S., Sidorov V.E., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U., Molokanov V.V.* Effect of heat treatment of a liquid alloy on its properties in the molten state and after amorphization. *Russ. Metall. (Met.)*. 2021. No. 2. P. 88—101. DOI: 10.1134/S0036029521020208.
29. *Чикова О.А., Вьюхин В.В., Целев В.С.* Влияние перегрева расплава на литую структуру сплавов Al—Sn. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. No. 2. С. 40—48.
Chikova O.A., Vyukhin V.V., Tsepelev V.S. Influence of melt superheating treatment on the cast structure of Al—Sn alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2021. Vol. 62. No. 3. P. 286—292. DOI: 10.3103/S106782122103007X.
30. *Deev V.B., Prusov E.S., Vdovin K.N., Bazlova T.A., Temlyantsev M.V.* Influence of melting unit type on the properties of middle-carbon cast steel. *ARP J. Eng. Appl. Sci.* 2018. Vol. 13. P. 998—1001.
31. *Wang Q.L., Geng H.R., Zhuo M., Long F., Peng X.* Effects of melt thermal rate treatment and modification of P and RE on hypereutectic Al—Si—Cu—Mg alloy. *Mater. Sci. Technol.* 2013. Vol. 29. P. 1233—1240. DOI: 10.1179/1743284713Y.0000000267.
32. *Wang Q., Geng H., Zhang S., Jiang H., Zuo M.* Effects of melt thermal-rate treatment on Fe-containing phases in hypereutectic Al—Si alloy. *Metal. Mater. Trans. A*. 2014. Vol. 45. P. 1621—1630. DOI: 10.1007/s11661-013-2081-4.
33. *Wang Q., Zhang S., Zhang Z., Yan X., Geng H.* Study of melt thermal-rate treatment and low-temperature pouring on Al—15%Si alloy. *JOM*. 2013. Vol. 65. No. 8. P. 958—966. DOI: 10.1007/s11837-013-0657-5.
34. *Deev V., Prusov E., Ri E., Prihodko O., Smetanyuk S., Chen X., Konovalov S.* Effect of melt overheating on structure and mechanical properties of Al—Mg—Si cast alloy. *Metals*. 2021. Vol. 11. No. 9. Art. 1353. DOI: 10.3390/met11091353.
35. *Chen H., Jie J., Fu Y., Ma H., Li T.* Grain refinement of pure aluminum by direct current pulsed magnetic field and inoculation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. Iss. 5. P. 1295—1300. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63191-5.
36. *Zhang Y., Cheng X., Zhong H., Xu Z., Li L., Gong Y., Miao X., Song C., Zhai Q.* Comparative study on the grain refinement of Al—Si alloy solidified under the impact of pulsed electric current and travelling magnetic field. *Metals*. 2016. Vol. 6. No. 7. Art. 170. DOI: 10.3390/met6070170.
37. *Тимошкин И.Ю., Никитин К.В., Никитин В.И., Деев В.Б.* Влияние обработки расплавов электромагнитными акустическими полями на структуру и свойства сплавов системы Al—Si. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016. No. 3. С. 28—33.
Timoshkin I.Yu., Nikitin K.V., Nikitin V.I., Deev V.B. Influence of treatment of melts by electromagnetic acoustic fields on the structure and properties of alloys of the

- Al—Si system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 5. P. 419—423. DOI: 10.3103/S1067821216050163.
38. Arkulis M., Logunova O., Dolgushin D. Influence of magnetic field on formation of short range order regions in liquid metals: Fluctuation hypothesis. *Key Eng. Mater.* 2018. Vol. 777. P. 316—321. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.777.316.
 39. Deev V., Ri E., Prusov E. Mechanism of influence of nanosecond electromagnetic pulses on crystallization behavior of aluminum alloys. In: *Proceedings of 27-th International Conference on Metallurgy and Materials*. Ostrava: Tanger Ltd., 2018. P. 1363—1369.
 40. Zhang Y., Rabiger D., Willers B., Eckert S. The effect of pulsed electrical currents on the formation of macrosegregation in solidifying Al—Si hypoeutectic phases. *Int. J. Cast Metal. Res.* 2016. Vol. 30. P. 13—19. DOI: 10.1080/13640461.2016.1174455.
 41. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Stolboushkina O.A., Kononov S.V. Dislocation substructure evolution on Al creep under the action of the weak electric potential. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. Vol. 527. Iss. 3. P. 858—861. DOI: 10.1016/j.msea.2009.10.045.
 42. Zuev L.B., Danilov V.I., Kononov S.V., Filip'ev R.A., Gromov V.E. Influence of contact potential difference and electric potential on the microhardness of metals. *Phys. Solid State*. 2009. Vol. 51. Iss. 6. P. 1137—1141. DOI: 10.1134/S1063783409060092.
 43. Wang X.J., Luo X.X., Cong F.G., Cui J.Z. Research progress of microstructure control for aluminium solidification process. *Chin. Sci. Bull.* 2013. Vol. 58. No. 4-5. P. 468—473. DOI: 10.1007/s11434-012-5585-1.
 44. Zhao Z., Liu Y., Liu L. Grain refinement induced by a pulsed magnetic field and synchronous solidification. *Mater. Manuf. Process.* 2011. Vol. 26. Iss. 9. P. 1202—1206. DOI: 10.1080/10426914.2011.564251.
 45. Deev V., Ri E., Prusov E., Ermakov M., Slavinskaya N. Structure formation of cast Al—Mg—Si alloys during the melts irradiation with nanosecond electromagnetic pulses. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 1001. Art. 012054. DOI: 10.1088/1757-899X/1001/1/012054.
 46. Kaldre I., Bojarevičs A. Electromagnetic contactless method for metal matrix composite production. *Magnetohydrodynamics*. 2020. Vol. 56. No. 2-3. P. 325—331. DOI: 10.22364/mhd.56.2-3.24.
 47. Zhang L., Li W., Yao J.P., Qiu H. Effects of pulsed magnetic field on microstructures and morphology of the primary phase in semisolid A356 Al slurry. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 66. Iss. 1. P. 190—192. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.08.001.
 48. Bai Q.-W., Ma Y.-L., Xing S.-Q., Feng Y.-F., Bao X.-Y., Yu W.-X. Refining of a DC-casting aluminum alloy structure using surface electromagnetic pulsing. *Gongcheng Kexue Xuebao/Chin. J. Eng.* 2017. Vol. 39. Iss. 12. P. 1828—1834. DOI: 10.13374/j.issn2095-9389.2017.12.008.
 49. Liotti E., Lui A., Vincent R., Kumar S., Guo Z., Connolley T., Dolbnya I.P., Hart M., Arnberg L., Mathiesen R.H., Grant P.S. A synchrotron X-ray radiography study of dendrite fragmentation induced by a pulsed electromagnetic field in an Al—15Cu alloy. *Acta Mater.* 2014. Vol. 70. P. 228—239. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.02.024.
 50. Bai Q., Wang J., Xing S., Ma Y., Bao X. Crystal orientation and crystal structure of paramagnetic α -Al under a pulsed electromagnetic field. *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. Art. 10603. DOI: 10.1038/s41598-020-67352-4.
 51. Gong Y.-Y., Luo J., Jing J.-X., Xia Z.-Q., Zhai Q.-J. Structure refinement of pure aluminum by pulse magneto-oscillation. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 497. Iss. 1-2. P. 147—152. DOI: 10.1016/j.msea.2008.06.027.
 52. Zi B.-T., Ba Q.-X., Cui J.-Z., Bai Y.-G., Na X.-J. Effect of strong pulsed electromagnetic field on metal's solidified structure. *Wuli Xuebao/Acta Phys. Sin.* 2000. Vol. 49. Iss. 5. P. 1013—1014.
 53. Ban C.Y., Cui J.Z., Ba Q.X., Lu G.M., Zhang B.J. Influence of pulsed magnetic field on microstructure and macro-segregation in 2024 Al-alloy. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. 2002. Vol. 15. No. 4. P. 380—384.
 54. Вдовин К.Н., Дубский Г.А., Деев В.Б., Егорова Л.Г., Невфедьев А.А., Прусов Е.С. Влияние магнитного поля на структурообразование при кристаллизации и физико-механические свойства алюминиевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2019. No. 2. С. 51—57.
 55. Vdovin K.N., Dubsky G.A., Deev V.B., Egorova L.G., Nefediev A.A., Prusov E.S. Influence of a magnetic field on structure formation during the crystallization and physicommechanical properties of aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 3. P. 247—252. DOI: 10.3103/S1067821219030155.
 56. Zhang L., Zhan W., Jin F., Zhou Q. Microstructure and properties of A357 aluminium alloy treated by pulsed magnetic field. *Mater. Sci. Technol.* 2018. Vol. 34. Iss. 6. P. 698—702. DOI: 10.1080/02670836.2017.1410925.
 57. Eskin D.G. Ultrasonic processing of molten and solidifying aluminium alloys: overview and outlook. *Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. Iss. 6. P. 636—645. DOI: 10.1080/02670836.2016.1162415.
 58. Sardar S., Karmakar S.K., Das D. Ultrasonic cavitation based processing of metal matrix nanocomposites: An overview. *Adv. Mat. Res.* 2014. Vol. 1042. P. 58—64. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1042.58.
 59. Liu Z., Xie M., Liu X.M. Microstructure and properties of *in situ* Al—Si—Mg₂Si composite prepared by melt

- superheating. *Appl. Mech. Mater.* 2011. Vol. 52. P. 750—754. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.52-54.750.
59. Wang F., Eskin D., Mi J., Connolley T., Lindsay J., Mounib M. A refining mechanism of primary Al_3Ti intermetallic particles by ultrasonic treatment in the liquid state. *Acta Mater.* 2016. Vol. 116. P. 354—363. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.06.056.
 60. Wang H.M., Zhao B., He Y.Q., Zhao Y.N., Li G.R., Zhang Z. Effect of electromagnetic stirring on microstructure of *in situ* synthesized $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_3\text{Zr})\text{P}/\text{Al}$ composites. *Adv. Mat. Res.* 2011. Vol. 284–286. P. 94—97. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.284-286.94.
 61. Vorozhtsov S., Kudryashova O., Promakhov V., Dammer V., Vorozhtsov A. Theoretical and experimental investigations of the process of vibration treatment of liquid metals containing nanoparticles. *JOM*. 2016. Vol. 68. P. 3094—3100. DOI: 10.1007/s11837-016-2147-z.
 62. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016. No. 2. С. 47—58.
Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. P. 308—316. DOI: 10.3103/S1067821217030154.
 63. Malaki M., Fadaei Tehrani A., Niroumand B., Gupta M. Wettability in metal matrix composites. *Metals*. 2021. Vol. 11. No. 7. Art. 1034. DOI: 10.3390/met11071034.
 64. Cong X., Shen P., Wang Y., Jiang Q. Wetting of polycrystalline SiC by molten Al and Al—Si alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2014. 317. P. 140—146. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.055.
 65. Carotenuto G., Gallo A., Nicolais L. Degradation of SiC particles in aluminium-based composites. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 4967—4974.
 66. Nordin N.A., Abubakar T.A., Hamzah E., Farahany S., Ourdjini A. Effect of superheating melt treatment on Mg_2Si particulate reinforced in Al— Mg_2Si —Cu *in situ* composite. *Procedia Eng.* 2017. Vol. 184. P. 595—603. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.04.144.
 67. Qin Q.D., Zhao Y.G., Liang Y.H., Zhou W. Effects of melt superheating treatment on microstructure of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al—Si—Cu}$ composite. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 399. Iss. 1–2. P. 106—109. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.03.015.
 68. Li Y., Shang H., Ma B., Guo X., Li R., Li G. The effect of temperature and sputtered particles on the wettability of Al/ Al_2O_3 . *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 9. Art. 2110. DOI: 10.3390/ma14092110.
 69. Lamouri S., Hamidouche M., Bouaouadja N., Belhouchet H., Garnier V., Fantozzi G., Trelkat J.F. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 2017. Vol. 56. Iss. 2. P. 47—54. DOI: 10.1016/j.bsecv.2016.10.001.
 70. Casati R., Vedani M. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-particles: A Review. *Metals*. 2014. Vol. 4. No. 1. P. 65—83. DOI: 10.3390/met4010065.
 71. Liotti E., Lui A., Vincent R., Kumar S., Guo Z., Connolley T., Dolbnya I.P., Hart M., Arnberg L., Mathiesen R.H., Grant P.S. A synchrotron X-ray radiography study of dendrite fragmentation induced by a pulsed electromagnetic field in an Al—15Cu alloy. *Acta Mater.* 2014. Vol. 70. P. 228—239. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.02.024.
 72. Agrawal S., Ghose A.K., Chakrabarty I. Effect of rotary electromagnetic stirring during solidification of *in situ* Al— TiB_2 composites. *Mater. Design*. 2017. Vol. 113. P. 195—206. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.10.007.
 73. Watson I.G., Forster M.F., Lee P.D., Dashwood R.J., Hamilton R.W., Chirazi A. Investigation of the clustering behaviour of titanium diboride particles in aluminium. *Compos. Pt. A. Appl. Sci. Manuf.* 2005. Vol. 36. Iss. 9. P. 1177—1187. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.02.003.
 74. Youssef Y.M., Dashwood R.J., Lee P.D. Effect of clustering on particle pushing and solidification behaviour in TiB_2 reinforced aluminium PMMCs. *Compos. Pt. A. Appl. Sci. Manuf.* 2005. Vol. 36. Iss. 6. P. 747—763. DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.10.027.
 75. Han Y.F., Shu D., Jin L., Wang J., Sun B.D. Microstructure and grain refining performance of a rapidly solidified Al—5Ti—1B master alloy. *Mater. Sci. Forum*. 2007. Vol. 546–549. P. 755—760. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.546-549.755.
 76. Zhong L.-H., Zhao Y.-T., Zhang S.-L., Chen G., Chen S., Liu Y.-H. Microstructure and mechanical properties of *in situ* $\text{TiB}_2/7055$ composites synthesized by direct magnetochemistry melt reaction. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. Iss. 9. P. 2502—2508. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62761-2.
 77. Zhao Y.-T., Zhang S.-L., Chen G. Aluminum matrix composites reinforced by *in situ* Al_2O_3 and Al_3Zr particles fabricated via magnetochemistry reaction. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. Iss. 11. P. 2129—2133. DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60429-5.
 78. Du Y.-H., Zhang P., Zhang W.-Y., Wang Y.-J. Distribution of SiC particles in semisolid electromagnetic-mechanical stir-casting Al—SiC composite. *China Foundry*. 2018. Vol. 15. P. 351—357. DOI: 10.1007/s41230-018-8086-2.
 79. Zhang P., Zhang W., Du Y., Wang Y. High-performance Al—1.5wt.%Si— Al_2O_3 composite by vortex-free high-speed stir casting. *J. Manuf. Process*. 2020. Vol. 56. P. 1126—1135. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.06.016.
 80. Eskin G.I., Eskin D.G. Ultrasonic melt treatment of light alloy melts. 2nd ed. Boca Raton, FL, CRC Press, 2014.

81. Eskin G.I. Improvement of the structure and properties of ingots and worked aluminum alloy semifinished products by melt ultrasonic treatment in a cavitation regime. *Metallurgist*. 2010. Vol. 54. Iss. 7-8. P. 505–513. DOI: 10.1007/s11015-010-9331-0.
82. Huang K., Jiang R., Li X., Zhang L., Li Z., Li R. Effects of high-intensity ultrasound on microstructure and mechanical property of *in situ* TiB₂/2Al₄ composites. *Metals*. 2019. Vol. 9. Art. 1210. DOI: 10.3390/met9111210.
83. Chen D., Zhao Y., Li G., Zheng M., Chen G. Mechanism and kinetic model of *in situ* TiB₂/7055Al nanocomposites synthesized under high intensity ultrasonic field. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci.* 2011. Vol. 26. Iss. 5. P. 920–925. DOI: 10.1007/s11595-011-0337-7.
84. Choi H., Jones M., Konishi H., Li X. Effect of combined addition of Cu and aluminum oxide nanoparticles on mechanical properties and micro-structure of Al–7Si–0.3Mg alloy. *Metall. Mater. Trans. A*. 2012. Vol. 43. P. 738–746. DOI: 10.1007/s11661-011-0905-7.
85. Christy Roshini P., Nagasivamuni B., Raj B., Ravi K.R. Ultrasonic-assisted synthesis of graphite-reinforced Al matrix nanocomposites. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24. P. 2234–2239. DOI: 10.1007/s11665-015-1491-4.
86. Su H., Gao W., Feng Z., Lu Z. Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites. *Mater. Des.* 2012. Vol. 36. P. 590–596. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.11.064.
87. Padhi P., Dash B. N., Mohanty P., Satapathy B. K., Kar S. Synthesis of bulk metal matrix nanocomposites by full cavitation solidification method. *Key Eng. Mater.* 2013. Vol. 545. P. 193–196. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.545.193.
88. Nampoothiri J., Raj B., Ravi K.R. Effect of ultrasonic treatment on microstructure and mechanical property of *in situ* Al/2TiB₂ particulate composites. *Mater. Sci. Forum*. 2015. Vol. 830-831. P. 463–466. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.830-831.463.
89. Mirihanage W., Xu W., Tamayo-Ariztondo J., Eskin D., Garcia-Fernandez M., Srirangam P., Lee P. Synchrotron radiographic studies of ultrasonic melt processing of metal matrix nano composites. *Mater. Lett.* 2016. Vol. 164. P. 484–487. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.022.
90. Afkhami M., Hassanpour A., Fairweather M., Njobuwendu D.O. Reynolds number effects on particle agglomeration in turbulent channel flow. *Comput. Aided Chem. Eng.* 2014. Vol. 33. P. 967–972. DOI: 10.1016/B978-0-444-63456-6.50162-9.
91. Liu X., Jia S., Nastac L. Ultrasonic cavitation-assisted molten metal processing of cast A356-nanocomposites. *Int. J. Metalcast.* 2014. Vol. 8. P. 51–58. DOI: 10.1007/BF03355591.
92. Jia S., Allison P.G., Rushing T.W., Nastac L. Ultrasonic processing of 6061-based nanocomposites for high performance applications. In: *Advances in the science and engineering of casting solidification* (Eds. Nastac L. et al.). Springer, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-48117-3_5.
93. Gao Q., Wu S., Lu S., Xiong X., Du R., An P. Improvement of particles distribution of *in situ* 5 vol.% TiB₂ particulates reinforced Al–4.5Cu alloy matrix composites with ultrasonic vibration treatment. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 692. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.013.
94. Paul T., Zhang C., Boesl B., Agarwal A. Correlations to predict microstructure and mechanical properties of ultrasonically cast metal matrix nanocomposites as a function of treatment time. *Adv. Eng. Mater.* 2020. Vol. 22. Iss. 10. Art. 2000413. DOI: 10.1002/adem.202000413.
95. Yuan D., Hu K., Lü S., Wu S., Gao Q. Preparation and properties of nano-SiCp/A356 composites synthesised with a new process. *Mater. Sci. Technol.* 2018. Vol. 34. Iss. 12. P. 1415–1424. DOI: 10.1080/02670836.2018.1458479.
96. Poovazhagan L., Kalaichelvan K., Balaji V.R., Ganesh P., Kali Avudaiappan A. Development of AA6061/SiCp metal matrix composites by conventional stir casting and ultrasonic assisted casting routes: A comparative study. *Adv. Mat. Res.* 2014. Vol. 984-985. P. 384–389. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.984-985.384.
97. Sillekens W.H., Jarvis D. J., Vorozhtsov A., Bojarevics V., Badini C.F., Pavese M., Terzi S., Salvo L., Katsarou L., Dieringa H. The ExoMet Project: EU/ESA Research on high-performance light-metal alloys and nanocomposites. *Metall. Mater. Trans. A*. 2014. Vol. 45A. P. 3349–3361. DOI: 10.1007/s11661-014-2321-2.
98. Mounib M., Pavese M., Badini C., Lefebvre W., Dieringa H. Reactivity and microstructure of Al₂O₃-reinforced magnesium matrix composites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014. No. 476079. P. 1-6. DOI: 10.1155/2014/476079.
99. Daudin R., Terzi S., Lhuissier P., Salvo L., Boller E. Remelting and solidification of a 6082 Al alloy containing submicron yttria particles: 4D experimental study by *in situ* X-ray microtomography. *Mater. Des.* 2015. Vol. 87. P. 313–317. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.07.141.
100. Zhang W.-Q., Lou C.-S. Numerical model and experimental observation for distribution of SiCp in electromagnetic-centrifugally cast composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. Iss. 5. P. 870–876. DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60228-4.
101. Wang G., Wang Q., Easton M.A., Dargusch M.S., Qian M., Eskin D.G., StJohn D.H. Role of ultrasonic treatment, inoculation and solute in the grain refinement of commercial purity aluminium. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. Art. 9729. DOI: 10.1038/s41598-017-10354-6.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Ni–Cr–W–Mo

© 2022 г. А.М. Хакимов^{1,2}, С.С. Жаткин¹, К.В. Никитин¹,
В.И. Никитин¹, В.Б. Деев^{3,4}

¹ Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

² Филиал АО «ОДК» «НИИД», г. Москва, Россия

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

⁴ Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай

Статья поступила в редакцию 09.11.21 г., доработана 26.11.21 г., подписана в печать 01.12.21 г.

Аннотация: Исследовано качество металлпорошковой композиции (МПК) из жаропрочного сплава ЭП648 (система Ni–Cr–W–Mo), применяемой для получения деталей методом прямого лазерного выращивания (DMD-технология). Установлено, что по основным требованиям (химический и гранулометрический составы, чистота, насыпная плотность, текучесть, влажность) МПК соответствует ТУ 136-225-2019. Рассмотрено влияние параметров прямого лазерного выращивания (мощность лазерного излучения, скорость наплавки) на структуру и микротвердость опытных образцов. Наибольшее количество дефектов (скопления мелких усадочных пор и несплавления) формируется в образце, полученном при мощности лазерного излучения $P = 1000$ Вт и скорости наплавки $v = 40$ мм/с. При этом дефекты имеют максимальные размеры. Наименьшее число дефектов наблюдается в образцах, полученных при $P = 1400$ и 1600 Вт и $v = 45$ и 38 мм/с. В этом случае формируется наиболее однородная структура зон лазерной наплавки из-за полного плавления частиц порошка и растекания расплава. Тем не менее в структуре образца, выращенного при $P = 1600$ Вт и $v = 38$ мм/с, имеются трещины, расположенные по границам субзерен в центре треков наплавки. Их образование вызвано перегревом материала из-за повышенной мощности лазерного излучения и накоплением высоких внутренних напряжений от предыдущих выращенных слоев. Микротвердость образцов, полученных по всем режимам прямого лазерного выращивания, меняется незначительно в пределах 270–310 НВ. По результатам проведенных исследований установлено, что наиболее оптимальная структура формируется в образце, полученном при мощности лазера 1400 Вт и скорости наплавки 45 мм/с.

Ключевые слова: аддитивные технологии, DMD-технология, прямое лазерное выращивание, металлпорошковая композиция, режимы наплавки, макроструктура, микроструктура.

Хакимов А.М. — аспирант кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета (СамГТУ) (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244), начальник отдела лазерной обработки филиала АО «ОДК» «НИИД» (105118, г. Москва, пр-т Буденного, 16).
E-mail: alexeykhakimov@yandex.ru.

Жаткин С.С. — канд. техн. наук, профессор кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ.
E-mail: laser@samgtu.ru, sergejat@mail.ru.

Никитин К.В. — докт. техн. наук, профессор, декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта СамГТУ.
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Никитин В.И. — докт. техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ.
E-mail: tlp@samgtu.ru.

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

Для цитирования: Хакимов А.М., Жаткин С.С., Никитин К.В., Никитин В.И., Деев В.Б. Влияние технологии прямого лазерного выращивания на структуру и свойства жаропрочного никелевого сплава системы Ni–Cr–W–Mo. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 2. С. 60–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-60-70.

Effect of direct metal deposition technology on the structure and properties of Ni–Cr–W–Mo heat-resistant nickel alloy

A.M. Khakimov^{1,2}, S.S. Zhatkin¹, K.V. Nikitin¹, V.I. Nikitin¹, V.B. Deev^{3,4}

¹ Samara State Technical University (SSTU), Samara, Russia

² Branch JSC «UEC» «NIID», Moscow, Russia

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

⁴ Wuhan Textile University, Wuhan, P.R. China

Received 09.11.2021, revised 26.11.2021, accepted for publication 01.12.2021

Abstract: The study covers the quality of a metal powder composition (MPC) made of a heat-resistant EP648 alloy (Ni–Cr–W–Mo system) used to produce parts by direct metal deposition (DMD). It was established that the MPC meets the TU 136-225-2019 specification in terms of basic requirements (chemical composition and grain size distribution, purity, bulk density, fluidity, moisture content). The effect of direct metal deposition parameters (laser radiation power, surfacing speed) on the structure and microhardness of test samples was studied. The largest number of defects (looseness, pores and lack of fusion) is formed in the sample obtained at a laser radiation power (RP) of 1000 W and a surfacing speed of 40 mm/s. At the same time, the defects have maximum dimensions. The smallest number of such defects is observed in samples obtained at a RP power of 1400 and 1600 W and a surfacing speed of 45 and 38 mm/s. In this case, the most homogeneous structure of laser surfacing zones is formed due to the complete melting of powder particles and the melt spreading. Nevertheless, the sample obtained at a RP of 1600 W and a surfacing speed of 38 mm/s has a structure with cracks located along the faces of subgrains in the center of surfacing tracks. Crack formation is caused by material overheating due to the increased laser radiation power and accumulated high internal stresses from the previous deposited layers. The microhardness of samples obtained at all direct metal deposition modes varies slightly and amounts to 270–310 HV. According to the research results, it was found that the most optimal structure is formed in the sample obtained at a RP of 1400 W and a surfacing speed of 45 mm/s.

Keywords: additive technologies, DMD technology, direct metal deposition, metal powder composition, surfacing modes, macrostructure, microstructure.

Khakimov A.M. — Graduate student of the Department of foundry and high-efficiency technologies, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244), Head of the Department of Branch JSC «UEC» «NIID» (105118, Russia, Moscow, Budennogo ave., 16). E-mail: alexeykhakimov@yandex.ru.

Zhatkin S.S. — Cand. Sci. (Eng.), Professor of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU. E-mail: laser@samgtu.ru, sergejat@mail.ru.

Nikitin K.V. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Dean of the Faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport, SSTU. E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Nikitin V.I. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU. E-mail: tlp@samgtu.ru.

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

For citation: Khakimov A.M., Zhatkin S.S., Nikitin K.V., Nikitin V.I., Deev V.B. Effect of direct metal deposition technology on the structure and properties of Ni–Cr–W–Mo heat-resistant nickel alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 60–70 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-60-70.

Введение

Изготовление деталей сложной геометрии с применением технологий аддитивного производства (АП) в настоящее время является перспективным направлением, которое приобретает все большее распространение в машиностроительной и аэрокосмической отраслях. За сравнительно короткое время технологии АП развились в самостоятельную цифровую индустрию и все активнее внедряются в различные отрасли промышленности [1–3].

Аддитивное производство имеет несколько преимуществ по сравнению с традиционными методами изготовления металломатричных деталей: значительное сокращение сроков освоения, снижение общих затрат на жизненный цикл и повышение производительности [4].

В настоящее время известно достаточно много видов различных технологий АП и материалов для их реализации [5]. Для изготовления деталей сложной конфигурации из металлических порошков, а

также для ремонта и восстановления изношенных деталей применяют одну из разновидностей процесса селективного лазерного плавления (SLM) — прямое лазерное выращивание (direct metal deposition — DMD) [6—8]. Эта технология является сложным и многофакторным процессом с большим количеством параметров, которые влияют на окончательный результат, и относится к методам прямого подвода энергии и материала. Принципы создания изделий по DMD-технологии описаны в исследованиях [9—11].

В качестве расходных материалов используются металлопорошковые композиции (МПК) требуемых химических составов, получаемые по технологии центробежного распыления, которое реализуется за счет оплавления торца быстро вращающейся заготовки. Источником нагрева могут служить электрическая дуга, плазменная струя или электронный луч. По этой схеме формирование расплава и его распыление совмещены и происходят одновременно в вакууме или инертной безобменной атмосфере, что позволяет получать более чистые по примесям МПК с меньшим количеством дефектов по пористости внутри каждой частицы, которые имеют близкую к сферической конфигурацию [12—17].

Характерными недостатками технологии аддитивного производства деталей являются наличие многочисленных макродефектов, в частности пористости и участков несплавления, а также повышенная вероятность формирования нежелательных вторичных фаз [18—25], что оказывает существенное отрицательное влияние на механические свойства изделий. В связи с этим контроль микроструктуры является одной из ключевых задач в аддитивном производстве изделий по DMD-технологии.

Целью данной работы являлось исследование качества металлопорошковой композиции из жаропрочного сплава ЭП648 системы Ni—Cr—W—Mo, а также влияния параметров DMD-технологии на структуру и свойства опытных образцов.

Материалы и методика экспериментов

В качестве расходного материала использовали МПК с размером частиц 40—150 мкм из жаропрочного сплава ЭП648 производства АО «Композит» (Россия, г. Королев).

При проведении исследований применялись следующие методики.

- Химический состав, контроль формы частиц МПК, металлографический и микроспектральный анализы выращенных образцов осуществляли на электронном микроскопе VEGA3 LM с модулем X-Max («TESCAN», Чехия) и по методике аналитической химии — с помощью оптико-эмиссионного спектрометра («TESCAN»).

- Размер частиц МПК определяли методом сухого просеивания на наборе сит с размерами ячеек 40 и 150 мкм на виброгрохоте AS200 control («Retsch», Германия).

- Текучесть и насыпную плотность МПК оценивали при помощи калиброванной воронки (прибора Холла), изготовленной из стали марки 12X18H10T с выходным диаметром 2,5 мм. Масса порции (навески) для одного испытания на текучесть составляла $50 \pm 0,1$ г.

- Влажность МПК определяли гравиметрическим методом, основанным на высушивании в сушильном шкафу ED115 («Binder», Германия) при температуре 105—110 °C навески пробы порошка, взятого в воздушно-сухом состоянии до постоянной массы. Взвешивание пробы выполняли на весах HR-100 AZG (AND, Япония) с ценой деления 0,0001 г.

- Отсутствие или наличие посторонних включений в исследуемой МПК оценивали визуально в процессе ситового анализа путем осмотра остатка на сетке.

- DMD-технологии реализовывали на технологической установке прямого лазерного выращивания (ПЛВ) производства Института лазерных и сварочных технологий СПбГМТУ (Россия, г. Санкт-Петербург) в четырех режимах (табл. 1).

Шлифы для металлографического исследования выращенных образцов готовили вдоль направления роста в трех сечениях: на расстоянии 10 мм от краев (K1, K2) и по центральному сечению (Ц) относительно длины образца. Травление шлифов проводили в реактиве Васильева (состав: CuSO_4 — 5 г, H_2SO_4 — 1,4 мл, HCl — 50 мл, H_2O — 40 мл). Измерение микротвердости материала образцов осуществляли на приборе ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», Россия, г. Санкт-Петербург) с нагрузкой $p = 100$ г.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты микроспектрального анализа исходной МПК из жаропрочного сплава ЭП648 показали, что полученная партия по основным ле-

Таблица 1. Режимы прямого лазерного выращивания образцов из сплава ЭП648

Table 1. Modes of direct metal deposition of EP648 alloy samples

Параметры ПЛВ	Режимы			
	1	2	3	4
Мощность лазерного излучения (ЛИ) P , Вт	1000	1200	1400	1600
Диаметр пятна ЛИ в зоне наплавки, мм	2,7	2,7	2,7	2,7
Расход транспортирующего газа, л/мин	10	10	10	10
Вращение диска питателя, %	90	95	95	95
Вращение устройства перемешивания питателя, %	40	40	40	40
Скорость наплавки v , мм/с	40	40	45	38
Шаг слоя, мм	0,4	0,4	0,4	0,4
Погонная энергия, кДж/м	25	30	31	42

Таблица 2. Химический состав (мас.%) МПК из сплава ЭП648

Table 2. Chemical composition (wt.%) of EP648 alloy MPC

№ замера	Mn	Cr	Si	Fe	Al	B	Ti	Mo	Nb	Ce
1	0,10	33,06	0,00	0,27	1,21	0,00	0,9	2,7	0,46	0,05
2	0,12	32,77	0,00	0,42	1,2	0,00	0,9	2,82	0,78	0,00
3	0,08	32,92	0,00	0,39	0,96	0,00	0,86	2,73	0,58	0,00
4	0,08	32,83	0,00	0,30	0,88	0,00	0,81	2,69	0,57	0,08
5	0,13	33,73	0,00	0,31	0,89	0,00	0,87	2,33	0,72	0,00
6	0,11	32,92	0,00	0,29	1,15	0,00	0,89	2,99	0,61	0,02
7	0,18	32,89	0,00	0,23	1,07	0,00	0,76	2,91	0,62	0,00
8	0,16	32,58	0,00	0,27	1,12	0,00	0,82	2,80	0,62	0,00
9	0,08	32,81	0,00	0,33	1,23	0,00	0,98	3,07	0,77	0,00
10	0,18	33,35	0,00	0,34	1,01	0,00	0,83	2,82	0,70	0,04
Среднее значение	0,12	32,99	0,00	0,32	1,07	0,00	0,86	2,79	0,64	0,02
По ТУ 136-225-2019	≤0,5	32,0–35,0	≤0,4	≤4,0	0,5–1,1	≤0,008	0,5–1,1	2,3–3,3	0,5–1,1	≤0,03

гирующим и примесным элементам соответствует требованиям ТУ 136-225-2019 (табл. 2).

Содержания W, C, S и P в МПК из сплава ЭП648, определенные по методикам аналитической химии, представлены ниже, мас. %:

C 0,0482

S 0,0047

P 0,012

W 4,60

По ТУ 136-225-2019 концентрации этих элемен-

тов не должны превышать следующие значения, мас. %:

C ≤0,1

S ≤0,01

P ≤0,015

W 4,3–5,3

Анализ распределения Ni, Cr, Ti и Mo в частицах показывает высокую химическую однородность исходной МПК (рис. 1). Частицы имеют правильную сферическую морфологию, микродефекты на

Таблица 3. Свойства МПК из сплава ЭП648

Table 3. Properties of EP648 alloy MPC

Гранулометрический состав, %		Текущность, с	Насыпная плотность, г/см ³	Влажность, %
>150 мкм	<40 мкм			
0,5	3,9	14,5	4,91	0,04
≤5*	≤10*	≤27,5*	4,96±10%*	≤0,1*
* Согласно ТУ 136-225-2019.				

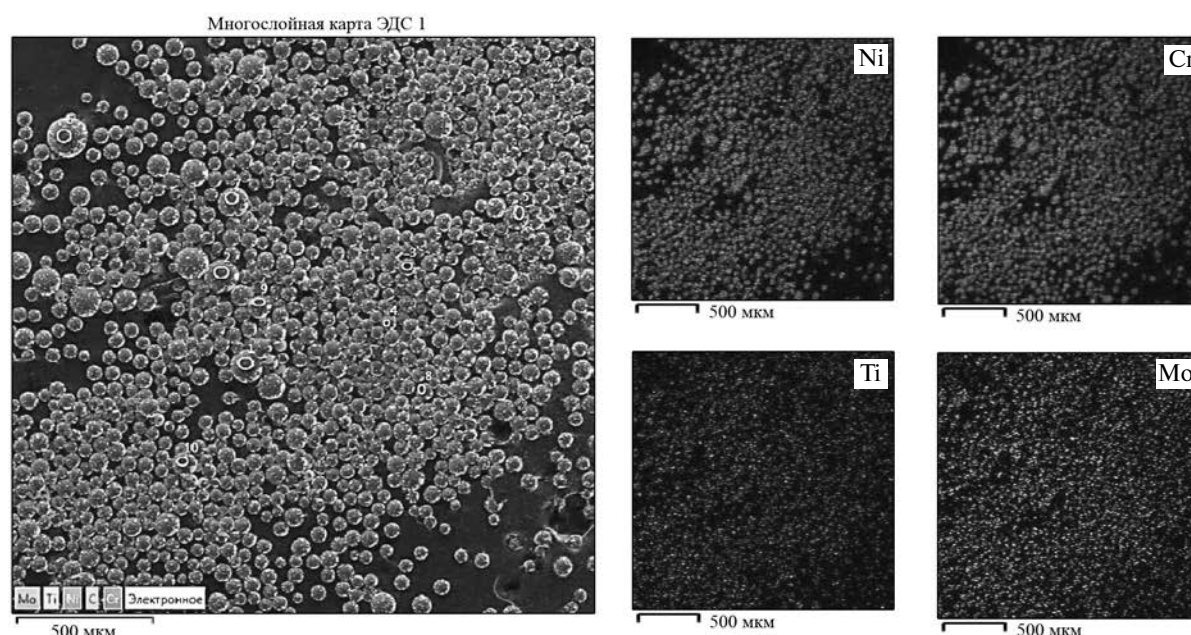


Рис. 1. Карта распределения основных элементов в частицах МПК из сплава ЭП648

Fig. 1. Map of main element distribution in EP648 alloy MPC particles

их поверхности при использованном увеличении не выявлены (рис. 2).

Таким образом, по основным физическим и технологическим свойствам МПК полностью соответствует требованиям нормативной документации (табл. 3). Посторонних включений в МПК не обнаружено.

Внешний вид образцов 1–4, выращенных по соответствующим режимам, представлен на рис. 3. Они имеют размеры 60×15×20 мм. Четко просматриваются наплавленные валики, а также достаточно однородное формирование наплавленных дорожек. Ширина валиков в наплавленных дорожках находится в интервале 1,5–1,7 мм. Смещение лазерной головки при наплавке (между центрами наплавливаемых валиков) составляло 1,6 мм.

Макроструктура образцов (1–4) после травления представлена на рис. 4. При макроанализе наибольшее количество несплошностей в виде скоплений мелких усадочных пор (МУП), а также несплавлений обнаружено в образце, полученном по режиму 1. При этом несплошности расположены по всей его высоте в виде строчек по границам валиков. В образце 2 с одного края имеются участки скоплений МУП и несплавлений со стороны подложки. На остальной поверхности шлифов эти дефекты более мелкие, распределенные по всей площади и ориентированные в строчки по границам валиков. Наименьшее их количество обнаружено в центральном сечении образца. На образцах, полученных по режимам 3 и 4, происходит наиболее качественное формирование слоев при ПЛВ:

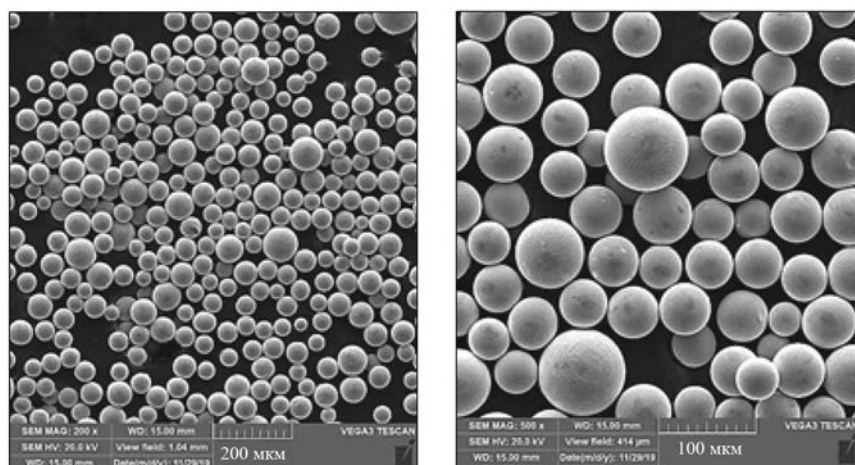


Рис. 2. Форма частиц МПК из жаропрочного сплава ЭП648 при разном увеличении

Fig. 2. Particle shape of MPC made of EP648 heat-resistant alloy at different magnifications

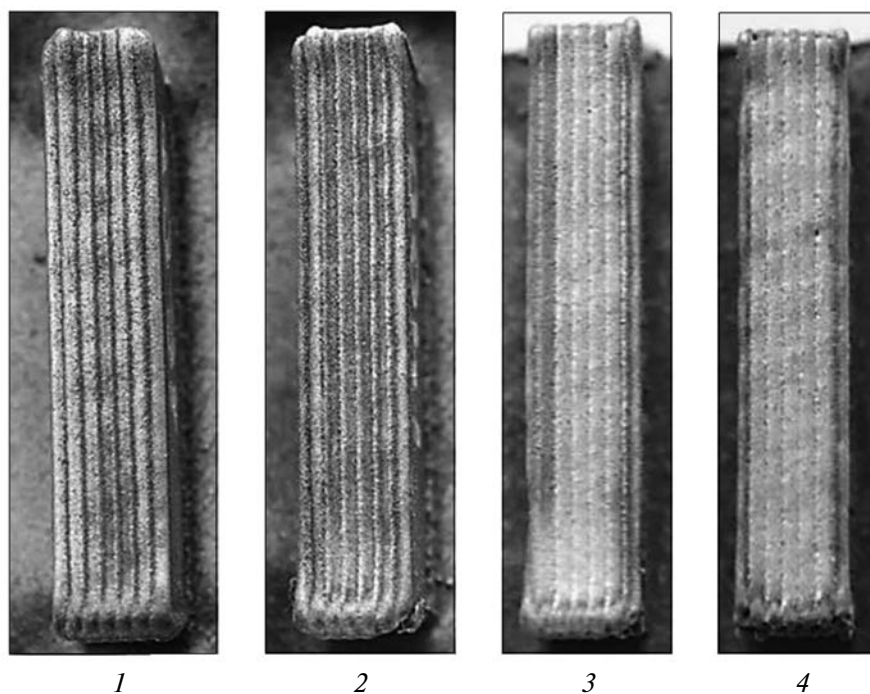


Рис. 3. Внешний вид образцов (1–4) в зависимости от режимов выращивания (см. табл. 1)

Fig. 3. Appearance of samples (1–4) depending on deposition modes (see Table 1)

в образце 3 имеется незначительное количество скоплений МУП, несплавов и пор, а в образце 4 — единичные мелкие несплавления и поры. Очевидно, что при погонной энергии выше 30 кДж/м происходит более полное плавление подаваемого порошка и, соответственно, большее растекание расплава при наплавке.

Вышеперечисленные особенности макроструктуры более детально были выявлены при микроанализе шлифов (рис. 5 и 6).

Вид и максимальные размеры дефектов, обнаруженных в образцах, полученных при разных режимах ПЛВ, приведены в табл. 4 и рис. 7.

При анализе микроструктуры материала образцов после травления установлено следующее.

- На всех образцах просматривается трековая структура, типичная для материалов, полученных методом ПЛВ (рис. 7). Треки представляют собой закристаллизовавшиеся участки расплава, имеющие в поперечном срезе вид рыбьей чешуи.

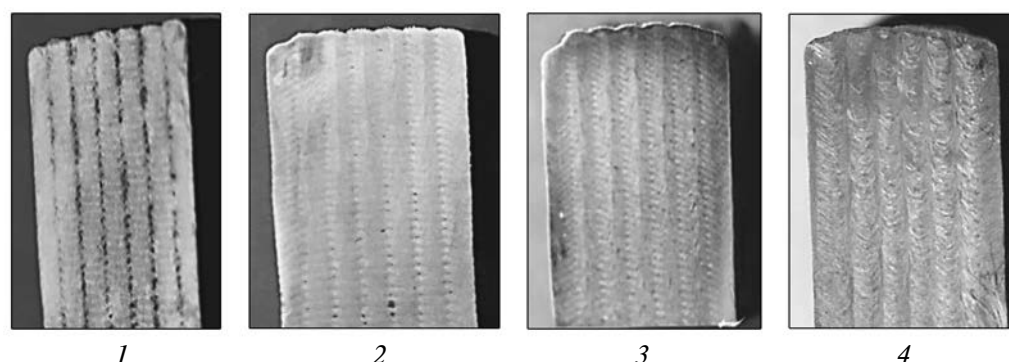


Рис. 4. Влияние режимов выращивания (см. табл. 1) на макроструктуру образцов 1–4

Fig. 4. Effect of deposition modes (see Table 1) on the macrostructure of Samples 1–4

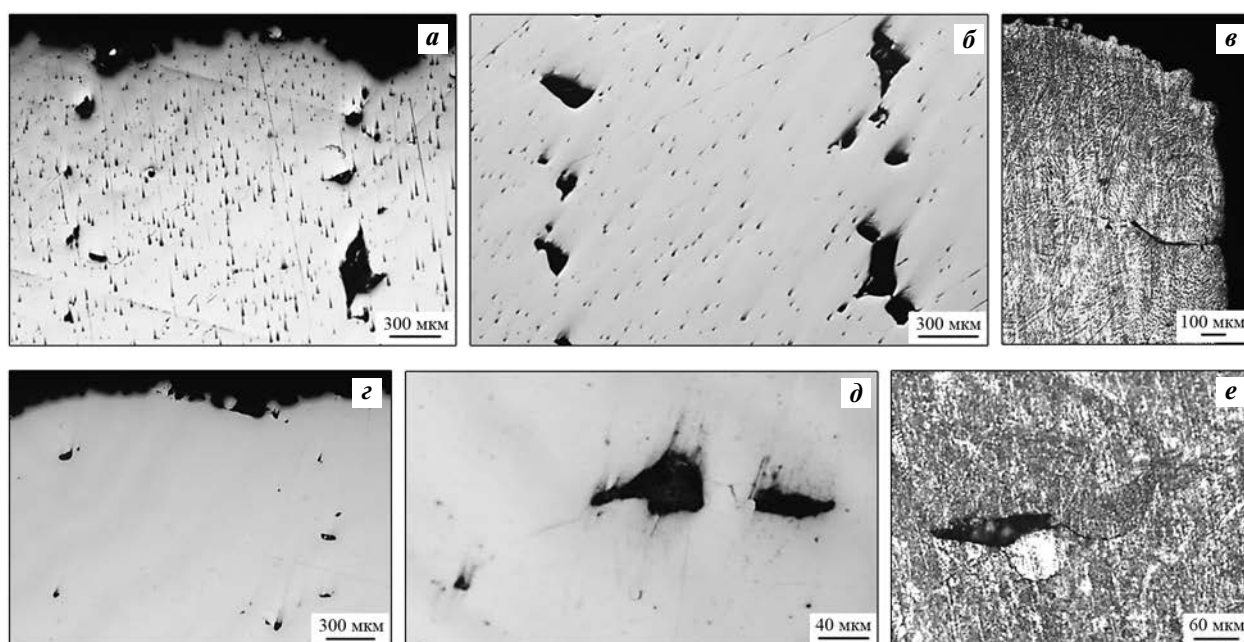


Рис. 5. Дефекты в материале образцов, изготовленных по режимам 1 (а–в) и 2 (z–e)

а, б, z, д – скопления мелких усадочных пор и несплавления в верхней и средней частях образца;
в, е – несплавления на боковой поверхности образца после травления

Fig. 5. Defects in the material of samples produced by Mode 1 (a–v) and Mode 2 (z–e)

а, б, z, д – looseness and lack of fusion in the upper and middle parts of the sample;
v, e – lack of fusion on the lateral surface of the sample after etching

Высота трека (шаг слоя) составляет 0,39–0,44 мм, расстояние между соседними треками (ширина трека) — 1,67–1,95 мм, максимальное значение которого наблюдается на образце, полученном по режиму 4.

• Во всех случаях трековая структура совпадает с шириной наплавленных валиков, а на образцах 3 и 4 в центральной зоне треков наблюдаются вытянутые крупные субзерна с преимущественной долевой ориентировкой (см. рис. 7).

• На образце 4 после травления в сечениях 4-К1 и 4-Ц имеются трещины по границам субзерен, расположенные в центральной части треков (рис. 8). Трещина с максимальной длиной ~2,3 мм наблюдается у верхнего торца образца в сечении 4-К1. После переполировки (снятия травления) на поверхности шлифа кроме трещины у верхнего торца были обнаружены мелкие трещины в центральной части, расположенные ближе к одному краю.

Таблица 4. Вид и размеры дефектов в выращенных образцах (рис. 7)

Table 4. Type and size of defects in the deposited samples (Fig. 7)

Режим	Образец	Максимальный размер дефекта, мм			Микротвердость, НВ
		Скопления МУП	Поры (диаметр)	Несплавления (длина)	
1	1-K1	0,19×0,33	0,04	0,33	272–309
	1-Ц	0,21×0,47	—	0,26	
	1-K2	0,10×0,25	—	0,38	
2	2-K1	0,03×0,13	0,005	0,1	279–309
	2-Ц	0,04×0,13	0,07	0,09	
	2-K2	0,04×0,09	0,05	0,4	
3	3-K1	0,05×0,09	0,05	0,2	279–301
	3-Ц	0,03×0,16	0,05	0,16	
	3-K2	0,05×0,09	0,06	0,43	
4	4-K1	—	0,1*	0,2	272–309
	4-Ц	—	0,07*	0,15	
	4-K2	0,03×0,11*	0,09*	0,5	

Условные обозначения: х-K1, х-K2 и х-Ц, где х – номер образца, соответствующий режиму.
 * Скопления МУП и поры приведенного размера являются единичными.
 Основная масса пор в образце имеет диаметр менее 0,02 мм.

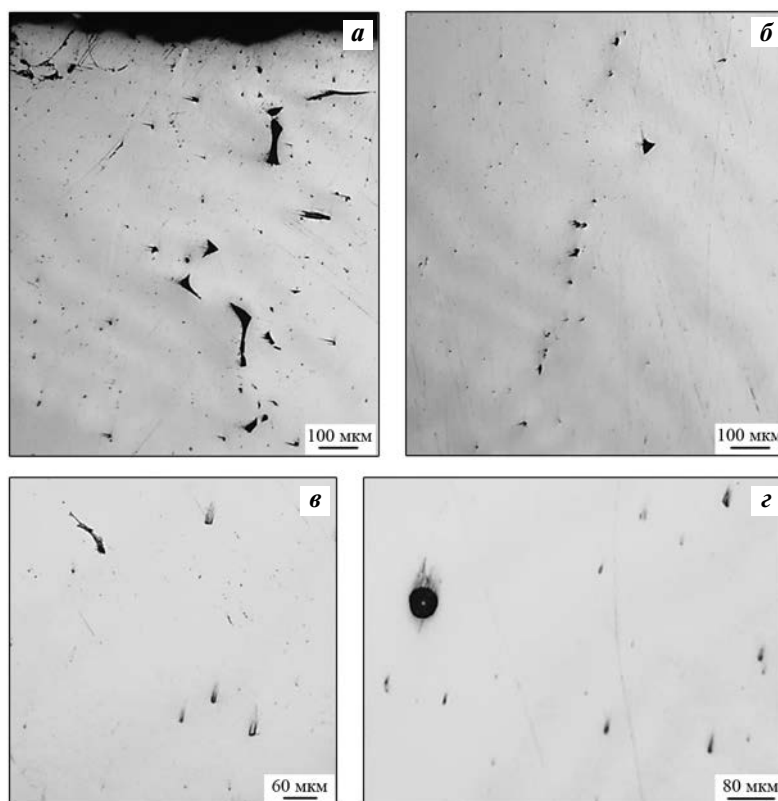


Рис. 6. Дефекты в материале образцов, изготовленных по режимам 3 (а, б) и 4 (в, г)

а, в – верхняя часть зоны наплавки; б, г – середина наплавки

Fig. 6. Defects in the material of samples produced by Mode 3 (a, б) and Mode 4 (в, г)

а, в – upper part of the surfacing zone; б, г – middle of surfacing

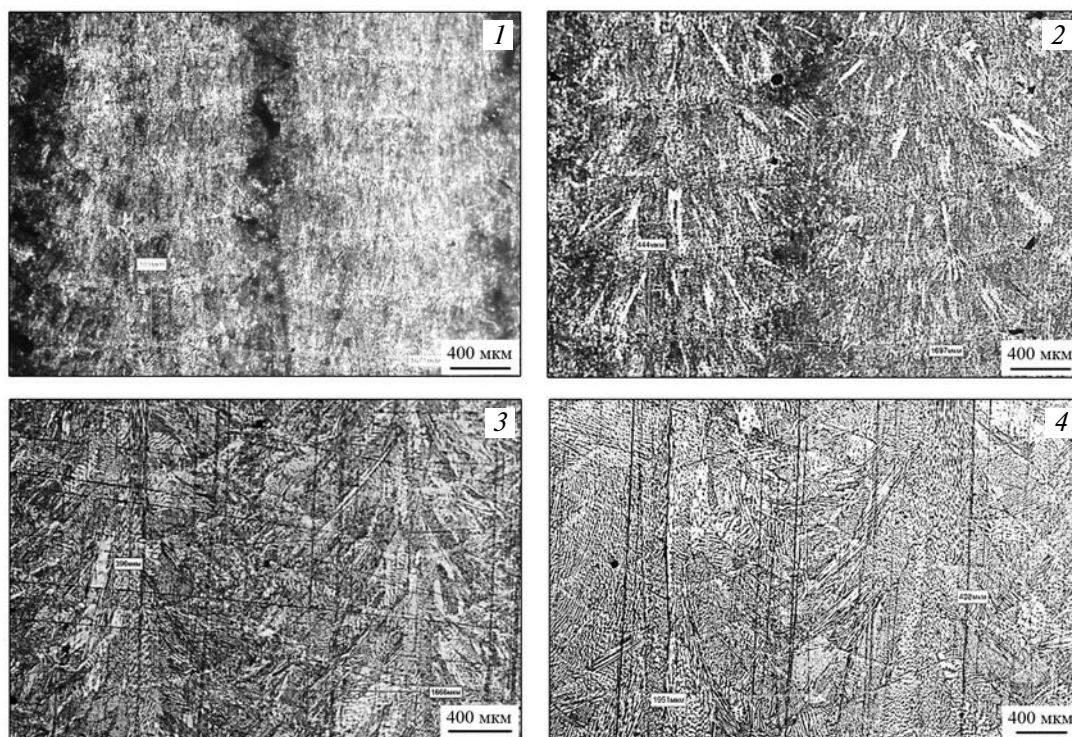


Рис. 7. Микроструктура материала по сечению наплавленных образцов, полученных по режимам 1–4 (см. табл. 1)

Fig. 7. Microstructure of the material over the cross section of samples obtained by Modes 1–4 (see Table 1)

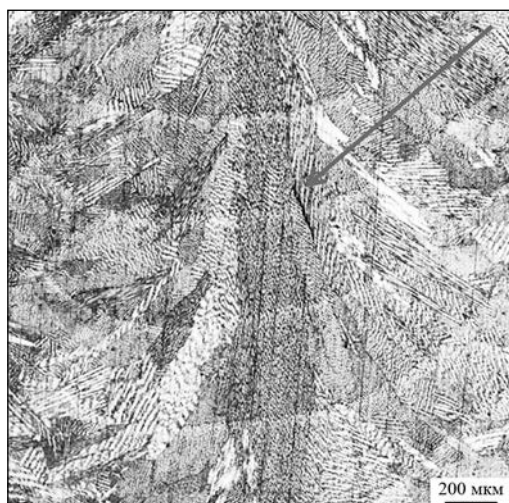


Рис. 8. Трещина в центральной зоне образца, полученного по режиму 4

Fig. 8. Crack in the central zone of the sample obtained by Mode 4

Вероятно, трещины, возникающие при лазерном выращивании объектов, являются следствием высоких накопленных напряжений от предыдущих выращенных слоев. В условиях повышенной мощности лазерного излучения уровень таких на-

копленных напряжений возрастает, что повышает вероятность формирования трещин. Поэтому правильный подбор параметров ЛИ позволит избежать образования таких дефектов.

При микроспектральном анализе, проведенном на электронном микроскопе, в трещинах было обнаружено повышенное содержание кислорода (до 27 %), свидетельствующее о наличии оксидов. При наплавке дорожки с повышенной мощностью и погонной энергией ЛИ (режим 4, табл. 1) перегретый расплав не успевает остыть в зоне с локально подающимся аргонном, и происходит его насыщение кислородом в зоне образования трещин. Вне таких зон кислород не обнаружен.

Выводы

1. Установлено, что химический состав, размеры частиц, текучесть, насыпная плотность и влажность исходной МПК из жаропрочного сплава ЭП648 соответствует требованиям ТУ 136-225-2019. Форма частиц — сферическая, с однородной структурой. При визуальном осмотре посторонних включений в МПК не обнаружено.

2. При исследовании образцов, полученных ме-

тодом ПЛВ при разных режимах выращивания, установлено, что наибольшее количество дефектов (скопления мелких усадочных пор и несплавления) имеет образец 1 (мощность ЛИ $P=1000$ Вт, скорость наплавки $v=40$ мм/с). При этом дефекты имеют максимальные размеры. Наименьшее количество подобных дефектов выявлено в образцах 3 и 4 ($P=1400$ и 1600 Вт, $v=45$ и 38 мм/с соответственно). В этом случае формируется наиболее однородная структура зон лазерной наплавки из-за полного плавления частиц порошка и растекания расплава.

3. В образце 4 ($P=1600$ Вт, $v=38$ мм/с) по сечению обнаружены трещины, расположенные по границам субзерен в центре треков. Их образование, вероятнее всего, связано с перегревом материала из-за повышенной мощности лазерного излучения и накоплением высоких внутренних напряжений от предыдущих выращенных слоев.

4. В микроструктуре всех наплавленных образцов (1–4) просматривается трековая структура, типичная для материалов, полученных методом ПЛВ. Высота треков в образцах находится в интервале значений $0,39\div0,44$ мм, а расстояние между соседними треками — $1,67\div1,95$ мм.

5. Микротвердость всех полученных образцов практически одинаковая и составляет $270\text{—}310$ НВ.

6. Установлено, что наиболее оптимальным является режим 3 ($P=1400$ Вт, $v=45$ мм/с), так как в данном случае при выращивании формируются слои без трещин и с минимальными дефектами в виде скоплений мелких усадочных пор.

7. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности дальнейших исследований по прямому лазерному выращиванию образцов из сплава ЭП648 и разработке технологии выращивания этим методом деталей для газотурбинных двигателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

Acknowledgments. *The research was funded by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of the project section of Government Task № 0778-2020-0005.*

Литература/References

1. Bourell D.L., Beaman J.J., Wohlers T., Frazier W., Kuhn H., Seifi M. History of additive manufacturing. In: *Additive Manufacturing Processes*. Vol. 24. ASM International, 2020. P. 1–8.
2. Hopkinson N., Hague R.J.M., Dickens P.M. Rapid manufacturing an industrial revolution for the digital age. The Atrium, Southern Gate, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd., 2006.
3. Attaran M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. *Business Horizons*. 2017. Vol. 60. Iss. 5. P. 677–688.
4. Gradl P., Greene S. E., Protz Ch., Bullard B., Buzzell J. Additive manufacturing of liquid rocket engine combustion devices: A summary of process developments and hot-fire testing results. In: *ASEE Joint Propulsion Conference. AIAA 2018-4625. Session: Additive manufacturing for propulsion systems I* (July 9–11, 2018, Cincinnati, Ohio, USA). P. 1–34.
5. Ngo T. D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites. Pt. B: Engineering*. 2018. Vol. 143. No. 15. P. 172–196.
6. Dutta Bhaskar, Palaniswamy S., Choi Juneho, Song Lijun, Mazumder Jyoti. Additive manufacturing by direct metal deposition. *Adv. Mater. Proces.* 2011. Vol. 169. P. 33–36.
7. Niu X., Singh S., Garg A., Singh H., Panda B., Peng X., Zhang Q. Review of materials used in laser-aided additive manufacturing processes to produce metallic products. *Front. Mech. Eng.* 2019. No. 14. P. 282–298.
8. Pinkerton A.J. Laser direct metal deposition: Theory and applications in manufacturing and maintenance. In: *Advances in Laser Materials Processing*. Coventry, UK, Woodhead Publ., 2010. P. 461–491.
9. Хакимов А.М., Жаткин С.С., Шедрин Е.Ю. Исследование структуры и свойств деталей из жаропрочных сплавов, полученных технологией прямого лазерного выращивания. *Известия Самарского научного центра РАН*. 2020. Т. 22. No. 2. С. 59–66.
Khakimov A.M., Zhatkin S.S., Shchedrin E.Yu. Investigation of the structure and properties of parts made of heat-resistant alloys obtained by direct laser growing technology. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk*. 2020. Vol. 22. No. 2. P. 59–66 (In Russ.).
10. Bo Chen, Xin Xi, Tao Gu, Caiwang Tan, Xiaoguo Song. Influence of heat treatment on microstructure evolution and mechanical properties of TiB₂/Al 2024 composites fabricated by directed energy deposition. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. Iss. 6. P. 14223–14236.
11. Xiaoqiang Zhang, Ze Chai, Huabin Chena, Luming Xu, Hao Lu, Xiaoqi Chen. A novel method to prevent cracking in directed energy deposition of Inconel 738 by in-situ doping Inconel 718. *Mater. Design*. 2021. Vol. 197. Art.109214.
12. Гуршов В.Л., Котов С.А., Цеменко В.Н. Современные

- технологии в порошковой металлургии: Учеб. пос. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010.
- Gershov V.L., Kotov S.A., Cemenko V.N.* Modern technologies in powder metallurgy: Textbook. SPb.: Polytechnic University, 2010 (In Russ.).
13. *Zhi-Yu Han, Ping-Xiang Zhang, Li-Ming Lei, Shu-Jin Liang, Qing-Xiang Wang, Yun-Jin Lai, Jin-Shan Li.* Morphology and particle analysis of the Ni₃Al-based spherical powders manufactured by supreme-speed plasma rotating electrode process. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. Iss. 6. P. 13937—13944.
 14. *Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Loginov P.A., Logachev I.A.* The structure and properties of pre-alloyed NiAl—Cr(Co,Hf) spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing. *J. Mater. Res. Technol.* 2018. Vol. 7. Iss. 4. P. 461—468.
 15. *Zhong Ch., Chen J., Linnenbrink S., Gasser A., Sui Sh., Poprawe R.* A comparative study of Inconel 718 formed by high deposition rate laser metal deposition with GA powder and PREP powder. *Mater. Design.* 2016. Vol. 107. P. 386—392.
 16. *Zhang Y., Li Z., Nie P., Wu Y.* Effect of cooling rate on the microstructure of laser-remelted Inconel 718 coating. *Metal. Mater. Trans. A.* 2013. Vol. 44. P. 5513—5521.
 17. *Lee Y., Nordin M., Babu S.S., Farson Dave F.* Effect of fluid convection on dendrite arm spacing in laser deposition. *Metal. Mater. Trans. B.* 2014. Vol. 45. P. 1520—1529.
 18. *Sui S., Chen J., Ming X.L., Zhang S.P., Lin X., Huang W.D.* The failure mechanism of 50 % laser additive manufactured Inconel 718 and the deformation behavior of laves phases during a tensile process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2017. Vol. 91. P. 2733—2740.
 19. *Lakshmi L. Parimi, Ravi G. A., Daniel Clark, Moataz M. Attallah.* Microstructural and texture development in direct laser fabricated IN718. *Mater. Charact.* 2014. Vol. 89. P. 102—111.
 20. *Tammas-Williams S., Withers P. J., Todd I., Prangnell P.B.* The influence of porosity on fatigue crack initiation in additively manufactured titanium components. *Sci. Rep.* 2017. No. 7. P. 1—13.
 21. *Farber B., Small K.A., Allen C., Causton R.J., Nichols A., Simbolick J., Taheri M.L.* Correlation of mechanical properties to microstructures in Inconel 718 fabricated by direct metal laser sintering. *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* 2018. Vol. 712. P. 539—547.
 22. *Sui S., Tan H., Chen J., Zhong Ch., Li Z., Fan W., Gasser A., Huang W.* The influence of laves phases on the room temperature tensile properties of Inconel 718 fabricated by powder feeding laser additive manufacturing. *Acta Mater.* 2019. Vol. 164. P. 413—427.
 23. *Konovalov S., Osintsev K., Golubeva A., Smelov V., Ivanov Y., Chen X., Komissarova I.* Surface modification of Ti-based alloy by selective laser melting of Ni-based superalloy powder. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9 (4). P. 8796—8807. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.06.016.
 24. *Ageev E.V., Ageeva E.V., Altukhov A.Y.* A Study of the structure and properties of hardened additive articles obtained from electroerosion cobalt-chromium powder. *Metal Sci. Heat Treat.* 2021. Vol. 63 (3-4). P. 210—213. DOI: 10.1007/s11041-021-00672-y.
 25. *Qian S., Dai Y., Guo Y., Zhang Y.* Microstructure and wear resistance of multi-layer ni-based alloy cladding coating on 316L SS under different laser power. *Materials.* 2021. Vol. 14 (4). No. 781. P. 1—15. DOI: 10.3390/ma14040781.

РАЗРАБОТКА И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПРУТКОВ СПЛАВА Д16(Т) ИЗ НЕПРЕРЫВНО-ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК МАЛОГО ДИАМЕТРА С НИЗКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ВЫТЯЖКИ

© 2022 г. С.П. Галкин, А.С. Алещенко, Ю.В. Гамин

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

Статья поступила в редакцию 10.01.22 г., доработана 20.01.22 г., подписана в печать 28.01.22 г.

Аннотация: Разработана и опробована в опытно-промышленном масштабе технология производства прутков из алюминиевого сплава Д16(Т), полученных способом радиально-сдвиговой прокатки из непрерывно-литых заготовок диаметром 72 мм за несколько проходов. Фактические диаметры прокатанных прутков находились в пределах допуска $\pm 0,16$ мм, что существенно меньше требований, предусмотренных ГОСТ 21488-97. По результатам испытаний методом растяжения определены значения предела прочности, условного предела текучести, относительного удлинения и относительного сужения. Требования нормативной документации по пределу прочности и относительному удлинению для сплава Д16Т удовлетворяются при суммарном коэффициенте вытяжки более 4,2. По пластическим свойствам полученные прутки в 2,1–2,5 раза превышают требования указанного ГОСТ во всем диапазоне исследованных коэффициентов вытяжки, начиная с 2,07. При этом отмечается повышение относительного удлинения в 5,7–6,8 раза по сравнению с исходным литым состоянием. Проведенный анализ микроструктуры и морфологии вторичных фаз показал, что с уменьшением диаметра прутка (с увеличением суммарного коэффициента вытяжки) средний размер частиц нерастворимой в алюминиевой матрице фазы $\alpha(\text{AlFeMnSi})$ уменьшается, что является следствием развития деформационных процессов при прокатке. Дополнительное измельчение включений при деформационной обработке позволяет существенно снизить возможный негативный эффект от нерастворимой фазы на механические свойства получаемой заготовки, в особенности на показатель пластичности. Согласно результатам анализа микроструктуры выявлено, что прутки после прокатки и термообработки не имеют трещин, скоплений усадочных пор, расслоений и других дефектов и удовлетворяют требованиям ГОСТ 21488-97.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, радиально-сдвиговая прокатка, коэффициент вытяжки, алюминиевый сплав Д16.

Галкин С.П. — докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Алещенко А.С. — канд. техн. наук, доцент кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: judger85@mail.ru.

Гамин Ю.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: y.gamin@mail.ru.

Для цитирования: Галкин С.П., Алещенко А.С., Гамин Ю.В. Разработка и опытно-промышленное опробование технологии получения деформированных прутков сплава Д16(Т) из непрерывно-литых заготовок малого диаметра с низкими коэффициентами вытяжки. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 2. С. 71–79.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-71-79.

Development and experimental testing of the technology for producing deformed bars of D16(T) alloy from continuously cast billets of small diameter with low elongation ratios

S.P. Galkin, A.S. Aleshchenko, Yu.V. Gamin

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

Received 10.01.2022, revised 20.01.2022, accepted for publication 28.01.2022

Abstract: The article describes the development and pilot-scale testing of the technology for producing bars of the D16(T) aluminum alloy by radial-shear rolling from continuously cast billets with a diameter of 72 mm in several passes. The actual dimensions of rolled bars were within

the ± 0.16 mm tolerance for all bar diameters, which significantly surpasses the GOST 21488-97 requirements. According to the results of tensile tests, the values of ultimate strength, conventional yield strength, relative elongation and relative reduction were determined. Ultimate strength and relative elongation requirements specified by regulatory documents for the D16(T) alloy were met with a total elongation ratio of more than 4.2. In terms of plastic properties, the obtained bars surpass the GOST requirements by 2.1–2.5 times in the entire range of elongation ratios investigated starting from 2.07. At the same time, there is an increase in the relative elongation by 5.7–6.8 times in comparison with the initial cast state. The microstructure and morphology analysis conducted for secondary phases showed that with a decrease in the bar diameter (with an increase in the total elongation ratio), the average particle size of the $\alpha(\text{AlFeMnSi})$ phase insoluble in the aluminum matrix decreases, which is a consequence of deformation processes developed during rolling. Additional grinding of inclusions during deformation processing can significantly reduce the possible negative effect of the insoluble phase on the mechanical properties of resulting bars, in particular on the plasticity properties. The microstructure analysis showed that bars after rolling and heat treatment are free from cracks, looseness, delamination, and other defects and meet the requirements of GOST 21488-97.

Keywords: aluminium alloy, radial-shear rolling, elongation ratio, D16.

Galkin S.P. — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of metal forming of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Aleshchenko A.S. — Cand. Sci. (Eng.), Assistant professor of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: judger85@mail.ru.

Gamin Yu.V. — Cand. Sci. (Eng.), Assistant professor of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: y.gamin@mail.ru.

For citation: Galkin S.P., Aleshchenko A.S., Gamin Yu.V. Development and experimental testing of the technology for producing deformed bars of D16(T) alloy from continuously cast billets of small diameter with low elongation ratios. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 71–79 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-71-79.

Введение

Широкое замещение стали легкими металлами, и в первую очередь алюминием, составляет одно из наиболее фундаментальных направлений современного этапа развития техники, которое позволяет существенно снизить энергоёмкость машин, агрегатов, а также технологий промышленного производства [1, 2]. При этом отмечается быстро возрастающая динамика рынка полуфабрикатов и профилей из алюминия и его сплавов. Весьма актуальным становится оперативное производство прутков малыми и сверхмалыми партиями в расширенном сортаменте [3, 4].

Традиционные методы производства прутков из сплавов алюминия, как правило, основаны на прессовании мерных заготовок из слитков диаметром 200–350 мм и длиной менее 1 м [5, 6]. Коэффициент вытяжки при этом составляет $\mu = 50\div 70$ и более. Для реализации такой технологии применяется массоэнергоёмкое прессовое оборудование с дорогостоящими матрицами под каждый профильеразмер. Эффективность производства обеспечивается большими объемами продукции ограниченного сортамента.

Для малых и средних (ограниченных) объемов производства требуются гибкие технологии с максимальным сближением сечений (по площади) исходного слитка и получаемых прутков, т.е. с минимально необходимым коэффициентом вытяжки.

Радиально-сдвиговая прокатка на мини-станках (РСП-мини) весьма перспективна для решения задач такого рода, поскольку она позволяет достигать полной проработки структуры литого металла при относительно малых значениях μ [7–10]. Конструкция мини-станков РСП отличается компактностью и надежностью. Технологическая мобильность обеспечивается универсальностью «простых» по форме рабочих валков, их быстрой перенастройкой и доступностью автоматического режима работы.

Среди существующих альтернатив РСП следует выделить метод продольной (сортовой) прокатки в клетях с 3-валковыми калибрами [11, 12] и деформирование на ротационно(радиально)-ковочных машинах (РКМ) [13, 14]. Первый вариант предполагает непрерывную прокатку в 5–9-клетевом блоке. Для его реализации требуется большой парк сменных рабочих клеток с валками различных калибровок и диаметров. Под каждый чистовой размер проката необходим индивидуальный комплект клеток (валков). Данный способ имеет несопоставимо более высокую массу и стоимость оборудования.

Технология ротационной (радиальной)ковки имеет крайне низкую производительность и схожие проблемы, связанные с отсутствием универсальности рабочего инструмента (бойков), которые меняются под узкий диапазон диаметров.

Более 25 лет технология прокатки на мини-станках РСП конструкции МИСиС успешно применяется как в промышленном производстве [15], так и в научно-исследовательских целях [16–18]. Они используются для получения структурированных прутков из меди [19], магниевых [20, 21], алюминиевых [22, 23] и титановых [24] сплавов, а также баббита [25] и других металлических материалов [26]. Имеется положительный опыт радиально-сдвиговой прокатки прутков двухфазных титановых сплавов [27] и жаропрочных сплавов на никелевой основе [28] из слитков малого диаметра.

Сплавы алюминия с магнием и медью, называемые «дюралюми», применяются в качестве конструкционных материалов в авиационной и космической промышленности благодаря их прочности и относительной легкости. Алюминиевый сплав марки Д16(Т) — дюралюминий повышенной прочности системы Al—Cu—Mg, который по твердости и механической прочности не уступает стали, обладая при этом в 3 раза меньшим удельным весом [5, 6].

Основной целью данной работы являлось опытно-промышленное опробование технологии получения деформированных прутков на станках радиально-сдвиговой прокатки из непрерывно-литой заготовки алюминиевого сплава Д16(Т) малого сечения с минимальными коэффициентами вытяжки.

Методы и материалы исследования

В качестве материала для исследований была использована непрерывно-литая заготовка (НЛЗ) из сплава Д16(Т), химический состав которого в соответствии с ГОСТ 4784-2019 приведен ниже, мас. %:

Al.....	90,9—94,7	Cr.....	до 0,1
Cu.....	3,8—4,9	Ti.....	до 0,15
Mg.....	1,2—1,8	Zn.....	до 0,25
Fe.....	до 0,5	Ti + Zr.....	до 0,2
Si.....	до 0,5	Примеси:	
Mn.....	0,3—0,9	всего.....	0,15
		каждая.....	0,05

Прокатка производилась на станках радиально-сдвиговой прокатки на кафедре обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС», технические характеристики и внешний вид которых представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Технические характеристики станов винтовой прокатки МИСиС

Table 1. Specifications of MISIS screw-rolling mills

Параметр	Стан	
	14-40	100Т
Исходная заготовка:		
диаметр, мм	40–25	120–50
длина, мм	200 –2000	900–2000
Готовый прокат:		
диаметр, мм	25–45	28–70
длина, мм	до 6000	до 6000
точность, %	до 1	до 1
кривизна, мм/м	до 1	до 1
Коэффициент вытяжки μ	1,1–4,0	1,1–4,0
Производительность, т/ч	0,4–2,0	1,0–5,0
Мощность приводов, кВт	3×11,5	3×100
Масса стана, т	5,4	12,0

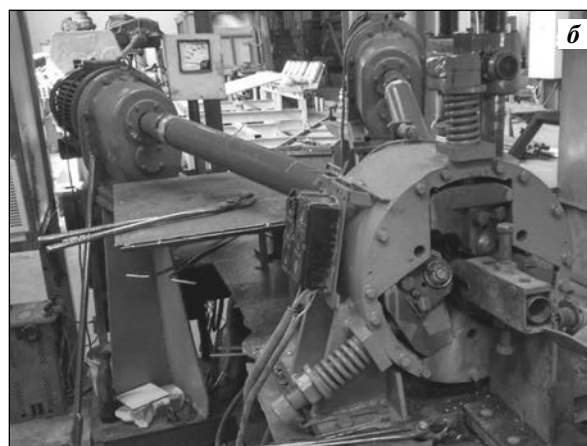
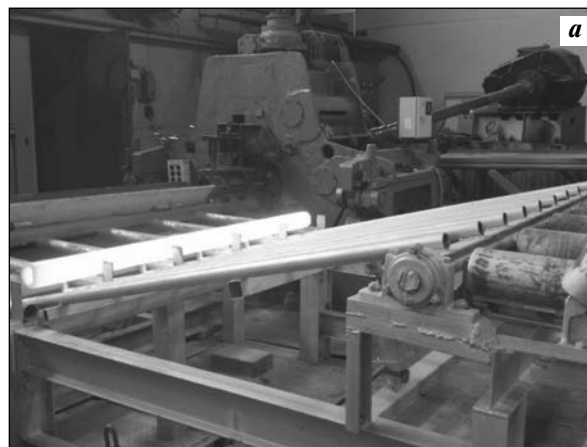


Рис. 1. Внешний вид станов МИСиС 100Т (а) и 14-40 (б)

Fig. 1. Appearance of 100T (a) and 14-40 (b) MISIS mills

Таблица 2. Маршруты прокатки образцов

Table 2. Sample rolling routes

Конечный диаметр прутка, мм	Диаметр после прохода, мм					
	1	2	3	4	5	6
50	50	—	—	—	—	—
40	55	40	—	—	—	—
35	55	40	35	—	—	—
28	55	42	35	28	—	—
16	55	42	35	28	22	16

Таблица 3. Распределение коэффициента вытяжки по проходам

Table 3. Distribution of elongation ratios by passes

Конечный диаметр прутка, мм	Коэффициент вытяжки по проходам						μ_{Σ}
	1	2	3	4	5	6	
50	2,07	—	—	—	—	—	2,1
40	1,71	1,89	—	—	—	—	3,2
35	1,71	1,89	1,31	—	—	—	4,2
28	1,71	1,71	1,44	1,56	—	—	6,6
16	1,71	1,71	1,44	1,56	1,62	1,89	20,3

Тестирование технологии РСП включало следующие основные операции:

- выплавка и разливка сплава Д16(Т) на вертикальной машине непрерывного литья заготовок диаметром 72 мм;
- раскрой исходных прутков на заготовки мерной длины с помощью ленточных пил;
- нагрев заготовок до температуры горячей деформации;
- настройка валков на калибр первого прохода и горячая прокатка;
- подогрев заготовок, сведение валков на очередной калибр;
- прокатка в очередном проходе.

Прокатывались прутки диаметрами 50, 40, 35, 28 и 16 мм. Прокатка прутков $\varnothing 50$ мм производилась за 1 проход на стане 100Т из НЛЗ $\varnothing 72$ мм. Прутки меньших диаметров прокатывались из промежуточной заготовки $\varnothing 55$ мм на стане 14-40 за 1–5 проходов. Предварительно исходные заготовки нагревались до температуры $400 + 5$ °С в течение $60 + 10$ мин в камерной печи электросопротивления с карбидокремниевыми нагревателями мощностью 40 кВт. Маршруты прокатки заготовок (1–6) представлены в табл. 2. Между прохода-

ми раскаты подогревались 10–15 мин для перенастройки калибра.

При прокатке коэффициент вытяжки варьировался в интервале $\mu = 1,31 \div 2,07$ (табл. 3). Полученные прутки подвергались визуальному осмотру и контролю геометрических размеров.

Кроме того, для анализа механических свойств были отобраны образцы из прокатанных прутков диаметрами 16, 28, 35, 45 и 50 мм, а также исходной заготовки $\varnothing 72$ мм. Часть образцов была подвержена термической обработке, включающей закалку с температуры 490 °С в воду и естественное старение в течение 120 ч, после которой также проводили испытания механических свойств.

От прокатанных прутков диаметрами 50, 28 и 16 мм были отобраны образцы для анализа микроструктуры, которую исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA3 («TESCAN», Чехия) с использованием системы электронного микроразнообразного анализа EMPA («Oxford Instruments», Великобритания). Металлографические образцы шлифовали абразивной бумагой SiC, полировали алмазной суспензией зернистостью 1 мкм и травили 1 % -ным водным раствором фтороводорода (HF).

Результаты и их обсуждение

Геометрические параметры

- Процесс прокатки во всех проходах проходил:
- со стабильным естественным захватом заготовки валками, без приложения внешних усилий;
 - с устойчивым движением раската в стационарной стадии без пробуксовок, искривления и вибраций;
 - со свободным выходом заднего конца заготовки из очага деформации.

Фактические размеры прокатанных прутков находились в пределах допуска $\pm 0,16$ мм для всех диаметров, что существенно превосходит требования ГОСТ 21488-97, где допускаются отклонения в пределах от $-0,43$ до $-0,62$ мм в зависимости от диаметра.

На поверхности прокатанных прутков не было обнаружено трещин, плен, закатов, рисок и других видов наружных дефектов.

Механические свойства

Для анализа механических свойств были отобраны образцы из прокатанных прутков диаметрами 16, 28 и 50 мм на расстоянии середины радиуса прутка (для прутков $\varnothing 35$ –72 мм) и из центральной зоны (для прутков $\varnothing 28$ и $\varnothing 16$ мм). По результатам испытаний методом растяжения определены зна-

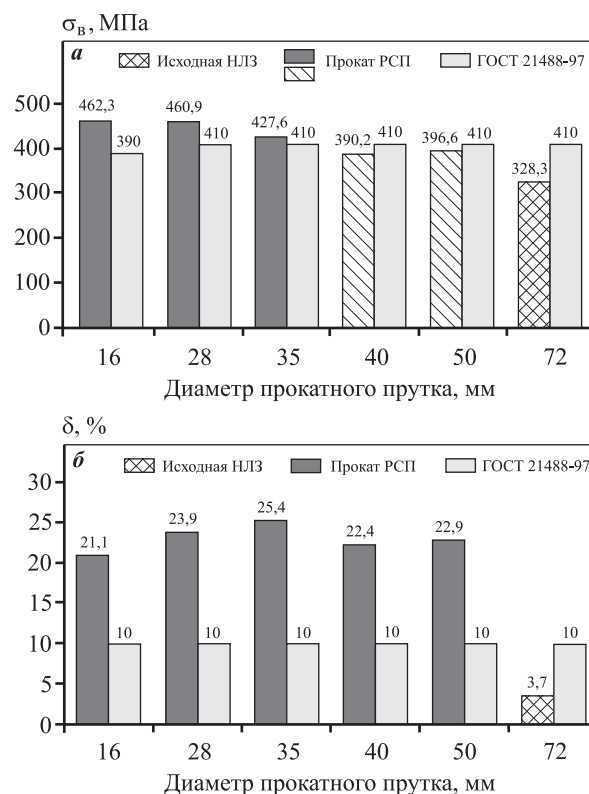


Рис. 2. Предел прочности (а) и относительное удлинение (б) сплава Д16(Т) в прутках различных диаметров

Fig. 2. Ultimate strength (a) and relative elongation (b) of D16(T) alloy in bars of different diameters

Таблица 4. Результаты механических испытаний горячекатаных прутков из сплава Д16(Т)

Table 4. Mechanical test results for hot-rolled bars made of D16(T) alloy

Диаметр прутка, мм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	Место отбора образца
Без термической обработки					
16	197,43	348,71	20,17	34,39	Центр
28	173,81	291,15	18,64	39,16	Центр
35	149,46	284,12	21,30	32,76	$1/2$ радиуса
40	154,60	286,55	21,31	36,00	$1/2$ радиуса
72	144,88	293,31	10,51	9,75	$1/2$ радиуса
После закалки и старения					
16	293,98	462,25	21,09	26,73	Центр
28	308,22	460,90	23,92	32,76	Центр
35	259,68	427,56	25,42	31,11	$1/2$ радиуса
40	245,19	390,17	22,39	34,39	$1/2$ радиуса
50	248,26	396,58	22,94	26,04	$1/2$ радиуса
72	248,13	328,26	3,67	5,13	$1/2$ радиуса

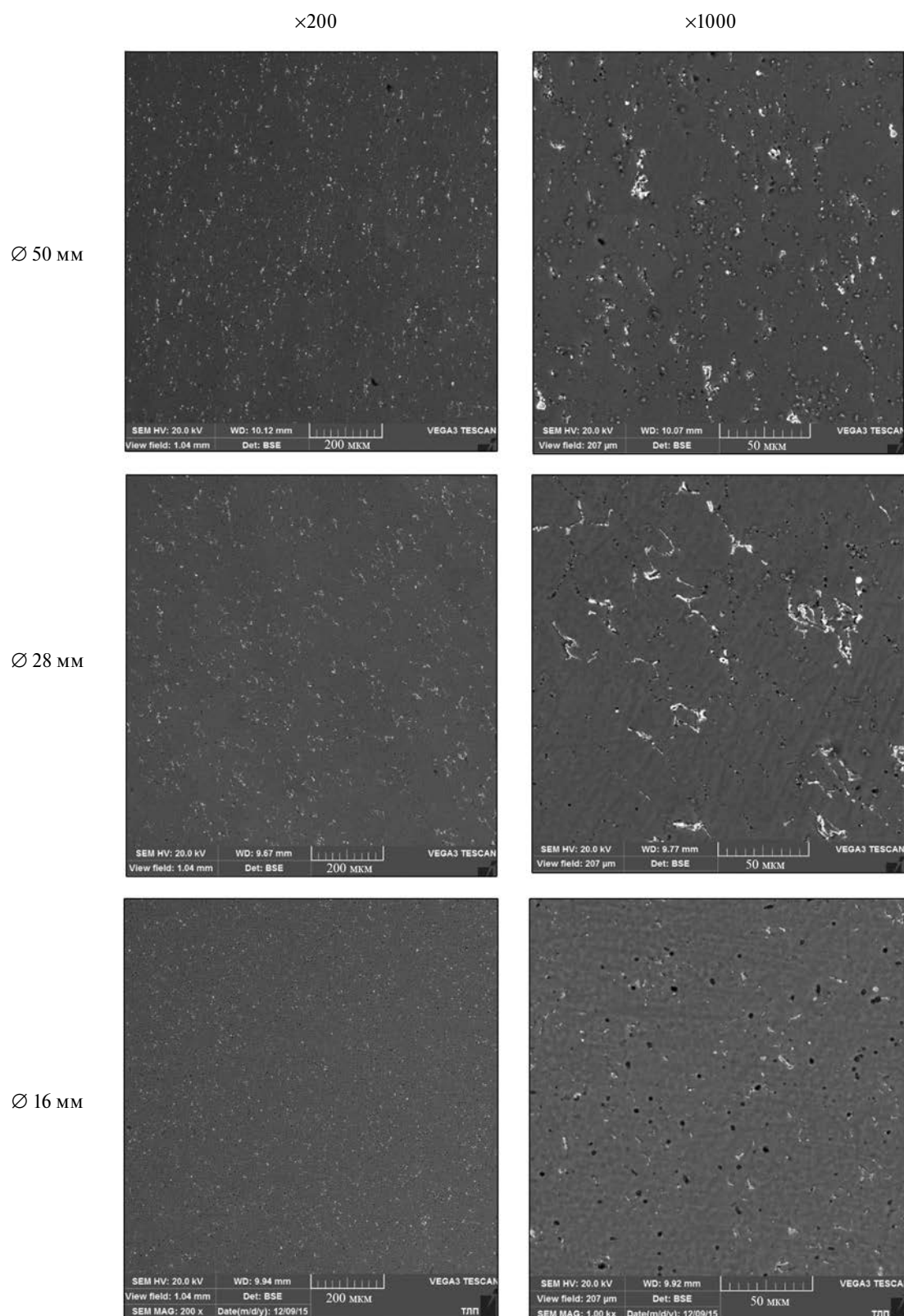


Рис. 3. Микроструктура (СЭМ) образцов алюминиевого сплава Д16(Т), отобранных от прутков различных диаметров после радиально-сдвиговой прокатки

Fig. 3. Microstructure (SEM) of D16(T) aluminum alloy samples taken from bars of different diameters after radial-shear rolling

чения предела прочности (σ_B), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), относительного удлинения (δ) и относительного сужения (ψ). Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Действующим стандартом ГОСТ 21488-97 регламентируются предел прочности и относительное удлинение. На рис. 2 показано сопоставление фактического уровня механических свойств прокатанных прутков и требований нормативно-технической документации. Как следует из его данных, требования ГОСТ 21488-97 удовлетворяются при диаметрах прутка до 35 мм, т. е. при суммарном коэффициенте вытяжки более 4,2. По пластическим свойствам опытные прутки в 2,1–2,5 раза превышают требования ГОСТ во всем диапазоне исследованных коэффициентов вытяжки, начиная с 2,07. При этом отмечается повышение относительного удлинения в 5,7–6,8 раза по сравнению с исходным литым состоянием.

Микроструктура

От прокатанных прутков диаметрами 50, 28 и 16 мм были отобраны образцы для анализа микроструктуры.

После РСП в структуре сплава наблюдается содержание включений, выявляемых при анализе СЭМ-снимков, в виде светлых кристаллов (рис. 3). Морфология и расположение в структуре этих кристаллов свидетельствуют о принадлежности к нерастворимой в алюминиевой матрице фазе $\alpha(\text{AlFeMnSi})$ эвтектического происхождения. Можно отметить, что с уменьшением диаметра прутка (с увеличением суммарного коэффициента вытяжки) средний размер этих частиц в сплаве уменьшается, что является следствием развития деформационных процессов при обработке. Дополнительное измельчение включений при деформации позволяет существенно снизить возможный негативный эффект от нерастворимой фазы на механические свойства получаемой заготовки, в особенности на показатель пластичности.

Микроструктура прутков, прошедших закалку, не имеет следов пережога. Анализ микроструктуры этих образцов показал отсутствие трещин, рыхлости, расслоений и утяжин и соответствие требованиям ГОСТ 21488-97.

Заключение

Проведено опытно-промышленное опробование технологии получения прутков из непрерыв-

но-литой заготовки алюминиевого сплава Д16(Т) на станах радиально-сдвиговой прокатки.

Получены прутки диаметром от 50 до 16 мм с различным коэффициентом вытяжки. Фактические отклонения диаметра прокатанных прутков находились в пределах $\pm 0,16$ мм, что существенно превосходит требования ГОСТ 21488-97.

Проведенные испытания на механические свойства выявили, что наилучшие показатели были у образцов от $\varnothing 35$ мм и менее, т. е. при $\mu_\Sigma > 4,2$. По пластическим свойствам опытные прутки в 2,1–2,5 раза превышают требования ГОСТ во всем диапазоне исследованных коэффициентов вытяжки, начиная с 2,07. При этом отмечается повышение относительного удлинения в 5,7–6,8 раза по сравнению с исходным литым состоянием.

Анализ микроструктуры образцов показал, что с уменьшением диаметра прутка (с увеличением μ_Σ) средний размер частиц фаз в сплаве уменьшается, что является следствием развития деформационных процессов в сплаве и ведет к увеличению прочностных характеристик. Микроструктура прутков, прошедших закалку, не имеет следов пережога, трещин, рыхлости, расслоений и утяжин и удовлетворяет требованиям ГОСТ 21488-97.

Литература/References

1. Heinz A., Haszler A., Keidel C., Moldenhauer S., Benedictus R., Miller W.S. Recent developments in aluminum alloys for aerospace applications. *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. Vol. 280. No. 1. P. 102–107. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00674-7.
2. Warner T. Recently-developed aluminium solutions for aerospace applications. *Mater. Sci. Forum*. 2006. Vol. 519–521. P. 1271–1278. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.519-521.1271.
3. Galkin S.P. Radial shear rolling as an optimal technology for lean production. *Steel Trans.* 2014. No. 44. P. 61–64. DOI: 10.3103/S0967091214010069.
4. Negodin D.A., Galkin S.P., Kharitonov E.A., Karpov B.V., Khar'kovskii D.N., Dubovitskaya I.A., Patrino P.V. Testing of the technology of radial-shear rolling and pre-designing selection of rolling minimills for the adaptable production of titanium rods with small cross sections under the conditions of the «CHMP» JSC. *Metallurgist*. 2019. No. 62. P. 1133–1143. DOI: 10.1007/s11015-019-00765-3.
5. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М., Анашкин С.Н., Аристова Н.А., Арчакова З.Н., Базурина Е.Я.,

- Батраков В.П., Белоусов Н.Н., Боровских С.Н. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник. Под ред. Ф.И. Квасова, И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1984.
- Alieva S.G., Al'tman M.B., Ambarcumjan S.M., Anan'in S.N., Aristova N.A., Archakova Z.N., Bazurina E.Ja., Batrakov V.P., Belousov N.N., Borovskih S.N. et al. Industrial aluminum alloys: Handbook (Ed. Ph.I. Kvasov, I.N. Fridlyander). Moscow: Metallurgiya, 1984 (In Russ.).
6. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение): Справочник. Под ред. И.Н. Фридляндера. Киев: КОМИНТЕХ, 2005.
Beletskiy V.M., Krivov G.A. Aluminum alloys (Composition, properties, technology, application). Handbook. (Ed. I.N. Fridlyander). Kiev: KOMINTEKH, 2005 (In Russ.).
 7. Потапов И.Н., Полухин П.И. Технология винтовой прокатки. М.: Металлургия, 1990.
Potapov I.N., Polukhin P.I. Helical rolling technology. Moscow: Metallurgiya, 1990 (In Russ.).
 8. Romantsev B.A., Galkin S.P., Mikhajlov V.K., Khloponin V.N., Koryshev A.N. Bar micromill. *Steel Trans.* 1995. No. 2. P. 40—42.
 9. Galkin S.P. Trajectory of deformed metal as basis for controlling the radial-shift and screw rolling. *Steel Trans.* 2004. No. 7. P. 63—66.
 10. Galkin S.P., Romantsev B.A., Kharitonov E.A. Putting into practice innovative potential in the universal radial-shear rolling process. *CIS Iron Steel Rev.* 2014. No. 9. P. 35—39.
 11. Вольратх К. Производство круглого проката с использованием трехвалковых станов. *Черные металлы.* 2004. No. 12. С. 23—24.
Volrath K. Production of round steel using three-roll mills. *Chernye Metally.* 2004. No. 12. P. 23—24 (In Russ.).
 12. Нуссбаум Г., Крэмер В., Биттнер Г., Шнель Г. Опыт и результаты эксплуатации трехвалкового редуциционно-калибровочного блока. *Черные металлы.* 2007. No. 1. С. 37—43.
Nussbaum G., Kramer V., Bittner G., Shnel G. Experience and results of operation of a three-roll reduction and calibration unit. *Chernye Metally.* 2007. No. 1. P. 37—43 (In Russ.).
 13. Радюченко Ю.С. Ротационная ковка. М.: ГНТИ, Машлит, 1962.
Radyuchenko Yu.S. Rotary forging. Moscow: GNTI, Mashlit, 1962 (In Russ.).
 14. Andreev V.A., Yusupov V.S., Perkas M.M., Prosvirnin V.V., Shelest, A.E., Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Y., Korotitskii A.V., Bondareva S.A., Karelin R.D. Mechanical and functional properties of commercial alloy TN-1 semiproducts fabricated by warm rotary forging and ECAP. *Russ. Metall.* 2017. Vol. 2017. No. 10. P. 890—894. DOI: 10.1134/S0036029517100020.
 15. Галкин С.П., Гамин Ю.В., Алещенко А.С., Романцев Б.А. Современное развитие элементов теории, технологии и мини-станов радиально-сдвиговой прокатки. *Черные металлы.* 2021. No. 12. С. 51—58. DOI: 10.17580/chm.2021.12.09.
Galkin S.P., Gamin Yu.V., Aleshchenko A.S., Romantsev B.A. Modern development of elements of theory, technology and mini-mills of radial shear rolling. *Chernye Metally.* 2021. No. 12. P. 51—58 (In Russ.).
 16. Суан Та.Д., Шереметьев В.А., Комаров В.С., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В. Сравнительное исследование горячей радиально-сдвиговой прокатки заготовок из сверхупругого сплава системы Ti—Zr—Nb и серийного сплава ВТ6 методом QForm-моделирования. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 6. С. 32—43. DOI: 10.17073/0021-3438-2020-6-32-43.
Xuan T.D., Sheremetyev V.A., Komarov V.S., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V. Comparative study of superelastic Ti—Zr—Nb and commercial VT6 alloy billets by QForm simulation. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2021. No. 62. P. 39—47. DOI: 10.3103/S1067821221010168.
 17. Гамин Ю.В., Кошмин А.Н., Долбачев А.П., Галкин С.П., Алещенко А.С., Кадач М.В. Изучение влияния режимов радиально-сдвиговой прокатки на температурно-деформационные условия процесса обработки алюминия АД0. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 5. С. 70—83. DOI: 10.17073/0021-3438-2020-5-70-83.
Gamin Y.V., Koshmin A.N., Dolbachev A.P., Galkin S.P., Aleshchenko A.S., Kadach M.V. Studying the influence of radial-shear rolling on thermal deformation conditions of A1050 processing. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. No. 61. P. 646—657. DOI: 10.3103/S1067821220060085.
 18. Arbuz A., Kawalek A., Ozhmegov K., Dyja H., Panin E., Lepsibayev A., Sultanbekov S., Shamenova R. Using of radial-shear rolling to improve the structure and radiation resistance of zirconium-based alloys. *Materials.* 2020. Vol. 13. No. 19. Art. 4306. DOI: 10.3390/ma13194306.
 19. Валеев И.Ш., Валеева А.Х. Изменение микротвердости и микроструктуры меди М1 при радиально-сдвиговой прокатке. *Письма о материалах.* 2013. Т. 3. No. 1 (9). С. 38—40.
Valeev I.Sh., Valeeva A.Kh. Change in microhardness and microstructure of copper M1 during radial-shear rolling. *Pis'ma o materialakh.* 2013. Vol. 3. No. 1 (9). P. 38—40 (In Russ.).

20. Dobatkin S., Galkin S., Estrin Y., Serebryany V., Diez M., Martynenko N., Lukyanova E., Perezhogin V. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 774. P. 969–979. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.065.
21. Stefanik A., Szota P., Mróz S., Bajor T., Dyja H. Properties of the AZ31 magnesium alloy round bars obtained in different rolling processes. *Arch. Metall. Mater.* 2015. No. 60 (4). P. 3002–3005. DOI: 10.1515/amm-2015-0479.
22. Akopyan T.K., Gamin Y.V., Galkin S.P., Prosviryakov A.S., Aleshchenko A.S., Noshin M.A., Koshmin A.N., Fomin A.V. Radial-shear rolling of high-strength aluminum alloys: Finite element simulation and analysis of microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. Vol. 786. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139424.
23. Gamin Y.V., Galkin S.P., Romantsev B.A., Koshmin A.N., Goncharuk A.V., Kadach M.V. Influence of radial-shear rolling conditions on the metal consumption rate and properties of D16 aluminum alloy rods. *Metallurgist.* 2021. No. 65. P. 650–659. DOI: 10.1007/s11015-021-01202-0/
24. Naydenkin E.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Lykova O.N. Evolution of the structural-phase state of a VT22 titanium alloy during helical rolling and subsequent aging. *Russ. Phys. J.* 2015. No. 58(8). P. 1068–1073. DOI: 10.1007/s11182-015-0613-7.
25. Valeeva A.Kh., Valeev I.Sh., Fazlyakhmetov R.F. Microstructure of the β -phase in the $\text{Sn}_{11}\text{Sb}_{5.5}\text{Cu}$ babbitt. *Phys. Metals Metallograf.* 2017. Vol. 118. No. 1. P. 48–51. DOI: 10.1134/S0031918X17010082.
26. Naizabekov A.B., Lezhnev S.N., Dyja H., Bajor T., Tsay K., Arbuz A., Gusseyinov N., Nemkaeva R. The effect of cross rolling on the microstructure of ferrous and non-ferrous metals and alloys. *Metallurgiya.* 2017. Vol. 56. No. 1-2. P. 199–202.
27. Karpov B.V., Patrin P.V., Galkin S.P., Kharitonov E.A., Karpov I.B. Radial-shear Rolling of titanium alloy VT-8 bars with controlled structure for small diameter ingots (≤ 200 mm). *Metallurgist.* 2018. Vol. 61. No. 9-10. P. 884–890. DOI: 10.1007/s11015-018-0581-6.
28. Патрин П.В., Карпов Б.В., Алещенко А.С., Галкин С.П. Оценка технологических возможностей радиально-сдвиговой прокатки сортового проката из жаропрочного сплава ХН73МБТЮ. *Сталь.* 2020. No. 1. С. 18–21.
Patrin P.V., Karpov B.V., Aleshchenko A.S., Galkin S.P. Capability process assessment of radial-displacement rolling of heat-resistant alloy HN73MBTYU. *Steel Trans.* 2020. Vol. 50. No 1. P. 42–45.

СТАНИСЛАВУ СТЕПАНОВИЧУ НАБОЙЧЕНКО – 80 ЛЕТ

25 марта 2022 г. исполнилось 80 лет докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, профессору Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина Станиславу Степановичу Набойченко. На Урале он известен как ректор Уральского политехнического института (УПИ, ныне — УрФУ), на предприятиях цветной металлургии не только Уральского региона, но и всей России его знают как профессионала высокого уровня.

Станислав Степанович родился 25 марта 1942 г. в пос. Евпатория Крымской обл. В 1947 г. его семья переехала на Урал. После окончания школы поступил в Свердловский горно-металлургический техникум им. И.И. Ползунова по протекции и под гарантии, что «вырастет и будет хорошо учиться». Техникум по специальности «Металлургия тяжелых цветных металлов» закончил с отличием. В 1958 г. поступил в Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова на металлургический факультет (специальность «Металлургия цветных металлов», кафедра металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ)), где успешно учился, в период 1961—1963 гг. был ленинским стипендиатом и закончил вуз с отличием. Во время учебы участвовал в работе студенческого научного общества, появились первые публикации и награды НТО цветной металлургии.

В 1963 г. С.С. Набойченко поступил в аспирантуру (научный руководитель — зав. кафедрой МТЦМ, акад. АН КазССР, проф. В.И. Смирнов), направление — автоклавная гидрометаллургия. После ее окончания успешно защитил диссертацию, посвященную автоклавному аммиачному выщелачиванию штейнов, получаемых при шахтной плавке окисленных никелевых руд для условий Режского никелевого завода, и был приглашен на работу в Институт «Унипромедь» (г. Екатеринбург) для организации исследований по автоклавной тематике, которая в то время была определена как перспективное направление в цветной металлургии. Под руководством С.С. Набойченко там была создана автоклавная лабораторная база, оснащенная современным в то время оборудовани-



ем: автоклавами емкостью 1—5 л с электромагнитным приводом мешалки, укрупненно-лабораторными автоклавами емкостью 25 л, батарейным 4×25 л автоклавом, а к 1973 г. был установлен горизонтальный титановый автоклав емкостью 2,5 м³ на опытном заводе Института «Унипромедь».

С 1976 г. Станислав Степанович работает на кафедре металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) УПИ, в 1980 г. защитил докторскую диссертацию по автоклавной тематике, с 1981 по 1985 г. — декан металлургического факультета УПИ, с 1988 по 2018 г. — заведующий

кафедрой МТЦМ, с 1986 по 2007 г. — ректор УПИ (с 1992 г. — Уральский государственный технический университет — УПИ), с 2007 по 2013 г. — президент УрФУ, в настоящее время — профессор-консультант кафедры МЦМ.

В период 1992—2013 гг. С.С. Набойченко был председателем Совета ректоров вузов Уральского федерального округа и Свердловской обл., членом правления Российского союза ректоров, Президиума УрО РАН, Американского общества инженеров-металлургов. В 2001 г. он успешно наладил координацию работы высших школ округа, организовал и возглавил региональный центр по профилактике наркомании.

Будучи ректором, Станислав Степанович активно содействовал и творчески участвовал в научно-методическом и организационном обеспечении развития новых форм и направлений профессионального образования:

- непрерывной многоуровневой подготовки специалистов по системе «техникум—вуз»;
- экологического образования в техническом вузе;
- освоения мультимедийных информационных технологий обучения;
- военно-патриотического воспитания студентов;
- организации работы Центра антинаркотического обучения педагогов школ.

Научные исследования, проведенные под руководством С.С. Набойченко в области автоклавной

гидрометаллургии меди, никеля, цинка, укрупненно можно подразделить на четыре основных направления:

- переработка металлизированного низкосортного вторичного сырья и полупродуктов;
- автоклавное осаждение меди из сернокислых растворов водородом;
- переработка сульфидных концентратов и промпродуктов флотационного обогащения руд;
- переработка полиметаллических полупродуктов и отходов существующего производства.

Им опубликованы обзорные статьи по состоянию и перспективам развития гидрометаллургии меди, автоклавных процессов, истории производства золота, никеля, редких элементов на Урале, состоянию и проблемам подготовки инженерных кадров для цветной металлургии.

С.С. Набойченко — автор 28 монографий, 9 учебников и учебных пособий, более 380 научных статей, более 40 авторских свидетельств и патентов СССР и России.

При его участии опубликовано более 10 учебно-методических пособий, используемых при подготовке инженеров по специальности «Металлургия цветных металлов». Им написано оригинальное пособие «Методические рекомендации по организации работы советов молодых специалистов на предприятиях цветной металлургии» (г. Свердловск, 1984). В 2001 г. за цикл учебников по цветной металлургии, как руководитель авторского коллектива, он был удостоен премии Правительства РФ в области образования.

Под его руководством подготовлено более 30 кандидатских диссертаций и докторских диссертаций по специальности «Металлургия цветных и редких металлов». А в целом он подготовил свыше 520 инженеров по специальности «Металлургия цветных металлов».

С.С. Набойченко — автор ряда газетных и журнальных публикаций по проблемам развития высшего образования, участник и соавтор докладов на всесоюзных, российских и международных конференциях.

Станислав Степанович — выдающийся ученый в области физикохимии и технологии цветной металлургии, организатор высшего технического образования на Урале, авторитетный общественный деятель, много лет проработавший председателем Общественной палаты Свердловской обл., заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. Он является создателем научно-

го направления по использованию автоклавных процессов в металлургии меди. Его работы высоко оценены в научном мире. С.С. Набойченко — академик 8 российских и международных общественных академий (инженерной, информатизации, высшей школы, инженерных наук и др.).

Около 30 лет он возглавлял ГЭК в Уральском государственном колледже им. И. И. Ползунова по специальности «Металлургия цветных металлов», работал в правлении территориального НТО цветной металлургии (1973—1986 гг.), является председателем диссертационного совета по защите кандидатских и докторских диссертаций, членом ученых советов нескольких отраслевых институтов, а также советов ряда целевых программ Свердловской обл. и Министерства образования РФ. Кроме того, он является членом редакционных коллегий общероссийских журналов «Студенчество: диалоги о воспитании», «Университетское управление», «Высшее образование в России», а также профильных: «Известия вузов. Цветная металлургия» (с 1986 г.), «Комплексное использование минерального сырья» (Казахстан, с 1999 г.), «Цветные металлы» (с 1997 г.).

С.С. Набойченко был куратором студенческой группы (выпуск 1983 г.), многие представители которой впоследствии стали руководителями крупных металлургических компаний, главными инженерами и директорами заводов. И все они благодарны ему за помощь в разных жизненных ситуациях, профессиональные советы и добрый юмор (отличительная черта Станислава Степановича). Он всегда находит время, даже при своей колоссальной загруженности, чтобы встретиться и поговорить со своими студентами.

С.С. Набойченко награжден орденом «За заслуги перед Отечеством» IV ст. (2000 г.), орденом «Знак Почета» (1986 г.), медалью «За доблестный труд» (1970 г.), орденом «Полярная звезда» (Монголия, 2001 г.), знаком отличия «За заслуги перед Свердловской областью» III степени (2012 г.), золотой медалью и премией РАН им. И.П. Бардина за выдающиеся работы в области металлургии (2016 г.), а также почетными грамотами и знаками Гособразования СССР и России, ряда отраслевых министерств, ВДНХ СССР, ВСНТО. Кроме того, он является лауреатом премии губернатора Свердловской обл. в специальной номинации «За особые заслуги в развитии высшего образования в Свердловской области» (2016 г.).

Станислав Степанович Набойченко — человек и учитель с большой буквы! Пожелаем же ему здоровья, физических и творческих сил, новых благодарных учеников!

ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья, направляемая в редакцию, должна содержать оригинальные авторские научные результаты и соответствовать тематическим разделам журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго и ресурсосбережение

Авторы статьи отвечают за отсутствие в ней плагиата, а также любой информации, которая может быть отнесена к государственной или коммерческой тайне, гарантируют достоверность и воспроизводимость результатов исследований по приведенным в публикации методикам.

Авторы принимают на себя обязательство не направлять одну и ту же или близкую по содержанию рукопись в редакции других журналов до получения окончательного заключения от редакции нашего журнала.

К статье прилагаются:

1) лицензионный договор, подписанный всеми авторами и заверенный в организации, в которой проводилась работа, в отсканированном виде (форму договора см. на сайте <https://cvmef.misis.ru/index.php/jour>);

2) данные об авторах на русском и английском языках, которые содержат ФИО полностью, сведения об ученой степени, ученом звании, должности; наименование структурного подразделения и организации, почтовый адрес организации, включая индекс; контактные телефоны, электронные адреса авторов, **жирным шрифтом выделяется ответственный автор** (указывается его мобильный телефон), с которым редакция будет контактировать.

3) аннотация (не менее 200 слов, или 20–25 строк) и ключевые слова (не более 15 слов и сочетаний) на русском и английском языках.

4) экспертное заключение о возможности публикации от аффилированной организации в отсканированном виде.

Статья и сопроводительные документы направляются в редакцию через online-форму на сайте журнала <https://cvmef.misis.ru/index.php/jour> (в этом случае необходимо зарегистрироваться и следовать инструкции-подсказке). При возникновении проблем с загрузкой материалов можно отправить на электронный адрес редакции izv.vuz@misis.ru.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

Максимальный объем рукописи при стандартном оформлении (14-й размер шрифта через 2 интервала), включая иллюстрации и таблицы в тексте, должен быть не более 25 страниц. Используется редактор MS Word (желательно до 2003 г.), RTF, рисунки выполняются в форматах CDR, TIF, JPEG.

«Шапка» статьи должна включать УДК, заглавие, полный список авторов с указанием фамилий и инициалов, полные названия организаций с указанием города и страны.

Структурированный основной текст с размещенными внутри него рисунками и таблицами должен содержать следующие разделы (их названия могут варьироваться): **Введение** (с выделенной целью работы), **Методика исследований**, **Результаты и их обсуждение**, **Выводы** или **Заключение**.

Рекомендуются следующие шрифты: Times New Roman – для текста, Symbol – для греческих букв.

Используются физические единицы и обозначения, приня-

тые в международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), относительные атомные массы элементов – по шкале ¹²C, названия химических соединений – согласно терминологии ИЮПАК (IUPAC).

Формулы и схемы располагаются по месту в тексте статьи. Знаки *, √, ±, одиночные буквы греческого алфавита, единицы измерения, цифры в тексте, а также простые математические или химические формулы должны набираться в текстовом режиме **без использования редактора формул**. Выносные математические формулы (оформляемые отдельной строкой) должны набираться с использованием редактора формул (Equation), причем должны применяться общие установки шрифтов, размера символов и их размещения (их принудительное ручное изменение для отдельных символов или элементов формул не допускается!).

Таблицы должны нумероваться в порядке упоминания их в тексте и иметь тематические названия на русском и английском языках. При создании таблиц необходимо использовать возможность MS Word. Таблицы, набранные вручную с помощью пробелов или табуляций, не допускаются. Все графы в таблицах должны иметь заголовки. В «шапке» таблиц по возможности указываются буквенные обозначения параметров и единицы их измерения (*t*, °C; *V*, об.%; *HV*, МПа и т.п.).

Иллюстрации нумеруются по порядку упоминания их в тексте арабскими цифрами. В тексте должны быть ссылки на все рисунки. Каждый рисунок сопровождается подрисунковой подписью на русском и английском языках. На photographиях (например, структур) обязательно должны быть указаны масштаб и увеличение прибора.

Графики и диаграммы желательно готовить в векторных графических редакторах. Штриховые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 600 dpi, толщина линий – не менее 0,5 pt.

Состав литературных источников должен отражать современное состояние научных исследований в рассматриваемой области. Количество литературных ссылок должно быть не менее 22 позиций с большей долей (не менее 50 %) зарубежных источников. Приветствуется наличие DOI у публикаций. В случае цитирования статей, опубликованных в журналах «Известия вузов. Цветная металлургия» и «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», а также в других российских журналах, которые переводятся на английский язык, необходимо приводить в списке «Литература/References» ссылки на русскоязычную и англоязычную версии. Ссылки на диссертации и их авторефераты, а также на патенты и авторские свидетельства допускаются при наличии их доступных электронных версий. Ссылки на учебники, учебные пособия, монографии должны иметь подчиненное значение и не превышать 10–15 % от общего количества источников, т.к. малодоступны широкой научной общественности. Ссылки на неопубликованные работы недопустимы. Самоцитирование не должно превышать 15 % от общего числа источников.

В связи с вхождением журнала в международные базы цитирования для русскоязычных источников необходим перевод информации на английский язык (в том же пункте, но с новой строки). Названия русскоязычных журналов не переводятся на английский язык, а транскрибируются (строго в системе BSI – см. <http://ru.translit.net/?account=bsi>).

Так как базы цитирования не различают некоторые знаки (№, //), то в списке «Литература/References» вместо № пишется на латинице No. (с точкой), вместо двух косых черточек ставится точка, а источник (название журнала или сборника) выделяется курсивом.

Примеры оформления списка лит. источников можно скачать на нашем сайте <https://cvmef.misis.ru/jour/about/submissions#authorGuidelines>



ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

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

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



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

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

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП»

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

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

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

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

- агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
- редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис»

В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. 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), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»

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

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

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

- агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
- редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru

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



В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию