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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

2022 Том 28 № 4

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Izvestiya Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

2022 Vol. 28 № 4

ISSN 0021-3438
04022
9770021343004

Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. № 4

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

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

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 28, № 4

2022

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Научно-технический журнал
Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

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

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

Редакция журнала

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

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

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://cvmet.misis.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://cvmet.misis.ru/index.php/jour
http:// www.kalvis.ru

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 11,25
Подписано в печать 11.08.2022 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
Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, Иркутск
Никитин К.В. – докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара
Поляков П.В. – докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск
Рычков В.Н. – докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург
Салищев Г.А. – докт. техн. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород
Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф., СПГУ, 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
Louzguine 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 METALLURGIYA

Vol. 28, № 4

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: Kudinova A.A.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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

This publication may not be reproduced in any form without permission

Format 60x88 1/8. Quires 11,25
Signed print 11.08.2022

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 Center, 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-Techical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
Louzguine D.V. – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan
Mamyachenkov S.V. – Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
Mansurov Z.A. – Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
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
Vol'dman G.M. – Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia
Xanthopoulou G. – Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece
Yerokhin A.L. – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
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

Обогащение руд цветных металлов

4 **Игнаткина В.А., Каюмов А.А., Ергешева Н.Д.**
Флотоактивность и расчетная реакционная способность сульфидных минералов и золота

15 **Брагин В.И., Усманова Н.Ф., Бурдакова Е.А., Кондратьева А.А.**
Применение реагентов в форме обратной микроэмульсии для флотации сульфидов свинца и цинка

Металлургия редких и благородных металлов

25 **Петрова К.В., Еськина В.В., Барановская В.Б., Доронина М.С., Короткова Н.А., Архипенко А.А.**
Обзор способов извлечения и концентрирования примесей в материалах на основе редкоземельных элементов для методов спектрального и масс-спектрального анализа

45 **Ниценко А.В., Володин В.Н., Линник К.А., Тулеутай Ф.Х., Бурабаева Н.М.**
Дистилляционное извлечение теллура из теллурида меди в оксидных формах

Литейное производство

55 **Баженов В.Е., Баранов И.И., Титов А.Ю., Санников А.В., Ожерелков Д.Ю., Лыскович А.А., Колтыгин А.В., Белов В.Д.**
Изучение влияния добавок Ti, Sr и B на жидкотекучесть алюминиевого сплава A356.2 (АК7пч)

67 **Никитин К.В., Дунаев Д.А., Жаткин С.С., Никитин В.И.**
Исследование структуры и свойств наплавленных зон из присадочной проволоки Св-АК5 при роботизированной наплавке

Обработка металлов давлением

75 **Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Сурудин С.В., Разживин В.А.**
Исследование влияния степени обжатия при холодной прокатке и температуры окончательного отжига на свойства и микроструктуру листов из сплава системы Al–Mg–Sc

Хроника

84 **Чеджемов С.Р.**
Ефим Павлович Славский. Владикавказский этап биографии

90 Сергею Владимировичу Мамяченкову – 60 лет

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

4 **Ignatkina V.A., Kayumov A.A., Yergesheva N.D.**
Floatability and calculated reactivity of sulfide minerals and gold

15 **Bragin V.I., Usmanova N.F., Burdakova E.A., Kondratieva A.A.**
Using reagents in the form of inverse microemulsion for lead and zinc sulfide flotation

Metallurgy of Rare and Precious Metals

25 **Petrova K.V., Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Doronina M.S., Korotkova N.A., Arkhipenko A.A.**
Review of separation and concentration techniques for impurities in rare earth-based materials for further spectral and mass spectral analysis

45 **Nitsenko A.V., Volodin V.N., Linnik X.A., Tuleutay F.Kh., Burabaeva N.M.**
Distillation recovery of tellurium from copper telluride in oxide forms

Foundry

55 **Bazhenov V.E., Baranov I.I., Titov A.Yu., Sannikov A.V., Ozherelkov D.Yu., Lyskovich A.A., Koltygin A.V., Belov V.D.**
Influence of Ti, Sr and B additions on the fluidity of A356.2 aluminium alloy

67 **Nikitin K.V., Dunaev D.A., Zhatkin S.S., Nikitin V.I.**
Effect of the structure and properties of welded zones made of Sv-AK5 welding wire at robotic surfacing

Pressure Treatment of Metals

75 **Grechnikov F.V., Erisov Ya.A., Surudin S.V., Razzhivin V.A.**
Effect of reduction ratio during cold rolling and final annealing temperature on the properties and microstructure of Al–Mg–Sc alloy sheets

Chronicle

84 **Chedzhemov S.R.**
Efim Pavlovich Slavsky. Vladikavkaz stage of the biography

90 Sergei Vladimirovich Mamyachenkov is 60 years old

УДК: 622.7 DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-4-14

ФЛОТОАКТИВНОСТЬ И РАСЧЕТНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И ЗОЛОТА

© 2022 г. **В.А. Игнаткина, А.А. Каюмов, Н.Д. Ергешева**

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

Статья поступила в редакцию 09.03.2022 г., доработана 22.03.2022 г., подписана в печать 25.03.2022 г.

Аннотация: Изложены результаты теоретических расчетов реакционной способности золота, молибденита, стибнита, галенита, халькопирита, арсенопирита и пирита в сравнении с экспериментальными данными, такими как флотоактивность мономинеральных фракций бутиловым ксантогенатом, величина краевого угла смачивания, изменение кинетики электродного потенциала минеральных электродов. Расчетным методом установлен следующий расчетный ряд по реакционной способности и способности к окислению: $Au < Sb_2S_3 < MoS_2 < PbS < CuFeS_2 < FeAsS < FeS_2$. При флотации в трубке Халлимонда природные золотины демонстрируют наиболее высокое извлечение (70 %) в диапазоне pH = 5÷7 по сравнению со всеми исследованными сульфидами. Молибденит и стибнит в тех же условиях флотируются на уровне 50 %. С ростом pH в щелочную область до pH = 12 наблюдается снижение флотоактивности всех сульфидов, за исключением халькопирита. Установлено, что для получения наиболее высоких показателей извлечения требуемая продолжительность кондиционирования с собирателем обратна величине их реакционной способности. Измеренный краевой угол смачивания капли воды на необработанной поверхности имеет наибольшее значение (78°) для золотой пластины, а наименьшее (67°) для пирита, но у последнего отмечен максимальный прирост краевого угла смачивания (на 15°) после обработки бутиловым ксантогенатом при концентрации 10^{-4} моль/л и pH = 6. Для молибденита обработка бутиловым ксантогенатом практически не влияет на измеренную величину краевого угла смачивания. По величине электродного потенциала в области pH = 2,0÷5,6 определен следующий ряд: $Sb_2S_3 < PbS < CuFeS_2 < FeAsS < FeS_2$. Теоретическими расчетами и в ходе экспериментов по изучению монофракций сульфидов и золота установлено, что условия их проведения (величина pH, продолжительность кондиционирования, концентрация собирателя) значительно влияют на флотоактивность. Результаты расчетов реакционной способности химических сульфидных соединений и золота в сопоставлении с экспериментальными данными подтверждают важность поддержания определенных условий флотации для создания контрастности во флотируемости минералов.

Ключевые слова: золото, молибденит, стибнит, галенит, халькопирит, арсенопирит, пирит, кислоты и основания Льюиса, реакционная способность, гидрофобность, флотоактивность, контрастность, электродный потенциал.

Игнаткина В.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья (ОПИ), НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.

Каюмов А.А. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС». E-mail: maliaby_92@mail.ru.

Ергешева Н.Д. – аспирант кафедры ОПИ, НИТУ МИСиС. E-mail: nazymarzu.zharolla@mail.ru.

Для цитирования: *Игнаткина В.А., Каюмов А.А., Ергешева Н.Д.* Флотоактивность и расчетная реакционная способность сульфидных минералов и золота. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 4–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-4-14.

Floatability and calculated reactivity of sulfide minerals and gold

V.A. Ignatkina, A.A. Kayumov, N.D. Yergesheva

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

Received 09.03.2022, revised 22.03.2022, accepted for publication 25.03.2022

Abstract: The paper provides the results of theoretical reactivity calculations for gold, molybdenum, stibnite, galena, chalcopyrite, arsenopyrite and pyrite in comparison with such experimental data as the floatability of monomineral fractions with butyl xanthate, wetting angle values, changes in the kinetics of the mineral electrode potential. The following calculation series in terms of reactivity and oxidizing ability were established by calculation: $Au < Sb_2S_3 < MoS_2 < PbS < CuFeS_2 < FeAsS < FeS_2$. During the Hallimond tube flotation, natural gold grains demonstrated the highest recovery (70 %) in the pH = 5÷7 range compared to all the studied sulfides. Molybdenite and stibnite are floated at the level of 50 % under the same conditions. As pH increases towards the alkaline region, a decrease in the floatability of all sulfides except for chalcopyrite is observed. It was established that the highest recovery is achieved when the required time of conditioning with the collector

is the inverse of their reactivity. The measured wetting angle of a drop of water on an untreated surface has the highest value (78°) for a gold plate, and the lowest one (67°) for pyrite, but the latter features the greatest increase in the wetting angle (by 15°) after treatment with butyl xanthate at a concentration of 10^{-4} mol/l and pH = 6. For molybdenite, treatment with butyl xanthate has practically no effect on the measured wetting angle. The Sb_2S_3 < PbS < $CuFeS_2$ < FeAsS < FeS_2 series is determined according to the electrode potential in the pH = 2.0÷5.6 range. Theoretical calculations and experimental data obtained when studying monofractions of sulfides and gold showed that experimental conditions (pH, conditioning time, collector concentration) significantly affect the floatability. The calculated reactivity of chemical sulfide compounds and gold in comparison with experimental results proved the importance of maintaining certain flotation conditions to create contrast in the floatability of minerals.

Keywords: gold, molybdenite, stibnite, galena, chalcopyrite, arsenopyrite, pyrite, Lewis acids and bases, reactivity, hydrophobicity, floatability, contrast, electrode potential.

Ignatkina V.A. – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of mineral processing and technogenic raw materials (MP), National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: woda@mail.ru.

Kayumov A.A. – Cand. Sci. (Eng), Lead engineer, Department of MP, NUST «MISIS». E-mail: maliaby_92@mail.ru.

Yergesheva N.D. – Postgraduate student, Department of MP, NUST «MISIS». E-mail: nazymarzu.zharolla@mail.ru.

For citation: *Ignatkina V.A., Kayumov A.A., Yergesheva N.D.* Floatability and calculated reactivity of sulfide minerals and gold. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 4. P. 4–14 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-4-14.

Введение

Флотация как технологический процесс известна с 1860 г., но по-прежнему остается наиболее перспективной технологией переработки тонковкрапленных руд цветных металлов. Доля труднообогатимых руд возрастает как в России, так и в других станах мира. Реагентные режимы позволяют регулировать контрастность флотируемости минералов, обладающих близкими технологическими свойствами. При этом успешность реализации реагентного режима определяется выбором собирателя, отвечающего за гидрофобизацию поверхности [1].

Предпосылки для выбора собирателя для извлечения минерала чаще всего эмпирические и хорошо известные: сульфидные минералы флотируются сульфгидрильными собирателями, окисленные — оксигидрильными или катионными, а аполярные — аполярными либо неионогенными соединениями, которые содержат в молекуле полярные атомы (O, S, N и др.) и/или кратные связи.

Для выбора собирателя могут быть применены расчетные квантово-химические методы [2—5], основанные на взаимодействии близких по энергиям орбиталей. В случае электрофильной реакции граничная орбиталь — высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО), а для нуклеофильной реакции — низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО). Потенциалу ионизации соответствует ВЗМО, а величина сродства к электрону отражает величину энергии НСМО.

Для раскрытия механизма взаимодействия собирателей с активными центрами на поверхности минерала применим принцип взаимодействия сопряженных льюисовских жестких и мягких кислот и оснований (принцип Пирсона). В качестве кислот выступают природные химические соединения (мягкие кислоты Льюиса — сульфиды и благородные металлы, жесткие — кислородсодержащие минералы), к сопряженным основаниям относятся собиратели (сульфгидрильные — мягкие основания, оксигидрильные — жесткие основания) [6, 7]. В работе [8] предложено рассматривать механизмы совместного взаимодействия собирателей разной молекулярной структуры с поверхностью минералов с позиции супрамолекулярной химии.

Полуэмпирические расчеты абсолютных значений жесткости и электроотрицательности для определения нейтральных элементов и ионов могут быть выполнены в соответствии с оценкой величины сродства к электрону через значения потенциала ионизации предыдущего слоя [9]. Величина переноса заряда от основания Льюиса к кислоте Льюиса при их взаимодействии связана с абсолютной электроотрицательностью сопряженной пары и свидетельствует о термодинамической движущей силе, которая характеризует реакционную активность системы, в то время как абсолютная жесткость определяет сопротивление сопряженной пары взаимодействию и отражает поляризуемость.

При теоретической оценке взаимодействия минерала как химического соединения и флотореагентов за пределами рассмотрения остаются примесный состав минерала, дефекты поверхности, влияние ионно-молекулярного состава жидкой фазы, продолжительность кондиционирования.

Сульфидные минералы относятся к природным химическим соединениям, атомы в которых легко поляризуются и связаны между собой преимущественно ковалентными связями с разной степенью ионности. Для ряда сульфидов характерны ван-дер-ваальсовые связи между слоями. Поэтому, с одной стороны, сульфиды относятся к природно-гидрофобным минералам, что определяет их повышенную флотоактивность по сравнению с породными минералами с ионным типом связи, а с другой — их разделение между мономинеральными товарными концентратами до сих пор остается непростой технологической задачей. Следует отметить, что существуют трудноокисляемые сульфиды цветных металлов, проявляющие более высокую естественную флотоактивность (стибнит, молибденит, галенит) по сравнению с другими сульфидами меди и железа. Однако из этого не следует, что природно-гидрофобные минералы будут извлекаться простыми технологическими приемами, что обусловлено структурно-текстурными особенностями сульфидной руды.

Согласно приведенным в обзоре [10] данным максимальная флотоактивность стибнита наблюдается в кислой среде (pH = 2÷4) с использованием дитиофосфатов, а в нейтральной (pH = 6,5÷7) — ксантогенатов с числом углеводородных групп от 4 до 5. В щелочной среде (pH ≥ 10) флотация стибнита возможна с применением активаторов солей свинца, меди и цинка. Стибнит может быть отделен от других сульфидов в восстановительных условиях ведения процесса флотации (от –150 до –120 мВ), которые, по мнению авторов [11], препятствуют образованию диксантогенида. В других работах приводятся данные о разделении стибнита и арсенопирита в окислительных условиях, например в присутствии пероксида, что основано на большей устойчивости к окислению стибнита, чем сульфидов железа [12—16]. Стибнит, как и галенит, может быть задепрессирован высоким расходом хроматов (500—2000 г/т).

Молибденит — природно-гидрофобный слоистый минерал, его базальные грани (плоскости спайности) образованы ковалентными связями S—S, а ребрам (торцам) отвечают ковалентные связи S—Mo, которые при разрыве и контакте с водой насыщаются диполями воды — таким образом поверхность раскола гидрофилизируется. Молибденит главным образом флотируется аполярными либо неионогенными сульфгидрильными собирателями, к которым относятся продукты окисления ксантогенатов. Считается, что молибденит не флотируется ионной формой ионогенных сульфгидрильных собирателей, на кинетику флотации влияет ионный состав пульпы [17—23].

В работе [24] отмечено, что молибденит обладает низкой электропроводностью, поэтому для проведения поляризационных электрохимических исследований на образцы молибденита была нанесена токопроводящая подложка из пирографита. Экспериментально показано, что в катодной области ионная форма бутилового ксантогената мало влияет на гидрофобность плоскости молибденита, а при потенциалах поляризации, более отрицательных, чем –0,3 В, происходит резкое увеличение времени индукции, что свидетельствует о гидрофилизации поверхности минерала в этих условиях. В анодной области сила, необходимая для отрыва пузырька от плоскости молибденита, в присутствии 50 мг/л бутилового ксантогената выше, чем без него, что является следствием образования диксантогенида. Авторы предлагают для разделения молибденита от халькопирита проводить катодную поляризацию для сохранения его флотоактивности при pH = 11,5 и депрессии халькопирита в этих условиях.

В научных публикациях 2018—2022 гг. экспериментально продемонстрировано, что флотоактивность молибденита существенно снижается с уменьшением размера его частиц: при их величине менее 6,8 мкм минерал не флотируется ксантогенатами, а частицы крупнее 51,7 мкм могут быть извлечены ксантогенатами, точнее — продуктами их окисления. Электродный потенциал молибденита равен +160 мВ при pH = 7 и концентрации калиевого этилового ксантогената $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Показано, что дитиофосфаты могут закрепляться как хемосорбционно за счет обмена с MoO_4^{2-} или $HMoO_4^-$, так и путем физической адсорбции дисульфида [19, 24].

Достаточно давно было установлено, что собирательные свойства углеводородов повышаются с ростом вязкости. Кроме того, улучшению этих характеристик способствует присутствие примесей в виде сернистых и ароматических соединений, которые повышают сорбцию аполярных техни-

ческих собирателей на активных центрах поверхности природно-гидрофобных минералов за счет кратных связей в молекуле и неподеленных электронов атомов азота, кислорода и серы помимо адгезионного механизма. Авторы монографии [25] сравнивают сорбцию аполярных масел на минеральной поверхности с процессом солюбилизации благодаря способности аполярных масел смачивать («обволакивать») гидрофобную минеральную фазу. Отмечено, что с ростом вязкости масла продолжительность перемешивания пульпы с аполярным собирателем должна быть увеличена, вместе с тем при малых его расходах продолжительность контакта должна быть сокращена.

Кратные связи углеводородного радикала могут выступать в роли электрофильных центров при взаимодействии с дефектной поверхностью минералов, поскольку с позиций зонной теории и метода молекулярных орбиталей при взаимодействии реагента с поверхностью сульфидов проще передать электроны из зоны проводимости, что приведет к понижению потенциальной энергии системы. Данный механизм изложен в монографии [26].

Галенит относится к наиболее широко распространенному объекту исследований среди сульфидов цветных металлов. Он имеет совершенную спайность, что относит сульфид к природно-гидрофобным минералам. Известно, что если разрушение кристаллов галенита происходит по плоскостям [010], [100] и [001], то это сопровождается образованием окисленных соединений свинца и серы на поверхности, что, в свою очередь, приводит к гидрофилизации поверхности галенита в воде. Термодинамическое состояние галенита широко описано в научной литературе, как и его электрохимические свойства [27]. В микрогальванопарах с металлической измельчительной средой галенит выступает в роли катода, что снижает вероятность закрепления ксантогената и, соответственно, падает его флотоактивность. Согласно проведенному анализу научных работ механизм флотации ксантогенатом объясняется на основе режима смешанного потенциала, в котором анодная реакция переноса электронов от коллектора к минералу сочетается с катодным восстановлением O_2.

Авторы [5] расчетным методом, согласно теории функционала плотности (DFT), показали, что в отсутствие кислорода и ряда других факторов молекулы воды не взаимодействуют с поверхностью галенита, подтверждая природную гидрофобность поверхности сульфида.

Вместе с тем флотация является многофакторным процессом, который зависит от примесного состава разделяемых минералов, размера минеральных выделений, сросткового состава руды, ионно-молекулярного состава жидкой фазы пульпы, присутствия гальванических эффектов и т.п. Оценка эффективности флотационного процесса исключительно расчетными методами, по мнению авторов данной статьи, не совсем корректна, но с их помощью можно сделать предварительный выбор собирателя в реагентных режимах для экспериментальных исследований.

В настоящей работе представлены результаты теоретических расчетов потенциальной реакционной способности минералов как химических соединений на основе их элементного состава в сравнении с данными экспериментальных исследований.

Материалы и методы исследований

В экспериментах в качестве объектов исследований использованы мономинеральные штуфные образцы сульфидов месторождений РФ. Природные минералы для изготовления минеральных электродов и шлифов сульфидов для измерения краевого угла смачивания отобраны с помощью исследовательского стереомикроскопа высокого разрешения Nikon SMZ 1500 (Япония). Для измерения краевого угла смачивания использована металлическая золотая пластина высокой чистоты. В качестве трудноокисляемых объектов исследований применялись узкие фракции крупности стибнита, молибденита, галенита и природного золота, а в качестве более окисляемых сульфидов, обычно сопутствующих в рудах месторождений, — халькопирит, пирит и арсенопирит. В экспериментах по флотируемости сульфиды предварительно замачивались в щелочи для удаления окисленных пленок, затем отмывались до нейтральной среды, что позволило создать сравнимые условия для сопоставления результатов опытов [28].

Регуляторами среды в щелочной области служили NaOH и $Ca(OH)_2$, а в кислой — H_2SO_4. В качестве сульфгидрильного ионогенного собирателя использован бутиловый ксантогенат (БутКс) концентрацией 10^{-4} моль/л. В качестве аполярных собирателей испытаны технический керосин, индустриальные масла ИС 30 и СУ 50, трансфор-

маторное масло, очищенный керосин, углеводороды с непредельными связями (марки УЧ). Для приготовления рабочих растворов применялись 0,01 %-ные эмульсии, полученные с помощью механического диспергатора. Также исследованы собирательные свойства пенообразователя (диметилизопропенилэтинилкарбинол — ДМИПЭК), который относится к ацетиленовым спиртам и растворим в воде [29].

Методика расчетного метода для предварительного выбора собирателей на основе принципа взаимодействия жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) приведена в работе [7].

Беспенная флотация осуществлялась на навесках сульфидов и золота массой 0,5 г в трубке Халлимонда объемом 50 мл, одиночные пузырьки создавались системой стеклянных капилляров. Методика опыта подробно изложена в работе [14].

Кинетика изменений величины pH, а также показаний электродного потенциала минерального и платинового электродов в зависимости от условий опыта фиксировалась на автоматизированной установке с применением термостатированной ячейки. Принцип работы установки изложен в работе [30].

Измерения краевого угла смачивания (θ) выполнены на установке CAM 101 («KSV Instruments Ltd.», Финляндия), а его расчет проведен с применением спецпрограммы. Методика состояла в следующем. На поверхность обработанного и осушенного с помощью пористой фильтровальной бумаги шлифа микрошприцом наносится капля дистиллированной воды. Измерение значений θ фиксируется в течение 3 мин. Между обработками реагентами «чистота» поверхности шлифа контролируется измерением краевого угла смачивания капли дистиллированной воды.

Результаты и их обсуждение

Теоретический расчет

В табл. 1 приведены результаты расчета абсолютной жесткости (η_a) и абсолютной электроотрицательности (χ_a), соотношение которых отражает потенциальную реакционную способность химического соединения. Как видно из представленных данных, на основании химического состава соединений наиболее жесткой кислотой Льюиса будет пирит (η_a = 4,18 эВ), а наиболее мягкой — золото (η_a = 3,46 эВ). Сульфид сурьмы имеет среди сульфидов цветных металлов наибольшее значение абсолютной жесткости (η_a = 4,01 эВ) и максимальную абсолютную электроотрицательность по сравнению со всеми рассмотренными сульфидами (χ_a = 6,22 эВ).

Таблица 1. **Результаты расчета для оценки реакционной способности химических соединений**

Table 1. Results of calculation for chemical compound reactivity evaluation

Хим. обозначение	η_a, эВ	χ_a, эВ	χ_a/η_a	η_a/χ_a
Au	3,46	5,76	1,67	0,60
Sb_2S_3	4,01	6,22	1,55	0,65
MoS_2	3,75	5,53	1,47	0,68
PbS	3,64	5,25	1,44	0,69
$CuFeS_2$	3,79	5,29	1,39	0,72
FeAsS	4,05	5,30	1,31	0,76
FeS_2	4,18	5,35	1,28	0,78

Согласно полученным значениям соотношений χ_a/η_a и η_a/χ_a выстраивается следующий расчетный ряд по реакционной способности и способности к окислению: $Au < Sb_2S_3 < MoS_2 < PbS < CuFeS_2 < FeAsS < FeS_2$, который согласуется с экспериментальными данными флотационного поведения мономинералов, полученных как в наших исследованиях [28], так и представленных в работах других авторов. Например, при индивидуальном использовании в нейтральной среде пирит более растворим, чем халькопирит, что определяется его большей флотоактивностью в слабокислой среде [15].

Таким образом, реакционная способность химических соединений может быть оценена теоретически, в частности на основании расчета величин абсолютной жесткости и абсолютной электроотрицательности, определенных на основе справочных данных о потенциале ионизации, и сродства к электрону элементов, входящих в состав соединений. Вместе с тем физико-химические и химические свойства минералов хотя и определяются химическим составом, но также на гидрофобность их поверхности, а следовательно, и флотоактивность влияет скорость окислительно-восстановительных реакций на их поверхности, что зависит от примесного состава, величины pH жидкой фазы и других факторов проведения эксперимента.

Результаты беспенной флотации

Беспенная флотация относится к методам исследования флотационного процесса, позволяющим оценить изменения гидрофобности поверхности от условий флотации. На рис. 1 приведены зависимости влияния исходной величины pH раствора на извлечение (ε) мономинеральных фракций в концентрат. Условия опытов были следующими: крупность сульфидов –41+10 мкм, природного золота –20+10 мкм; $C_{\text{БутКс}} = 10^{-4}$ моль/л; регуляторы среды — растворы H_2SO_4 и $Ca(OH)_2$; сульфиды подвергнуты щелочной обработке и отмыты дистиллированной водой перед опытом до нейтральной величины pH; продолжительность кондиционирования — 15 мин.

Как видно из рис. 1, в слабокислой и нейтральной средах с использованием бутилового ксантогената природные золотины (кр. *7*) демонстрируют наиболее высокое извлечение — 70 %. Стибнит и молибденит (кр. *5* и *6*) флотируются в нейтральной среде на уровне 50 %. С ростом величины pH в щелочную область наблюдается снижение флотоактивности всех минералов, за исключением халькопирита (кр. *2*). При сравнении результатов расчетов реакционной способности (χ_a/η_a) и данных по флотируемости (см. табл. 1 и рис. 1) в целом отмечены общие закономерности. Экспериментально показано, что природные золотины узкой фракции (рис. 1, кр. *7*) имеют наиболее высокое извлечение, чем другие сульфиды, поскольку обладают наиболее гидрофобной поверхностью, что согласуется с минимальной реакционной способностью.

Из рис. 1 также следует, что с отклонением величины pH в сильнокислую среду, а также в щелочной диапазон (pH > 9) флотируемость золотин закономерно снижается. В нейтральной среде (pH = 7) при извлечении в концентрат беспенной флотации бутиловым ксантогенатом ($C_{\text{БутКс}} = 10^{-4}$ моль/л) и продолжительности кондиционирования с собирателем 15 мин выстраивается следующий ряд: Au (65 %) > MoS_2 (49 %) > Sb_2S_3 ≈ ≈ PbS (45 %) > FeS_2 (32 %) > $CuFeS_2$ (25 %) > FeAsS (12 %).

На рис. 2 показано влияние продолжительности перемешивания (τ) с бутиловым ксантогенатом на флотируемость галенита в сравнении с пиритом и халькопиритом. Условия эксперимента: крупность сульфидов –41+10 мкм; $C_{\text{БутКс}} = 10^{-4}$ моль/л; pH = 8; минералы подвергнуты щелочной обработке и отмыты дистиллированной водой перед опытом до нейтрального значения pH.

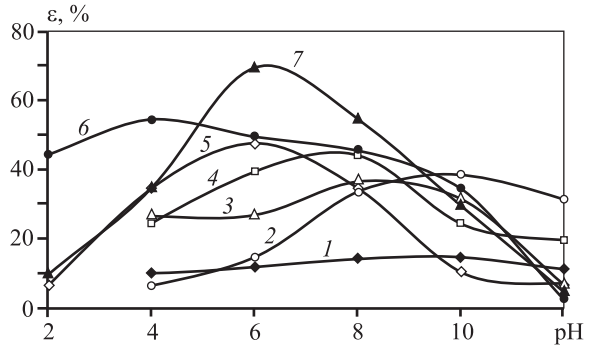


Рис. 1. Влияние pH среды на флотоактивность фракций сульфидов и золота бутиловым ксантогенатом (БутКс)
1 – FeAsS, ***2*** – $CuFeS_2$, ***3*** – FeS_2, ***4*** – PbS, ***5*** – Sb_2S_3, ***6*** – MoS_2, ***7*** – Au

Fig. 1. Effect of media pH on the floatability of sulfide and gold fractions with butyl xanthate (ButX)
1 – FeAsS, ***2*** – $CuFeS_2$, ***3*** – FeS_2, ***4*** – PbS, ***5*** – Sb_2S_3, ***6*** – MoS_2, ***7*** – Au

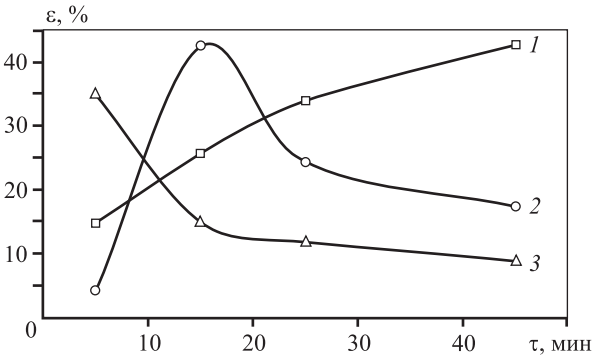


Рис. 2. Влияние продолжительности кондиционирования с БутКс на флотируемость сульфидов
1 – PbS, ***2*** – $CuFeS_2$, ***3*** – FeS_2

Fig. 2. Effect of ButX conditioning time on the floatability of sulfides
1 – PbS, ***2*** – $CuFeS_2$, ***3*** – FeS_2

Как видно из данных рис. 2, для галенита, который относится к трудноокисляемым сульфидам и имеет более низкую расчетную реакционную способность, требуется бóльшая продолжительность перемешивания с бутиловым ксантогенатом, чем для железосодержащих сульфидов.

На рис. 3 отражены результаты зависимости извлечения в концентрат беспенной флотации природного золота, галенита, халькопирита и пирита от концентрации собирателя ($C_{\text{БутКс}}$) при τ = = 15 мин, pH = 6.

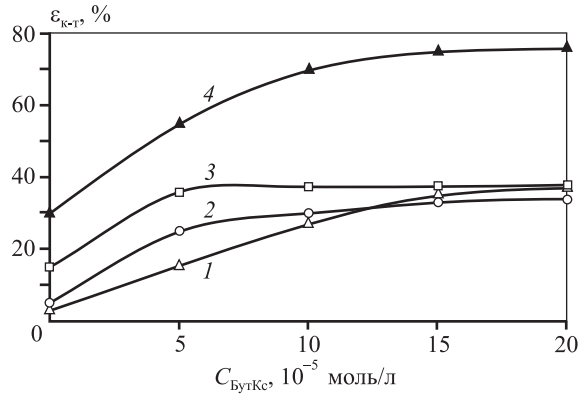


Рис. 3. Влияние концентрации БутКс на флотируемость сульфидов в трубке Халлимонда

1 – FeS_2, ***2*** – $CuFeS_2$, ***3*** – PbS, ***4*** – Au

Fig. 3. Effect of the ButX concentration on the Hallimond tube floatability of sulfides

1 – FeS_2, ***2*** – $CuFeS_2$, ***3*** – PbS, ***4*** – Au

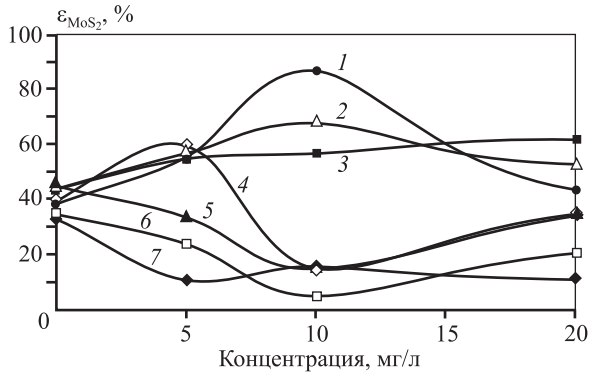


Рис. 4. Зависимость извлечения молибденита от концентрации собирателей

1 – керосин технический, ***2*** – индустриальное масло ИС 30, ***3*** – индустриальное масло СУ 50, ***4*** – трансформаторное масло, ***5*** – очищенный керосин, ***6*** – углеводороды с непредельными связями (УЧ), ***7*** – ДМИПЭК

Fig. 4. Dependence of molybdenite recovery on the concentration of collectors

1 – commercial kerosene, ***2*** – IS 30 industrial oil, ***3*** – SU 50 industrial oil, ***4*** – transformer oil, ***5*** – refined kerosene, ***6*** – unsaturated hydrocarbons, ***7*** – dimethyl(isopropenylethynyl) carbinol (DMIPEC)

Видно, что наибольшее извлечение соответствует природному золоту (78 %) и галениту (38 %). Рост концентрации бутилового ксантогената меньше влияет на галенит (кр. *3*) и золото (кр. *1*), вместе с тем извлечение пирита растет прямо пропорционально расходу собирателя. Отмечено наибольшее извлечение золота в концентрат беспенной флотации в дистиллированной воде без бутилового ксантогената. Таким образом, тренд по флотируемости согласуется с расчетным рядом, в котором для золота получена максимальная обратная величина реакционной способности (χ_a/η_a) и минимальная величина, характеризующая способность к окислению (η_a/χ_a). Выстраивается следующий расчетный ряд по реакционной способности: $Au < PbS < CuFeS_2 < FeS_2$.

Согласно данным рис. 1—3 диапазон pH, продолжительность контакта с бутиловым ксантогенатом и его концентрация по-разному влияют на флотоактивность сульфидов и золота, имеющих разную реакционную способность. Золото и галенит с меньшей ее величиной демонстрируют бóльшее извлечение при меньшей концентрации собирателя, но при этом требуется бóльшая продолжительность кондиционирования с бутиловым ксантогенатом в сравнении с халькопиритом и пиритом.

Общеизвестно, что молибденит извлекается аполярными или неионогенными сульфгидрильными собирателями. На рис. 4 показано влияние вида и концентрации аполярных собирателей и пенообразователя ДМИПЭК на извлечение молибденита. Из его данных видно, что извлечение MoS_2 в дистиллированной воде без добавки собирателя в ряде случаев выше (см. кр. *7*, *6* и *5*), чем с его использованием. Керосин технический (кр. *1*) повышает извлечение MoS_2 до 87 %, индустриальные масла (кр. *2* и *3*) — до 62—68 %. Применение трансформаторного масла (кр. *4*) с увеличением концентрации привело сначала к снижению извлечения молибденита, а затем к некоторому его повышению. Это может быть следствием укрупнения микрокапель аполярного реагента, что привело к его извлечению пузырьками воздуха в трубке Халлимонда и захвату зерен молибденита каплями масла.

Таким образом, очищенный керосин, ненасыщенные углеводороды и ДМИПЭК, молекула которого содержит ненасыщенные связи и спиртовую группу, приводят к снижению извлечения молибденита на всем диапазоне исследованных концентраций. Технический керосин является стандартным аполярным собирателем молибденита [14]. Достаточно хорошо известно, что лучшими собирательными свойствами обладают углеводороды с большей динамической вязкостью. По мнению авторов монографии [15], применение ультразвука для повышения дисперсности аполярных собирателей должно повысить эффективность их использования.

Краевой угол смачивания

В табл. 2 приведены средние значения краевого угла смачивания (θ) при 3-минутной продолжительности контакта капли дистиллированной воды (pH = 5,2÷5,5) с поверхностью шлифа минерала без обработки и с обработкой бутиловым ксантогенатом. Видно, что в экспериментах без собирателя наибольшие значения θ наблюдались на поверхности золотой пластины (78°) и на шлифе молибденита (78°). После обработки бутиловым ксантогенатом при pH = 6,2 измеренные значения θ увеличились для всех образцов, за исключением молибденита, краевой угол смачивания которого незначительно снизился.

С одной стороны, наибольшая смачиваемость водой получена для FeS_2 (67°), а с другой — для пирита отмечено наибольшее повышение θ после обработки в растворе бутилового ксантогената ($C_{БутКс} = 10^{-4}$ моль/л).

Результаты измерения краевых углов смачивания капли воды на молибдените различаются в разных источниках [17, 23]. В зависимости от области нанесения капли на шлиф для измерения значения θ изменяются в диапазоне 85°—61° на базальной грани и 48°—0° на ребрах и зигзагообразных поверхностях [23].

Анализ сводных литературных данных по краевым углам смачивания стибнита в зависимости от pH показывает общую тенденцию снижения величины θ с ростом щелочности. Так, авторами [10] приводится значение θ = 20° при pH = 8.

Между величиной краевого угла смачивания водой поверхности шлифа минерала или золотой пластины и расчетной реакционной способностью четкой однозначной закономерности не обнаружено, но вместе с тем выявлен общий тренд: чем меньше расчетная реакционная способность соединения (см. табл. 1), тем выше гидрофобность поверхности.

Электрохимические измерения

Электродный потенциал минеральных электродов является важным показателем для уточнения механизма взаимодействия флотореагентов с поверхностью минерала. Ниже приведены его значения (*E*, мВ) относительно Ag/AgCl, измеренные в дистиллированной воде (pH = 5,2÷5,4):

Sb_2S_3 ..... −660
MoS_2 ..... −55
PbS ..... −70
$CuFeS_2$ ..... −60
FeAsS 75
FeS_2 100

Наибольшая отрицательная величина *E* получена для стибнита (−660 мВ), а для пирита и арсенопирита зафиксированы положительные ее значения.

На рис. 5 приведены зависимости электродных потенциалов от pH. Для минеральных электродов с большей величиной расчетной реакционной способности отмечены экспериментальные значения электродного потенциала на всем диапазоне pH в

Таблица 2. **Краевой угол смачивания воды на пластине золота и шлифе сульфида**

Table 2. Water wetting angle on the gold plate and sulfide specimen

Металл, сульфид	Краевой угол смачивания, град	
	Без собирателя	$C_{БутКс} = 10^{-4}$ моль/л, pH = 6,2
Au	78	86
Sb_2S_3	75	80
MoS_2	78	77
PbS	72	81
$CuFeS_2$	75	84
FeAsS	72	74
FeS_2	67	82

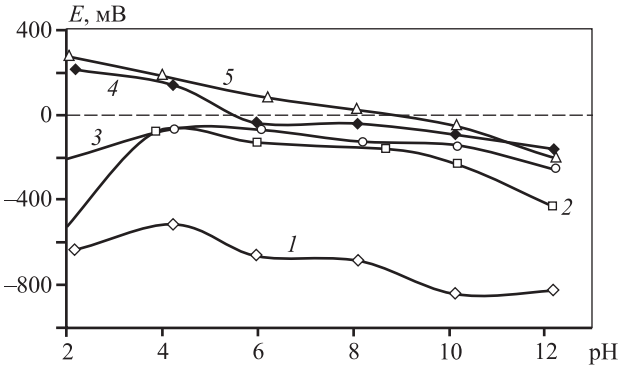


Рис. 5. Зависимость величины электродного потенциала минеральных электродов от pH
1 – Sb_2S_3, ***2*** – PbS, ***3*** – $CuFeS_2$, ***4*** – FeAsS, ***5*** – FeS_2

Fig. 5. Dependence of mineral electrode potential on pH
1 – Sb_2S_3, ***2*** – PbS, ***3*** – $CuFeS_2$, ***4*** – FeAsS, ***5*** – FeS_2

восстановительной области (Sb_2S_3 кр.*1*; PbS кр. *2*). В кислой среде значения электродного потенциала пирита (+267 мВ, кр. *5*) и арсенопирита (+200 мВ, кр. *4*) находятся в окислительной области. В сильнощелочном диапазоне pH наблюдаются достаточно близкие значения *E* в области –200 мВ для всех исследованных сульфидов, за исключением стибнита и галенита. По величине электродного потенциала относительно окислительной области выстроен следующий ряд: Sb_2S_3 < PbS < $CuFeS_2$ < < FeAsS < FeS_2. Вместе с тем в микрогальванопарах при контакте сульфидов в качестве катода будет выступать пирит.

Выводы

1. Совокупность выполненных экспериментальных исследований показала, что гидрофобность поверхности минералов и флотоактивность трудноокисляемых сульфидов согласуются с более низкой расчетной реакционной способностью химических соединений. Данное объективное свойство химических соединений необходимо учитывать в условиях реализации реагентных режимов флотации природных минералов.

2. Расчетным методом установлен следующий расчетный ряд по реакционной способности и способности к окислению: Au < Sb_2S_3 < MoS_2 < < PbS < $CuFeS_2$ < FeAsS < FeS_2.

3. В нейтральной среде (pH = 7) по извлечению в концентрат беспенной флотации бутиловым ксантогенатом ($C_{БутКс}$ = 10^{-4} моль/л) и продолжительности кондиционирования с собирателем 15 мин выстраивается следующий ряд: Au (65 %) > > MoS_2 (49 %) > Sb_2S_3 ≈ PbS (45 %) > FeS_2 (32 %) > > $CuFeS_2$ (25 %) > FeAsS (12 %). На флотоактивность мономинеральных фракций сульфидов и золота существенно влияют условия проведения флотации — величина pH, продолжительность кондиционирования с собирателем и его концентрация.

4. Прямыми измерениями краевых углов смачивания водой необработанной поверхности наибольшие значения θ получены для золотой пластины (78°) и шлифа молибденита (78°), а наименьшее — для FeS_2 (67°). Однако для пирита отмечено максимальное повышение краевого угла смачивания до 82° после обработки шлифа минерала в растворе бутилового ксантогената ($C_{БутКс}$ = = 10^{-4} моль/л).

5. По величине электродного потенциала относительно окислительной области выстроен следующий ряд: Sb_2S_3 < PbS < $CuFeS_2$ < FeAsS < FeS_2.

6. Опытным путем показано, что для селективного извлечения золота и минералов галенита, молибденита и стибнита, относящихся к трудноокисляемым сульфидам, требуются следующие условия: большее время контакта с собирателем, меньшие концентрации собирателя и нейтральные значения pH среды.

7. Экспериментальные исследования показали важность установления условий наибольшей контрастности для разделения трудноокисляемых сульфидов цветных металлов от сопутствующих сульфидов меди и железа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00102, https://rscf.ru/project/22-27-00102/

Авторы выражают благодарность сотрудникам МИСиС: канд. техн. наук Григорьеву П.В., канд. техн. наук, доц. Думову А.М., магистру Белокрыс М.А. и студентке специалитета Черновой П.А., за помощь в подготовке экспериментальных исследований.

Acknowledgments. *The study was supported by Grant № 22-27-00102 from the Russian Science Foundation, https://rscf.ru/project/22-27-00102/*

The authors thank MISiS staff: PhD in Engineering P.V. Grigoriev, PhD in Engineering, Associate Professor A.M. Dumov, Master M.A. Belokrys and specialist degree student P.A. Chernova for assistance in the preparation of experimental studies.

Литература/References

1. *Сазерленд К.Л., Уорк И.В.* Принципы флотации. М.: Металлургиздат, 1958.
   Sutherland K.L., Wark I.W. Principles of flotation. Moscow: Metallurgizat, 1958 (In Russ.).
2. *Соложенкин П.М.* Флотация минералов золота перспективными собирателями по данным молекулярного моделирования. *Горный журнал.* 2017. No. 11. С. 94—96. DOI:10.17580/gzh.2017.11.17.
   Solozhenkin P.M. The flotation of gold minerals by perspective collectors according to molecular modeling data. *Gornyi zhurnal*. 2017. No. 11. P. 94—96 (In Russ.).
3. *Соложенкин П.М.* Проблемы технологии обогащения и переработки стратегического висмутсодержащего сырья. М.: ООО «Научтехлитиздат», 2020.
   Solozhenkin P.M. The problems of technology of enrichment and processing of strategic bismuth-containing raw materials. Moscow: Nauchtekhlitizdat, 2020 (In Russ.).

4. *Ke B., Jianhua Chen J.* Influence of galvanic interaction between chalcopyrite and galena on electrochemical and flotation behaviors of chalcopyrite. *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 573. P. 1—8. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151475.
5. *Zhao C., Chen J., Wu B., Long X.* Density functional theory study on natural hydrophobicity of sulfide surfaces. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24. Iss. 2. P. 491—498. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63087-9.
6. *Абрамов А.А.* Принципы конструирования селективных реагентов-собирателей. *Физико-технические проблемы разработки месторождений полезных ископаемых.* 2011. No. 1. С. 90—104.
   Abramov A.A. Construction principles of selective collecting reagents. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh*. 2011. No. 1. P. 90—104 (In Russ.).
7. *Игнаткина В.А.* Выбор селективных собирателей при флотации минералов, обладающих близкими флотационными свойствами. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2011. No. 1. С. 3—10.
   Ignatkina V.A. Selection of selective collectors for flotation of minerals with similar flotation properties. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 1. P. 1—7.
8. *Курков А.В., Горохов И.Н., Пастухова И.В.* Регулирующее действие органических межмолекулярных ассоциатов с водородной связью при флотации несульфидных руд. *Горный журнал*. 2011. No. 2. С. 44—48.
   Kurkov A.V., Gorohov I.N., Pastuhova I.V. Regulatory action of organic intermolecular associates with hydrogen bonds at the flotation of non-sulfide ores. *Gornyi zhurnal*. 2011. No. 2. P. 44—48 (In Russ.).
9. *Бацанов С.С.* Структурная химия: Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
   Batsanov S.S. Structural chemistry: Facts and dependencies. Moscow: Dialog-MGU, 2000 (In Russ.).
10. *Segura-Salazar J., Brito-Parada P.B.* Stibnite froth flotation: A critical review. *Miner. Eng.* 2021. Vol. 163. P. 1—23. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106713.
11. *Multani R.S., Feldmann T., Demopoulos G.P.* Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 164. P. 141—153. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.06.014.
12. *Guo X., Xin Yu., Wang H., Tian Q.* Mineralogical characterization and pretreatment for antimony extraction by ozone of antimony-bearing refractory gold concentrates. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. P. 1888—1895. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60213-9.
13. *Leming O., Qiming F., Jin C.* The pulp electrochemistry of flotation separation for stibnite-arsenopyrite bulk concentrate. *Journal of Central South University of Technology*. 1998. Vol. 5. P. 4—6. DOI: 10.1007/s11771-998-0021-z.
14. *Игнаткина В.А., Аксенова Д.Д., Каюмов А.А., Ергешева Н.Д.* Пероксид водорода в реагентных режимах флотации колчеданных медных руд. *Физико-технические проблемы разработки месторождений полезных ископаемых*. 2022. No. 1. С. 139—144.
   Ignatkina V.A., Aksenova D.D., Kayumov A.A., Yergesheva N.D. Hydrogen peroxide in reagent modes of flotation of pyrite copper ores. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh*. 2022. No. 1. P. 139—144 (In Russ.).
15. *Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е.* Электрохимия сульфидов: Теория и практика. М.: Руда и металлы, 2008.
   Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E. Electrochemistry of sulfides: Theory and practice. Moscow: Ruda i metally, 2008 (In Russ.).
16. *Матвеева Т.Н., Чантурия В.А., Громова Н.К., Ланцова Л.Б, Копорулина Е.В.* Влияние электрохимической поляризации на состав поверхности, электрохимические и адсорбционные свойства пирита, арсенопирита и халькопирита при флотации. *Физико-технические проблемы разработки месторождений полезных ископаемых*. 2013. No. 4. С. 133—144.
   Matveeva T.N., Chanturiya V.A., Gromova N.K., Lantsova L.B., Koporulina E.V. Effect of electrochemical polarization on the surface composition, electrochemical and adsorption properties of pyrite, arsenopyrite, and chalcopyrite during flotation. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh*. 2013. No. 4. P. 133—144 (In Russ.).
17. *Castro S., Lopez-Valdivieso A., Laskowski J.S.* Review of the flotation of molybdenite. Pt I: Surface properties and floatability. *Int. J. Miner. Proces*. 2013. Vol. 148. P. 48—58. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.01.003.
18. *Zhu H., Li Yu., Lartey Cl., Li W., Qian G.* Flotation kinetics of molybdenite in common sulfate salt solutions. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 148. P. 106182. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106182.
19. *Xun W., Shuai Yu., Jie L., Yimin Zh., Yuexin H.* Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism. *J. Molecular Liquids*. 2022. Vol. 346. P. 1—8. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118312.
20. *Alvarez Al., Gutierrez L., Laskowski J.S.* Use of polyethylene oxide to improve flotation of fine molybdenite. *Miner. Eng.* 2018. Vol. 127. P. 232—237. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.08.018.
21. *Pestriak I.V., Morozov V.V., Otchir E.* Modelling and

development of recycled water conditioning of copper-molybdenum ores processing. *Int. J. Mining Sci. Technol.* 2019. No. 2. P. 313—317.

22. *Yang B., Wang D., Wang T., Zhang H., Jia F., Song Sh.* Effect of Cu^{2+} and Fe^{3+} on the depression of molybdenite in flotation. *Miner. Eng.* 2019. No. 130. P. 101—109. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.10.012.
23. *Yi G., Macha E., Dyke J.V., Macha R.E., McKay T., Free M.L.* Recent progress on research of molybdenite flotation: A review. *Adv. Colloid Int. Sci*. 2021. Vol. 295. P. 1—19. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102466.
24. *Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Сохоров С.А.* Перспективы снижения потерь молибденита при флотации. *ГИАБ.* 2007. No. 4. С. 390—395.
Bigdergauz V.E., Shrader EH.A., Sohorov S.A. Prospects for reducing losses of molybdenite during flotation. *GIAB*. No. 4. P. 390—395 (In Russ.).
25. *Глембоцкий В.А., Дмитриева Г.М., Сорокин М.М.* Аполярные реагенты и их действие при флотации. М.: Наука, 1968.
Glembotskii V.A., Dmitieva G.M., Sorokin M.M. Apolar reagents and their action during flotation. Moscow: Nauka, 1968 (In Russ.).
26. *Хофман Р.* Строение твердых тел и поверхностей. М.: Мир, 1990.
Khofman P. The structure of solids and surfaces. Moscow: Mir, 1990.
27. *Hu Yu., Wu M., Liu R., Sun W.* A review on the electrochemistry of galena flotation. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 150. P. 1—12. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106272.
28. *Ignatkina V.A., Bocharov V.A., D'yachkov F.G.* Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide mineral flotation from sulfide ore. *J. Mining Sci.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 795—802. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102466.
29. *Щелкунов С.А., Малышев О.А.* Особенности флотации руд цветных металлов на реагентных режимах, включающих диметил (изопропенилэтинил) карбинол. *ГИАБ.* 2000. No. 8. С. 217—219.
Shchelkunov S.A., Malyshev O.A. Features of flotation of non-ferrous metal ores on reagent modes, including dimethyl (isopropenylethynyl) carbinol. *GIAB*. 2020. No. 8. P. 127—219 (In Russ.).
30. *Самыгин В.Д., Григорьев П.В., Филиппов Л.О., Игнаткина В.А., Шаррье Ф.* Реактор с автоматизированным контролем кинетики образования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2002. No. 2. С. 72—77.
Samygin V.D., Grigor'ev P.V., Filippov L.O., Ignatkina V.A., Sharr'e F. Reactor with automated control of formation kinetics. *Ivestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2002. No. 2. P. 72—77 (In Russ.).

УДК: 622.765.4 DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-15-24

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ В ФОРМЕ ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ СВИНЦА И ЦИНКА

© 2022 г. **В.И. Брагин**[1,2], **Н.Ф. Усманова**[1,2], **Е.А. Бурдакова**[1,2], **А.А. Кондратьева**[1,3]

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

[2] Красноярский научный центр СО РАН, Институт химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН, г. Красноярск, Россия

[3] ООО «НТЦ “ГЕОТЕХНОЛОГИЯ”», г. Красноярск, Россия

Статья поступила в редакцию 28.02.2022 г., доработана 25.04.2022 г., подписана в печать 28.04.2022 г.

Аннотация: Представлены результаты исследований применения реагентов собирателей в виде обратной микроэмульсии (ОМЭ) типа «вода в масле» (т.е. капли воды во взвешенном состоянии находятся в масляной фазе) для флотационного извлечения свинцовых и цинковых минералов. В качестве исходных образцов для флотации использовали свинцовый и цинковый концентраты, свинцово-цинковую руду. Содержание галенита в свинцовом концентрате составило 74,7 %, сфалерита в цинковом – 78,7 % Базовыми реагентами-собирателями в составе ОМЭ служили бутиловый ксантогенат калия (БКК) и керосин. Для стабилизации ОМЭ применяли неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ). В качестве добавок к основным реагентам для удаления негативного воздействия осмотического давления при приготовлении ОМЭ использовали казеин. Перевод казеина в активную растворимую форму осуществляли с помощью сернистого натрия. Размер частиц в обратной микроэмульсии составил 12,38 нм. Во флотационных тестах изучали следующие варианты подачи реагентов во флотационную пульпу: ОМЭ, ОМЭ + пенообразователь, бутиловый ксантогенат калия + пенообразователь. В качестве пенообразователя применяли реагент Т-92. Расход БКК в составе ОМЭ и при классической подаче составил 26 г/т. Результаты лабораторных испытаний показали, что способ подачи флотационных реагентов в виде ОМЭ приводит к повышению как скорости флотации сульфидов свинца и цинка, так и их извлечения в пенный продукт. Тесты с применением ОМЭ в коллективном цикле флотации свинцово-цинковой руды помимо увеличения скорости флотации показали повышение извлечения свинца в суммарный концентрат на 10,8 %, цинка на 38,5 % в сравнении с классической подачей реагентов (собиратель + пенообразователь). Отмечена повышенная селективность действия ОМЭ в отношении сульфидов цинка по сравнению с сульфидами свинца. Коэффициент скорости флотации сфалерита в 7,8 раза больше, чем галенита. Прирост извлечения в суммарный цинковый концентрат также выше и составил 16,78 %, в то время как в свинцовый – 1,9 % при одних и тех же условиях.

Ключевые слова: реагентный режим, обратная микроэмульсия (ОМЭ), сульфиды цинка, сульфиды свинца, скорость флотации, извлечение, бутиловый ксантогенат калия (БКК).

Брагин В.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой обогащения полезных ископаемых (ОПИ) Института цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ), СФУ (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79);
вед. науч. сотрудник ИХХТ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24).
E-mail: vic.bragin@gmail.com.

Усманова Н.Ф. – канд. техн. наук, доцент кафедры ОПИ ИЦМиМ, СФУ; науч. сотрудник ИХХТ СО РАН.
E-mail: usmanowa.natalia@yandex.ru.

Бурдакова Е.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры ОПИ ИЦМиМ, СФУ; науч. сотрудник ИХХТ СО РАН.
E-mail: kate-groo@yandex.ru.

Кондратьева А.А. – ст. преподаватель кафедры ОПИ ИЦМиМ, СФУ; гл. обогатитель ООО «НТЦ “ГЕОТЕХНОЛОГИЯ”» (660037, г. Красноярск, ул. Мичурина, 2ж, оф. 438).
E-mail: ankondratieva@mail.ru.

Для цитирования: *Брагин В.И., Усманова Н.Ф., Бурдакова Е.А., Кондратьева А.А.* Применение реагентов в форме обратной микроэмульсии для флотации сульфидов свинца и цинка. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 15–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-15-24.

Using reagents in the form of inverse microemulsion for lead and zinc sulfide flotation

V.I. Bragin[1,2], **N.F. Usmanova**[1,2], **E.A. Burdakova**[1,2], **A.A. Kondratieva**[1,3]

[1] Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science of the Siberian Federal University (INFMMS, SibFU), Krasnoyarsk, Russia

[2] Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS), Krasnoyarsk, Russia

[3] STC «GEOTECHNOLOGY», Krasnoyarsk, Russia

Received 28.02.2022, revised 25.04.2022, accepted for publication 28.04.2022

Abstract: The paper presents the results of studies on the use of collecting agents in the form of an inverse microemulsion (IME) of the «water in oil» type (i.e. suspended water droplets are in the oil phase) for the flotation extraction of lead and zinc minerals. Lead and zinc concentrates, lead-zinc ore were used as initial samples for flotation. The content of galena in the lead concentrate was 74.7 %, and the content of sphalerite in zinc was 78.7 %. Basic collecting agents in the IME composition were potassium butyl xanthate (PBX) and kerosene. A nonionic surfactant (NSA) was used for IME stabilization. Casein was used as additives to main reagents to remove the negative effect of osmotic pressure during the IME preparation. Casein was transformed into the active soluble form using sodium sulfide. The particle size in the inverse microemulsion was 12.38 nm. In flotation tests, the following options for feeding reagents to the flotation pulp were studied: IME, IME + frother, potassium butyl xanthate + frother. The T-92 reagent was used as a frother. PBX consumption as part of IME and in the traditional feeding was 26 g/ton. The results of laboratory tests showed that the method of feeding flotation reagents in the form of IME leads to both an increase in the flotation rate of lead and zinc sulfides and an increase in their recovery into a foam product. In addition to the increased flotation speed, tests with the use of IME in the bulk lead-zinc ore flotation cycle showed an increase in extraction into the ultimate concentrate by 10.8 % for lead, by 38.5 % for zinc, in comparison with the traditional feeding of reagents (collector + frother). An increased selectivity of the IME effect in relation to zinc sulfides, in comparison with lead sulfides, was noted. The flotation rate coefficient of sphalerite is 7.8 times greater than that of galena. An increase in extraction into the ultimate zinc concentrate is also higher and amounted to 16.78 %, while for the lead concentrate it is 1.9 % under the same conditions.

Keywords: reagent regime, inverse microemulsion (IME), zinc sulfides, lead sulfides, flotation rate, extraction, potassium butyl xanthate (PBX).

Bragin V.I. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of mineral processing, Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science of the Siberian Federal University (INFMMS, SibFU) (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 79);
Leading researcher of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS) (660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24). E-mail:vic.bragin@gmail.com.

Usmanova N.F. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the Department of mineral processing, INFMMS, SibFU;
Researcher of the ICCT SB RAS. E-mail: usmanowa.natalia@yandex.ru.

Burdakova E.A. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the Department of mineral processing, INFMMS, SibFU;
Researcher of the ICCT SB RAS. E-mail: kate-groo@yandex.ru.

Kondratieva A.A. – Lecturer of the Department of mineral processing, INFMMS, SibFU; Main enricher STC «GEOTECHNOLOGY» (660037, Russia, Krasnoyarsk, Michurina str., 2zh, off. 438). E-mail: ankondratieva@mail.ru.

For citation: *Bragin V.I., Usmanova N.F., Burdakova E.A., Kondratieva A.A.* Using reagents in the form of inverse microemulsion for lead and zinc sulfide flotation. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 4. P. 15–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-15-24.

Введение

При разработке реагентных режимов применение комбинаций ионогенных и неионогенных собирателей является весьма перспективным за счет разного сродства сочетаний компонентов с поверхностью разделяемых минералов, связанных с энергетическими характеристиками атомов и неоднородностью поверхности минералов. Селективность разделения минералов, обладающих близкими флотационными свойствами, осуществляется в этом случае через адсорбционные характеристики компонентов композиции [1—4].

Оптимизация состава абсорбционного слоя собирателя на поверхности флотируемых минералов и интенсификация их флотационного разделения осуществляются путем нейтрализации неблагоприятных генетических или химических особенностей извлекаемых минералов. Использование методов для интенсификации флотации позволяет восполнить недостаток обычно одной из форм сорбции собирателя до оптимального соотношения хемосорбированного и физически сорбированного собирателей на поверхности извлекаемых мине-

ралов. Например, дополнительный расход эмульсии аполярных соединений в реагентных режимах восполняет недостаток физически сорбированного собирателя, увеличивает число возможных мест прорыва гидратной прослойки между частицами флотируемого минерала и пузырьками воздуха и их вероятность, снижает время индукции, что в конечном счете повышает извлечение минерала в концентрат.

Перспективным направлением интенсификации процессов флотационного разделения минералов является применение аполярных реагентов в составе микроэмульсий (МЭ) в реагентных режимах, которые позволяют собирателю диффундировать к минеральной поверхности без потерь на образование побочных продуктов при переработке различного рудного сырья.

Микроэмульсии — это гомогенные, оптически прозрачные и термодинамически устойчивые коллоидные смеси двух несмешивающихся жидкостей (вода и масло), стабилизированных пленкой поверхностно-активного вещества (ПАВ), часто в сочетании с со-ПАВ (как правило, это спирт с гидрофобным радикалом среднего размера или простой эфир). В качестве масла применяют любое органическое вещество, ограниченно растворимое в воде. Благодаря высокому межфазному поверхностному натяжению масло и вода не смешиваются друг с другом. Введение поверхностно-активного вещества способствует понижению поверхностного натяжения между маслом и водой, что делает возможным формирование стабильных капель, покрытых ПАВ. Основное различие между эмульсией и микроэмульсией заключается в том, что в первой размер капель находится в пределах микрометра, тогда как во второй он намного меньше (<100 нм). Эмульсии — принципиально нестабильные дисперсные системы, в которых капли неминуемо будут коалесцировать. Для образования эмульсии потребность в поверхностно-активном веществе невелика (около 1—2 %), тогда как для микроэмульсии требуется около 20 % ПАВ или более [5—8].

В зависимости от того, какая фаза образует макрофазу, микроэмульсии подразделяются на прямую типа «масло в воде» (капли масла во взвешенном состоянии находятся в одной фазе) и обратную микроэмульсию (ОМЭ) типа «вода в масле» (капли воды во взвешенном состоянии находятся в масляной фазе) [9, 10]. В случае применения реагентов собирателей в виде ОМЭ при флотационном обогащении создаются условия для целенаправленной доставки собирателя к поверхности минеральной фазы. При такой форме подачи реагента можно снизить расход собирателя за счет его локализации внутри капелек микроэмульсии [11].

Механизм действия ОМЭ, используемых в практике флотации минерального сырья предположительно следующий: дисперсная фаза (аполярный реагент) адсорбируется на минеральной поверхности в момент соударения капель эмульсии с минеральной частицей и закрепляется за счет физической адсорбции, далее осуществляется высвобождение капель ионогенного собирателя высокой концентрации, который взаимодействует с активными центрами на поверхности минералов.

Основной объем публикуемых в последние годы работ, посвященных применению реагентов в виде микроэмульсий в обогащении, связан с флотационной переработкой железосодержащих руд и углей. В работе [12] приведено одно из первых упоминаний по применению МЭ для флотационного обогащения углей. В ходе исследований авторы сравнивали влияние условий подачи реагентов на качество получаемого угля и установили, что введение флотореагентов в виде микроэмульсии приводит к заметной экономии расхода реагентов по сравнению со стандартным режимом подачи и значительно повышает выход чистого угля. Об уменьшении расхода реагентов и снижении количества золы в готовом угольном концентрате в случае применения жирных кислот в виде эмульсии при обратной флотации угольной мелочи отмечено в работе [13]. При введении реагентов DTAB и дизельного топлива в соотношении 1:2 в виде МЭ извлечение угля в концентрат возрастает [14]. Подача неионогенных собирателей в виде двойной эмульсии при флотационном обогащении окисленного угля позволяет значительно снизить расходы маслосодержащих реагентов без потери качества концентрата [15]. При флотации угольных шламов введение собирателей в виде МЭ не только снижает суммарный расход реагентов [16, 17], но и повышает скорость флотации [18].

При флотационном обогащении железных руд изучается влияние подачи реагентов в виде микроэмульсии как собирателей, так и депрессоров на эффективное разделение минералов железа и пустой породы. Так, подача реагентов-депрессоров в форме МЭ в тестах по микрофлотации даже

при низких концентрациях реагентов позволяет успешно отделить гематит от кварца [19]. А эффективность применения реагентов собирателей в виде наноэмульсий при микрофлотации гематита и кварца в модифицированной трубке Холлимонда в сравнении с подачей реагентов в виде микроэмульсий значительно выше [20]. Применение реагента собирателя додециламина (ДДА) в составе микроэмульсии «вода в масле», где в качестве масляной фазы использован керосин, при обратной флотации железной руды позволило получить магнетитовый концентрат с содержанием железа 68,54 %, доля SiO_2 при этом составила 3,60 % [21].

Известны примеры применения МЭ при обогащении руд цветных металлов. Так, для повышения флотируемости молибденита использовали микроэмульсию, в состав которой входят нонилфенол этоксилированный 10/NP-10 («Laurenthall Enterprises», Китай), пентанол («Merk», Германия), метилизобутилкарбинол («Merk», Германия), едкий натр и серная кислота (регуляторы pH, производства «Kemiou», Китай), а также дизельное топливо. При подаче реагентов в виде МЭ во флотационную пульпу извлечение молибденита в пенный продукт составило 93,21 %, что выше в сравнении с применением дизельного топлива (90,18 %) [22]. Введение в реагентный режим микроэмульсии, состоящей из 20 % AR27 от «Custafloat» (США), собирателя на основе композиции различных жирных кислот, мыл и сульфатов), 55 % мазута и 25 % воды при флотационном обогащении фосфатных руд позволило повысить качество готовых флотоконцентратов [23].

При обогащении полиметаллических сульфидных руд разработка оптимального реагентного режима флотации, позволяющего максимально полно извлекать ценные компоненты, является одной из приоритетных задач. В настоящей работе проведена оценка эффективности применения обратной микроэмульсии на основе керосина и ксантогената в сравнении с традиционной подачей реагентов при флотации сульфидов свинца и цинка.

Материалы и методы исследований

Исходные образцы для исследований

Для флотационных тестов были использованы образцы свинцового концентрата (состава Pb — 64,7 %, Zn — 3,91 %, Fe — 7,85 %) и цинкового концентрата (Zn — 51,57 %, Pb — 2,94 %, Fe — 9,62 %). Минеральный состав последнего представлен сфалеритом (78,7 %), галенитом (3,4 %) и породными минералами — кварцем (в пределах 8 %) и сидеритом (до 9 %), а свинцовый концентрат состоит из галенита (74,7 %), сфалерита (5,8 %), сидерита (8,7 %), пирита (4,8 %) и кварца (в пределах 6 %). Крупность частиц свинцового концентрата — 80 % класса −0,071 мм, цинкового — 90 % класса −0,071 мм. Условно образцы концентратов приняты за мономинеральные фракции галенита и сфалерита.

Также были проведены опыты на исходной свинцово-цинковой руде, химический состав которой представлен следующими элементами, %:

Pb	8,93	Fe	2,09
Zn	1,67	CaO	1,40
S	4,27	MgO	1,55
SiO_2	38,62	P_2O_5	0,11
Fe_2O_3	1,70	K_2O	0,43
TiO_2	0,12	Na_2O	0,17
Al_2O_3	2,08	CO_2	13,3
FeO	20,73		

Основными рудными минералами в ней являются галенит, церрусит, пирротин, пирит и сфалерит, а также в незначительных количествах (до 0,05 %) отмечены смитсонит и арсенопирит. Из породообразующих минералов преобладают сидерит, анкерит, кварц. На долю кальцита и хлорита приходится по 3 %, биотита — 1,3 %, также в небольших количествах присутствуют мусковит, ярозит и глинистое вещество.

Подготовка образцов свинцового и цинкового концентратов к тестам по флотации заключалась в непродолжительном мокром измельчении проб в течение 2 мин в лабораторной шаровой мельнице (рольганг) со стальными шарами при соотношении Т : Ж : Ш = 1 : 0,5 : 8 для обновления поверхности. Флотационные тесты на образцах проводились по схеме с дробным съемом пенных продуктов: в первые 2 мин флотации с интервалом 15 с, в последующие — 30 с. Общее время флотации составило 3,5 мин.

Исходную свинцово-цинковую руду измельчали до крупности питания во флотации 65 % класса −0,074 мм. Коллективная флотация осуществлялась на механической флотомашине в камере объемом 0,5 л и продолжалась до оконча-

ния минерализации пены. При измельчении для активации свинцовых и цинковых минералов добавляли 200 г/т сульфида натрия, остальные реагенты подавали в камеру флотомашины (в зависимости от условий опытов дозировали обратную эмульсию, бутиловый ксантогенат калия (БКК) и пенообразователь Т-92). Продукты коллективной флотации анализировали на содержание свинца и цинка.

Приготовление обратной микроэмульсии

Для флотационных исследований применяли ОМЭ типа «вода в масле». Ее состав был выбран на основании результатов, представленных в [24]. Соотношение основных реагентов: БКК : керосин : НПАВ подбиралось опытным путем и составило 2 : 4,7 : 1. Для удаления негативного действия осмотического давления при приготовлении ОМЭ в качестве добавок к основным реагентам использовали казеин, перевод которого в активную растворимую форму осуществляли с помощью сернистого натрия. Для стабилизации ОМЭ предварительно провели эксперименты по подбору поверхностно-активного вещества. При тестировании 5 вариантов ПАВ ионогенного и неионогенного составов наиболее перспективным оказался неионогенный ПАВ. Жидкость, полученная при смешивании реагентов, была прозрачной и обладала требуемой устойчивостью.

Микроэмульсию готовили следующим образом. В стеклянном цилиндре смешивали 5 г БКК, 45 мл дистиллированной воды, 0,05 г сернистого натрия и 0,1 г казеина. Полученный раствор отстаивали в течение 1—2 ч до полного растворения всех реагентов. Затем во втором стеклянном цилиндре к 7 мл керосина добавляли 1,5 мл НПАВ и 3 мл раствора собирателя (с казеином и сернистым натрием). Полученную эмульсию дозировали во флотационную камеру для контактирования с пульпой и последующей флотации.

Фазовое поведение полученной 3-компонентной реагентной системы БКК—керосин—НПАВ удобнее всего представить с помощью тройной фазовой диаграммы Винзора [25, 26], иллюстрирующей образование соответствующих фаз — водной, масляной и ПАВ (рис. 1). Первая значительная площадь (гель) образуется при содержании керосина до 35 % и различных количествах НПАВ и БКК. Вторая зона (раствор) формируется при низком содержании солюбилизатора (менее 10 %), что объясняется полным растворением НПАВ в дисперсионной среде — керосине. Третья область (эмульсия) имеет место при содержании НПАВ менее 10 % и характеризуется ярко выраженной нестабильностью системы, которая возникает из-за недостаточного количества НПАВ для связывания внутренней фазы — раствора БКК. Площадь, находящаяся в центре треугольника, является микроэмульсией, полученной при описанных выше расходах реагентов.

Получение коллоидной системы из указанных реагентов косвенно подтвердилось наличием эффекта Тиндаля при исследовании ОМЭ (рис. 2, *а*, пробирка *2*), который проявляется как возникновение светлого конуса на темном фоне при пропускании сфокусированного светового пучка сбоку через стеклянную кювету с плоскопараллельными стенками, заполненную коллоидным раствором. При прохождении лазера через колбу с истинным раствором следа света не обнаруживается (рис. 2, *а*, пробирка *1*). С использованием анализатора частиц Zetasizer Nano ZS («Malvern Panalytical», Великобритания) установлено, что до 95 % от общего объема частиц ОМЭ имеют размер 12,38 нм (рис. 2, *б*).

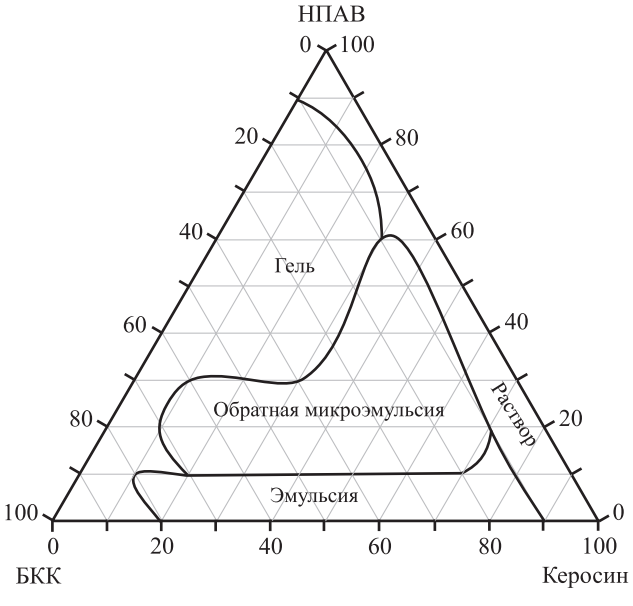


Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая фазы, полученные при различных концентрациях компонентов системы 10 %-ный раствор БКК–керосин–НПАВ

Fig. 1. Diagram showing phases obtained at different concentrations of components of 10% PBX-kerosene-NSA solution system

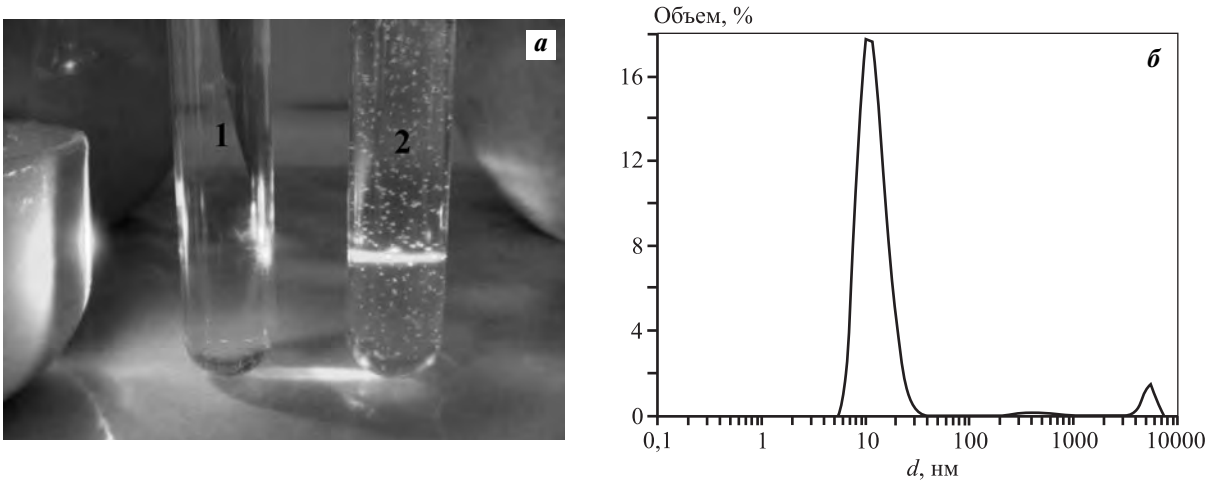


Рис. 2. Характеристики исследуемой обратной микроэмульсии
а – эффект Тиндаля для ОМЭ (пробирка *2*); ***б*** – размеры частиц ОМЭ

Fig. 2. Properties of the inverse microemulsion under study
а – Tyndall effect for IME (Tube *2*); ***б*** – IME particle sizes

Результаты экспериментов и их обсуждение

Флотация сульфидов свинца и цинка из образцов концентратов с использованием ОМЭ

В тестах на образцах концентратов Pb и Zn изучали 3 варианта подачи реагентов: ОМЭ + + пенообразователь, только ОМЭ и ксантогенат + пенообразователь. Расход ОМЭ в тестах составлял 0,1 мл, в качестве пенообразователя применяли Т-92 (50 г/т), дозировка БКК в составе ОМЭ и при традиционной подаче собирателя составила 25 г/т. Во время флотации на образце цинкового концентрата в качестве активатора поверхности подавали медный купорос с расходом 100 г/т. Для оценки влияния введения реагентов на показатели флотационного процесса (извлечение, скорость флотации) осуществляли дробный съем пенного продукта. Обработку полученных результатов флотации проводили по формуле

$$k = \ln\left(\frac{1}{1-\varepsilon}\right), \qquad (1)$$

где k — коэффициент скорости флотации, отн. ед., ε — извлечение ценного компонента в концентраты при флотации монофракции, доли ед.

При флотации мономинеральных фракций извлечение ценного компонента в концентрат равно его выходу и определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\,\%, \qquad (2)$$

где $m_{\text{п}}$ — масса пенного продукта, г; $m_{\text{исх}}$ — масса исходной пробы, г.

В проведенных нами флотационных тестах на образцах свинцового и цинкового концентратов с содержанием галенита 74,7 % и сфалерита 78,7 %, выход концентрата принят как извлечение.

На основании результатов дробной флотации построены зависимости коэффициента скорости флотации от времени для сульфидов свинца и цинка (рис. 3). Доставка реагентов к поверхности минеральной фракции в форме ОМЭ по сравнению с традиционной последовательной подачей собирателей и пенообразователей способствует увеличению скорости флотации указанных сульфидов при перефлотации одноименных концентратов. При этом ее повышение наблюдается даже в случае, когда в пульпу не добавляли пенообразователь.

Следует отметить и рост извлечения ценного компонента в пенный продукт, которое для галенита составило 19,71 %, для сфалерита — 82,14 %, с применением в реагентном режиме ОМЭ и пенообразователя. В случае подачи только обратной эмульсии суммарное извлечение Pb достигло 17,36 %, а Zn — 65,36 %. При традиционной подаче во флотационную камеру бутилового ксантогената

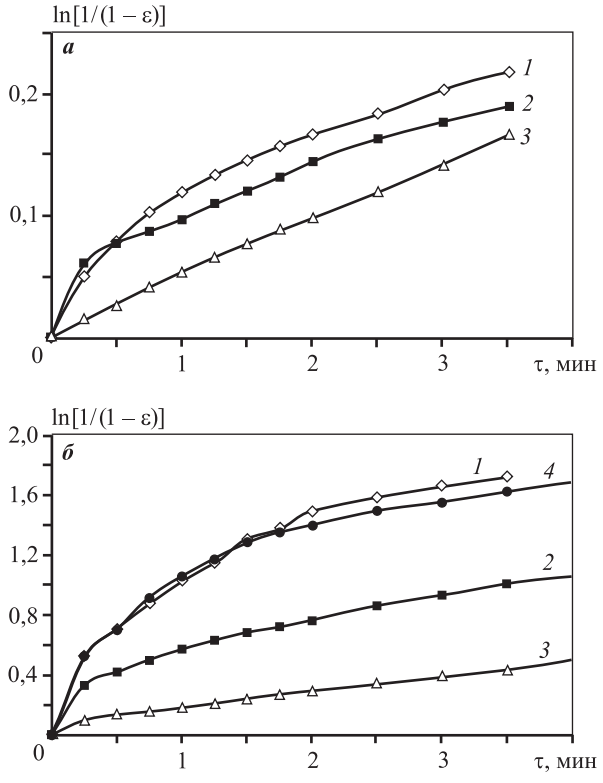


Рис. 3. Влияние реагентных режимов на скорость флотации сульфидов свинца (***а***) и цинка (***б***)
1 – ОМЭ + Т-92, ***2*** – ОМЭ, ***3*** – БКК + Т-92,
4 – $CuSO_4$ + ОМЭ + Т-92

Fig. 3. Effect of reagent modes on the flotation rate of lead (***а***) and zinc (***б***) sulfides
1 – IME + T-92, ***2*** – IME, ***3*** – PBX + T-92,
4 – $CuSO_4$ + IME + T-92

калия и пенообразователя суммарное извлечение галенита составило только 15,46 %, а сфалерита — 39,19 %.

Повышение извлечения ценных компонентов в концентрат в случае введения только одной ОМЭ в сравнении с традиционной подачей собирателя и пенообразователя можно объяснить тем, что керосин, входящий в состав композиции ОМЭ, помимо собирательных свойств улучшает показатели флотационной пены и ее оптимальную устойчивость [27]. Следует отметить повышенную селективность действия ОМЭ на флотацию цинка в сравнении со свинцом: при одном и том же расходе микроэмульсии коэффициент скорости флотации сульфидов цинка больше в 7,8 раза, чем сульфидов свинца. В случае применения ОМЭ в реагентном режиме прирост извлечения в суммарный цинковый концентрат также выше в сравнении со свинцовым — 16,78 % против 1,9 %.

Повышение технологических показателей в случае применения собирателей в форме ОМЭ в сравнении с традиционной подачей реагентов можно объяснить следующим преимуществами: нахождение ксантогената внутри масляной фазы обеспечивает его сохранность и отсутствие образования побочных продуктов при взаимодействии с компонентами пульпы. При использовании ОМЭ типа «вода в масле», по нашему мнению, закрепление реагентов осуществляется в следующем порядке. В первую очередь на минеральной поверхности адсорбируется керосин за счет сил Ван-дер-Ваальса. В момент соударения капли ОМЭ с минеральной поверхностью происходит высвобождение ионогенного собирателя (ксантогената) и образуется устойчивое трудорастворимое соединение с катионами металла на поверхности извлекаемого минерала за счет хемосорбции.

Флотация свинцово-цинковых руд с применением ОМЭ

Полученные в результате тестов на свинцово-цинковой руде данные по скорости флотации подтверждают эффективность применения реагентов в виде ОМЭ в сравнении с классической подачей реагентов при одном и том же расходе собирателя (рис. 4): помимо увеличения скорости флотации отмечается повышение извлечения ценных компонентов в коллективный концентрат — свинца до 90,55 %, цинка до 91,39 %, без добавления пенообразователя (см. таблицу).

Установлено, что в опытах с применением традиционной подачи реагентов степень концентра-

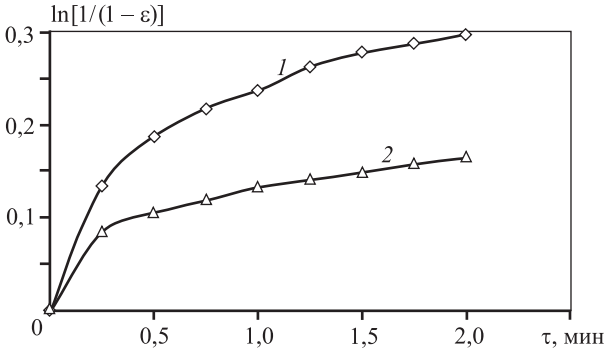


Рис. 4. Влияние подачи реагентов ОМЭ (***1***) и БКК + Т-92 (***2***) на скорость флотации свинцово-цинковой руды

Fig. 4. Effect of IME (***1***) and PBX + T-92 (***2***) reagent feeding on lead-zinc ore flotation rate

Результаты коллективной флотации свинцово-цинковой руды

Results of lead-zinc ore bulk flotation

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Реагенты
		Pb	Zn	Pb	Zn	
Коллективный концентрат	25,81	36,91	28,08	90,55	91,39	ОМЭ
Хвосты	74,19	1,34	0,91	9,45	8,61	
Исходная руда	100	10,52	7,93	100	100	
Коллективный концентрат	20,37	36,55	17,81	79,72	52,8	БКК – 25 г/т Т-92 – 50 г/т
Хвосты	79,63	1,79	2,8	20,28	47,2	
Исходная руда	100	9,34	6,87	100	100	

ции по свинцу составила 3,91, по цинку — 2,59. Доставка реагентов к минеральной поверхности в форме микроэмульсии обеспечивает степень концентрации по Pb на уровне 3,51, а по Zn — 3,54, что заметно выше в сравнении с предыдущим экспериментом. При этом также растет содержание цинка в коллективном пенном продукте в опытах с применением ОМЭ, а качество свинца в концентрате остается на прежнем уровне. О перспективности применения ОМЭ также свидетельствует повышение извлечения свинца и цинка в коллективный концентрат на 10,83 % и 38,59 % соответственно по сравнению с традиционным вариантом подачи флотореагентов (собиратель + пенообразователь).

Заключение

В результате проведенных флотационных тестов на образцах свинцового и цинкового концентратов, а также на полиметаллической свинцово-цинковой руде установлено, что реагентная обработка пульпы на основе ОМЭ позволяет снизить общий расход реагентов, обеспечивает повышение скорости флотации минералов свинца и цинка как из одноименных образцов концентратов, так и из исходной свинцово-цинковой руды в коллективный концентрат, а также приводит к росту извлечения ценных компонентов в пенные продукты флотации в сравнении с традиционной подачей реагентов. За одно и то же время флотации в случае классической формы подачи собирателя и пенообразователя во флотационную камеру суммарное извлечение галенита из образца свинцового концентрата составило 15,46 %, а сфалерита из цинкового концентрата — 39,19 %. При введении реагентов в пульпу в виде ОМЭ без пенообразователя суммарное извлечение Pb в пенный продукт достигло 17,36 %, а Zn — 65,36 %.

Прирост извлечения свинца в коллективный концентрат при использовании обратной микроэмульсии в операции коллективной флотации на свинцово-цинковый руде составил 10,8 %, а цинка — 38,6 % в сравнении с традиционной схемой подачи реагентов.

Образование устойчивой пены при введении только ОМЭ во флотационную пульпу (даже без пенообразователя) создается за счет наличия керосина в составе микроэмульсии, который помимо собирательных обладает пенообразующими свойствами, что позволяет исключить пенообразователь из реагентной смеси без снижения технологических показателей.

Введение реагентов в виде ОМЭ в сравнении с классической подачей обеспечивает повышенную селективность к минералам цинка. Извлечение Zn из цинкового концентрата в пенный продукт при одном и том же расходе ОМЭ и времени флотации выше (16,78 %), чем Pb из образца свинцового концентрата (1,9 %).

Работа выполнена в рамках проекта № 0287-2021-0014.

Acknowledgments. *The research was carried out as part of Project № 0287-2021-0014.*

Литература/References

1. *Lotter N.O., Bradshaw D.* The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. *Miner. Eng.* 2010. Vol. 23. No. 11-13. P. 945—951. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.03.011.
2. *Игнаткина В.А.* Механизм взаимодействия сочетаний собирателей с поверхностью разделяемых минералов. В сб.: *Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного*

и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011): Матер. Междунар. совещ. (г. Верхняя Пышма, 19—24.09.2011). Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2011. С. 146—149.

Ignatkina V.A. Mechanism of interaction of combinations of collectors with the surface of separated minerals. In: *Novye tekhnologii obogashcheniya i kompleksnoi pererabotki trudnoobogatimogo prirodnogo i tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya 2011)*: Materialy Mezhdunarodnogo soveshchaniya (Verkhnyaya Pyshma, Sept. 19—24, 2011). Yekaterinburg: Fort Dialog-Iset, 2011. P. 146—149 (In Russ.).

3. *Бочаров В.А., Игнаткина В.А.* Технологическая оценка эффективного применения композиций сульфгидрильных и оксигидрильных собирателей при флотации сульфидных и окисленных руд. В сб.: *Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения 2010)*: Матер. Междунар. совещ. (г. Казань, 13—18.09.2010). М., 2010. С. 25—29.

Bocharov V.A., Ignatkina V.A. Technological evaluation of the effective use of compositions of sulfhydryl and oxyhydryl collectors in the flotation of sulfide and oxidized ores. In: *Nauchnye osnovy i sovremennye protsessy kompleksnoi pererabotki trudnoobogatimogo mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya 2010)*: Materialy Mezhdunarodnogo soveshchaniya (Kazan, Sept. 13—18, 2010). Moscow, 2010. P. 25—29 (In Russ.).

4. *Zhang W., Cao J., Wu S., Sun W., Feng Z., Gao Z.* Synthesis of selective heteroatomic collectors for the improved separation of sulfie minerals. *Separ. Purif. Technol.* 2022. Vol. 287. Art. 120563. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120563.
5. *Paul B.K., Moulik S.P.* Microemulsions: An overview. *J. Dispers. Technol.* 1997. Vol. 18. No. 4. P. 301—367. DOI: 10.1080/01932699708943740.
6. *Moulik S.P., Paul B.K.* Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998. Vol 78. P. 99—195. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00063-3.
7. *Wennerström H, Söderman O, Olsson U, Lindman B.* Macroemulsions versus microemulsions. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1997. Vol. 123-124. P. 13—26. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03848-4.
8. *Дербина А.А., Пирогов А.В., Каргин И.Д., Шпигун О.А.* Применение микроэмульсий типа «вода в масле» в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии и в качестве экстрагентов для извлечения полярных веществ. *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. No. 10. С. 1102—1108.

Derbina A.A., Pirogov A.V., Kargin I.D., Shpigun O.A. Application of water-in-oil microemulsions in microemulsion electrokinetic chromatography and as extractants for the extraction of polar substances. *Zhurnal analiticheskoi khimii.* 2015. Vol. 70. No. 10. P. 1102—1108 (In Russ.).

9. *Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. М. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.

Holmberg K., Jensson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. Moscow: BINOM: Laboratoriya znanii, 2007 (In Russ.).

10. *Mcclements D.J.* Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. *Soft. Matter.* 2012. Vol. 8. No. 6. P. 1719—1729.
11. *Huang Y.-J., Yates M.Z.* Copper etching by water-in-oil microemulsions. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2006. No. 281. P. 215—220. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.02.041.
12. *Hussin A.M. Ahmed, Jan Drzymala.* Upgrading difficult-to-float coal using microemulsion. *Miner. Metallurg. Proces.* 2012. Vol. 29. No. 2. P. 88—96.
13. *Shen L., Wang H., Guo B., Wang H.* The application of fatty acids emulsions in thermal coal reverse flotation. *Int. J. Coal. Preparat. Util.* 2015. Vol. 36. P. 163—173. DOI:10.1080/19392699.2015.1069279.
14. *Zhang R., Xia Y., Guo F., Sun W., Cheng H., Xing Y., Gui X.* Effect of microemulsion on low-rank coal flotation by mixing DTAB and diesel oil. *Fuel.* 2020. Vol. 260. Art. 116321. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116321.
15. *Lu Y., Wang X., Liu W., Li E., Cheng F., Miller J.D.* Dispersion behavior and attachment of high internal phase water-in-oil emulsion droplets during fie coal flotation. *Fuel.* 2019. Vol. 253. P. 273—282. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.05.012.
16. *Zhu X., He M., Zhang W., Wei H., Lyu X., Wang Q., You X., Li L.* Formulation design of microemulsion collector based on Gemini surfactant in coal flotation. *J. Clean. Product.* 2020. Vol. 257. Art. 120496. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120496.
17. *Li L., Lu X., Qiu J., Liu D.* Effect of microemulsified collector on froth flotation of coal. *J. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* 2013. Vol. 113. P. 877—880.
18. *Zhu X., Wei H., Hou M., Wang Q., You X., Li L.* Thermodynamic behavior and flotation kinetics of an ionic liquid microemulsion collector for coal flotation. *Fuel.* 2020. Vol. 262. Art. 116627. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116627.
19. *Paula Romyne de Morais Cavalcante Neitzke, Tereza N. Castro Dantas, M. Carlenise P.A. Moura, Antônio E. Clark Peres, Afonso Avelino Dantas Neto.* Depressants in nanoemulsion systems applied to quartz and hematite

microflotation. *J. Mater. Res. Technol*. 2019. Vol. 8(6). P. 5529—5535. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.09.021.

20. *Maria Carlenise P.A. Moura, Afonso Avelino Dantas Neto, Antonio Eduardo C. Peres, Paula Romyne M.C. Neitzke, Tereza Neuma de Castro Dantas.* Microemulsions and nanoemulsions applied to iron ore flotation. *J. Mater. Res. Technol*. 2019. Vol. 8 (3). P. 2978—2986. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.05.005.
21. *Qiao X., Liu A., Li Z., Fan J., Fan P., Fan M*. Preparation and properties of dodecylamine microemulsion for the fltation of quartz and magnetite. *Miner. Eng.* 2021. Vol. 164. Art. 106821. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106821.
22. *You X., Li L., Lyu X*. Flotation of molybdenite in the presence of microemulsified collector. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2017. Vol. 53(1). P. 333—341.
23. *Ahmed H.A.M., Aljuhani M.S., Drzymala J.* Flotation after a direct contact of flotation reagents with carbonate particles. Pt. 1. Model investigations. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2013. Vol. 49(2). P. 713—723.
24. *Кондратьева А.А., Брагин В.И*. Повышение эффективности флотации свинцово-цинковых руд с использованием бинарных реагентов. В сб. *Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения 2013)*: Матер. Междунар. совещ. (г. Томск, 16—19.09.2013). Томск: Изд-во ТПУ, 2013. С. 203—206.

Kondratieva A.A., Bragin V.I. Improving the efficiency of flotation of lead-zinc ores using binary reagents. In: *Innovatsionnye protsessy kompleksnoi i glubokoi pererabotki mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya 2013)*: Materialy Mezhdunarodnogo soveshchaniya (Tomsk, Sept. 16—19, 2013). Tomsk: TPU, 2013. P. 203—206 (In Russ.).

25. *Georgieva A., Panayotova K., Bogdanov B., Stefanov Z.* Microemulsions — properties, application and perspectives. *Sci. Technol.* 2012. Vol. 2. No. 4. P. 1—5.
26. *Lawrence M.J., Rees G.D.* Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Adv. Drug. Del. Rev.* 2012. Vol. 64. P. 175—193. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.018.
27. *Можейко Ф.Ф., Поткина Т.Н., Гончарик И.И., Шевчук В.В.* Влияние аполярных реагентов на качественно-количественные показатели флотации желваковых руд. *Химия и технология неорганических веществ*. 2013. No. 3. С. 123—130.

Mozheiko F.F., Potkina T.N., Goncharik I.I., Shevchuk V.V. Influence of apolar reagents on qualitative and quantitative indicators of flotation of nodular ores. Chemistry and technology of inorganic substances. *Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv.* 2013. No. 3. P. 123—130 (In Russ.).

УДК: 543.42543.51 DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-25-44

ОБЗОР СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© 2022 г. **К.В. Петрова**[1], **В.В. Еськина**[2], **В.Б. Барановская**[1], **М.С. Доронина**[1], **Н.А. Короткова**[1], **А.А. Архипенко**[1]

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

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

Статья поступила в редакцию 17.02.2022 г., доработана 04.04.2022 г., подписана в печать 15.04.2022 г.

Аннотация: Эффективность применения материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) во многом зависит от их примесного состава, который влияет на их структуру и свойства. Перед аналитическим контролем качества материалов на основе РЗЭ и исходных веществ для их получения ставится задача определения с высокими чувствительностью и точностью как макрокомпонентов, так и примесных элементов. Для выявления примесей в редкоземельных материалах в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 5,0 мас.% зачастую применяют комплекс методов атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа. Однако исследование таких материалов даже с использованием указанных высокочувствительных методов является сложной задачей в связи со спектральными и матричными влияниями. Поэтому необходимы различные процедуры предварительного извлечения/концентрирования для определения как редкоземельных, так и нередкоземельных примесей. В данной статье проведен обзор публикаций, содержащих способы предварительного концентрирования для спектральных и масс-спектральных методов анализа материалов на основе РЗЭ и, частично, ряда других аналитических приемов. Показано, что самыми распространенными подходами являются жидкостная экстракция и хроматография. Также применяют сорбцию, мицеллярную экстракцию и соосаждение. Универсального метода не существует. Каждый из обсуждаемых в данной статье способов имеет свои достоинства и ограничения. Аналитическое завершение метода подтверждает эффективность выбранного способа извлечения/концентрирования в каждом конкретном случае.

Ключевые слова: редкоземельные элементы (РЗЭ), извлечение, концентрирование, спектральный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Петрова К.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31). E-mail: gkv007@mail.ru.

Еськина В.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник АО «Гиредмет» (111524, г. Москва, Электродная ул., 2, стр. 1). E-mail: vasilina92@mail.ru.

Барановская В.Б. – докт. хим. наук., доцент, вед. науч. сотрудник ИОНХ РАН. E-mail: baranovskaya@list.ru.

Доронина М.С. – канд. техн. наук, науч. сотрудник ИОНХ РАН. E-mail: ms.semenova@gmail.com.

Короткова Н.А. – мл. науч. сотрудник ИОНХ РАН. E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru.

Архипенко А.А. – мл. науч. сотрудник ИОНХ РАН. E-mail: alexandra622@mail.ru.

Для цитирования: *Петрова К.В., Еськина В.В., Барановская В.Б., Доронина М.С., Короткова Н.А., Архипенко А.А.* Обзор способов извлечения и концентрирования примесей в материалах на основе редкоземельных элементов для методов спектрального и масс-спектрального анализа. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 25–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-25-44.

Review of separation and concentration techniques for impurities in rare earth-based materials for further spectral and mass spectral analysis

K.V. Petrova[1], V.V. Es'kina[2], V.B. Baranovskaya[1], M.S. Doronina[1], N.A. Korotkova[1], A.A. Arkhipenko[1]

[1] Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Moscow, Russia

[2] State Research and Design Institute of Rare Metal Industry «Giredmet», Moscow, Russia

Received 17.02.2022, revised 04.04.2022, accepted for publication 15.04.2022

Abstract: The effectiveness of using materials based on rare earth elements (REE) largely depends on their impurity composition, which affects their structure and properties. Before the analytical quality control of REE-based materials and initial substances for their production, it is necessary to determine both macrocomponents and impurity elements with high sensitivity and accuracy. A complex of atomic emission and mass spectral analytical methods is often used for the determination of impurities in REE-based materials in the range from 10^{-5} to 5.0 wt.%. However, the analysis of such materials, even using these modern high-sensitivity methods is a difficult task due to spectral and matrix interferences. Therefore, different preliminary separation/concentration procedures are needed to determine both rare earth and other impurities. This article reviews publications is devoted to preconcentration methods for spectral and mass spectral analysis of REE-based materials and, in part, a number of other analytical techniques. It was shown that the most common approaches are liquid extraction and chromatography. Sorption, cloud-point extraction and coprecipitation are also used. There is no universal method. Each of the methods discussed in this article has its own advantages and limitations. The analytical completion of the method confirms the effectiveness of the selected separation/concentration method in each specific case.

Keywords: rare earth elements (REE), separation, concentration, spectral analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

Petrova K.V. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31). E-mail: gkv007@mail.ru.

Es'kina V.V. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, State Research and Design Institute of Rare Metal Industry «Giredmet» (111524, Russia, Moscow, Elektrodnaya str., 2, buil. 1). E-mail: vasilina92@mail.ru.

Baranovskaya V.B. – Dr. Sci. (Chem.), Associate prof., Senior Research fellow, IGIC RAS. E-mail: baranovskaya@list.ru.

Doronina M.S. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, IGIC RAS. E-mail: ms.semenova@gmail.com.

Korotkova N.A. – Researcher, IGIC RAS. E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru.

Arkhipenko A.A. – Researcher, IGIC RAS. E-mail: alexandra622@mail.ru.

For citation: *Petrova K.V., Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Doronina M.S., Korotkova N.A., Arkhipenko A.A.* Review of separation and concentration techniques for impurities in rare earth-based materials for further spectral and mass spectral analysis. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2022. Vol. 28. No. 4. P. 25–44 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-25-44.

Введение

Редкоземельные металлы широко используются в различных промышленных областях, связанных с электроникой, ядерно-техническими и люминофорными материалами [1—3]. На свойства материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) существенно влияют примесные элементы. Поэтому важно располагать чувствительными, многоэлементными и достоверными методами определения как редкоземельных (РЗП), так и нередкоземельных (НРЗП) примесей, чтобы удовлетворить потребности в контроле качества перспективных функциональных материалов на основе РЗЭ.

Применение твердотельных высокочувствительных методов для количественного анализа (например, масс-спектрометрии с различными источниками ионизации) зачастую затруднено из-за отсутствия адекватных градуировочных и контрольных образцов состава, несмотря на рекордные аналитические характеристики по чувствительности. Поэтому в последние десятилетия в практику анализа активно внедрялись технологии, связанные с сочетанием высокотемпературных источников атомизации и перевода пробы в раствор.

Однако и в этих методах (атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой — АЭС-ИСП и МС-ИСП) присутствуют ограничения, связанные с матрич-

ным и межэлементным влиянием. Особенно это характерно для РЗЭ, обладающих многолинейчатым спектром [4, 5]. И достичь необходимой чувствительности и селективности ввиду многих ограничений не представляется возможным без предварительной стадии извлечения (выделения) и концентрирования примесей.

Спектральные наложения при АЭС-ИСП материалов на основе РЗЭ являются серьезной проблемой, которой посвящено большое количество публикаций [6—13]. Так, в работах [11—13] показано, что при анализе этих материалов наличие спектральных интерференций со стороны РЗЭ приводит к значительному ухудшению пределов определения искомых элементов (Na, Ca, Ni, Fe, Co, Cr, Cd и др.). Разбавление растворов проб, использование элемента сравнения и введение добавок не позволили получить корректных результатов при определении содержаний примесей ниже 10^{-3}—10^{-2} мас.%. В этом случае при анализе растворов проб для учета и минимизации спектральных интерференций от матричного элемента предложено использовать градуировочные растворы с близким к анализируемому составом, а также предварительное отделение матрицы [11—13].

Основными ограничениями метода МС-ИСП являются матричный эффект и помехи от полиатомных ионов [14—23]. Матричное влияние может быть компенсировано путем добавления внутреннего стандарта, поскольку интенсивность аналитического сигнала его элемента и представляющих интерес аналитов уменьшается одновременно с увеличением концентрации матричного элемента [24, 25]. Однако проблема интерференций может серьезно ограничить аналитические возможности МС-ИСП для многих материалов на основе РЗЭ, особенно высокой чистоты. Например, авторы [23] разработали методику определения большинства РЗП, а также Ba и Pb в контрастных веществах на основе гадолиния, которые применяются для магнитно-резонансной томографии с контрастным усилением, а также в оксиде гадолиния, который используется в качестве прекурсора. Так как при МС-ИСП веществ на основе гадолиния образуются полиатомные интерференции $^{n}Gd^{16}O^{+}$ и $^{n}Gd^{16}O^{1}H^{+}$, мешающие определению Tm, Yb и Lu, часть исследования направлена на изучение возможности их учета. Однако решить проблему выявления низких концентраций этих элементов не удалось даже с использованием более высокого разрешения.

Приведенные примеры — это далеко не исчерпывающий комплекс публикаций, посвященных проблемам при определении целевых примесей в методах анализа АЭС-ИСП и МС-ИСП. Поэтому обзор методических решений и способов отделения матрицы и/или концентрирования редкоземельных и нередкоземельных примесей применительно к анализу редкоземельных металлов и материалов на их основе представляется актуальным. В настоящей работе обобщены тенденции в этой области с акцентом на спектральные и масс-спектральные методы анализа.

Концентрирование редкоземельных примесей

Вариантов концентрирования примесей в редкоземельных материалах достаточно много [26—58]. Применяются процедуры, основанные на жидкостной и жидкостно-твердофазной экстракциях, сорбции, соосаждении. Каждый из подходов обладает своими особенностями. Особый интерес представляет задача извлечения и концентрирования РЗЭ из редкоземельных матриц. Это связано с тем, что РЗЭ обладают схожими химическими и физико-химическими свойствами. Их присутствие даже в следовых количествах способно в корне изменить функциональные характеристики материалов. Обобщенная информация по применению способов извлечения РЗП в сочетании со спектрометрическими методами анализа представлена в табл. 1, и далее мы рассмотрим их более подробно.

Наиболее широко для группового концентрирования или отделения РЗП от элемента-основы используются хроматографические методы благодаря высокой эффективности и скорости разделения. Они дают возможность разделять сходные по химическим свойствам ионы, в том числе и РЗЭ. Разделение этих ионов обычными химическими методами представляет большие трудности. Как видно из табл.1, большая часть публикаций посвящена определению примесных элементов в различных оксидах РЗЭ, в том числе высокочистых. При этом используются методы АЭС-ИСП и МС-ИСП. Именно отделение примесных элементов от анализируемой основы в этом случае позволяет решить часто возникающие проблемы, связанные со спектральными интерференциями.

Жидкостно-твердофазная хроматография [26—44] основана на разделении жидкой (раствор

Таблица 1. **Обобщенная информация по применению способов извлечения редкоземельных примесей в сочетании со спектрометрическими методами анализа**

Table 1. Summarized information on using methods for rare earth impurity extraction combined with spectrometric analysis methods

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
La_2O_3	Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Разделение элементов проводили с помощью ВЭЖХ. В качестве фазового модификатора использовали лаурилсульфонат натрия 0,01 моль/л, pH = 2,9. И образцы, и стандарты фильтровали через пористую мембрану 0,2 мм. Для каждого определения вводимый объем составлял 100 мл.	МС-ИСП	ПО – 0,5÷12,3 нг/л S_r = 2÷5 %	[20]
Nd_2O_3	Sc, Y, Ce, Pr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Разделение элементов осуществляли с помощью ВЭЖХ. В качестве фазового модификатора использовали лаурилсульфонат натрия 0,01 моль/л, pH 2,9. И образцы, и стандарты фильтровали через пористую мембрану 0,2 мм. Для каждого определения вводимый объем составлял 100 мл.	МС-ИСП	ПО – 0,5÷10,3 нг/л S_r = 1,88÷4,67%	[21]
La_2O_3 и Gd_2O_3	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	0,1 г оксида лантана и 0,1 г оксида гадолиния растворяли в 100 мл 0,1 М HNO_3. Элюентом для Gd_2O_3 выбрана гидроксиизомасляная кислота, позволившая полностью разделить все РЗЭ. Отмечено, что молочная кислота не разделяет полностью Gd, Eu и Sm. Элюент для La_2O_3 – молочная кислота.	МС-ИСП	ПО – 1÷5 пг/мл S_r < 5 %	[26]
La_2O_3	Ce, Pr, Nd, Sm	Хроматографическое отделение Ce и примесных элементов от La. При этом в качестве неподвижной фазы использовали 2-этилгексил водорода в 2-этилглексиловом эфире фосфиновой кислоты, а в качестве подвижной – неорганическую кислоту (HNO_3).	МС-ИСП	СтИ – 95÷102 %	[27]
Gd_2O_3	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Порошок Gd_2O_3 (10 мг) разлагали в 4 мл 6,2 %-ной HNO_3. Раствор переносили в мерную колбу на 10 мл, добавляли 1 мг внутреннего стандарта Re и доводили до объема водой. Эффект матричного влияния Gd_2O_3 на сигналы примесей РЗЭ (Y, La, Ce, Pr, Nd 146, Sm, Eu, Dy, Ho, Er) был нивелирован внутренней стандартизацией Re. Образец Gd_2O_3 (10 мг) разлагали в 2 мл 50 %-ной HCl и упаривали досуха. Высушенный остаток растворяли нагреванием с 10 мл 1 %-ной HCl и охлаждали для последующего хроматографического разделения и анализа МС-ИСП. Так, интерференции спектров от GdH, GdO, GdOHn (n = 1÷3) на Tb, Tm, Yb и Lu были устранены путем экстракционного хроматографического разделения с помощью 2-этилгексилгидроген-2-этилгексифосфонатом (EHEHP).	МС-ИСП	ПО – 0,005÷ ÷0,017 нг/мл (0,002÷0,05 мкг/г) S_r = 1,0÷7,5 %	[28]

Таблица 1. **Продолжение**

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Sm_2O_3	La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu, Y, Dy, Ho, Er, Tm и Yb	0,1 г Sm_2O_3 разлагали в смеси сверхчистой воды (10 мл) и HNO_3 (2 мл) при t = 80 °C и одновременно добавляли 0,5 мл H_2O_2. La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu и Y определяли без стадии разделения ввиду отсутствия интерференций, но с добавкой In в качестве внутреннего стандарта. Dy, Ho, Er, Tm и Yb определены после почти полного удаления матрицы Sm (ее остаток от 0,006 до 0,053 мкг/л в зависимости от изотопа) посредством экстракционного хроматографического разделения EHEHP. Элюировали с помощью 4 моль/л HCl. Небольшое количество Tb осталось в элюированном Dy, но это не повлияло на результат.	МС-ИСП	ПО – 0,01÷0,07 мкг/г S_r < 5 %	[29]
Sm_2O_3	16 РЗЭ	Отделение РЗП от основы проводили методом ВЭЖХ с последующим анализом МС-ИСП. Авторы применили метод жидкостной хроматографии с обращенной фазой, в качестве модификатора был использован лаурилсульфонат натрия.	МС-ИСП	$ПО_{La}$ – 0,2 (La) пг/мл $ПО_{Gd}$ – 8 пг/мл S_r = 0,9÷1,5 % n = 5	[30]
Pr_2O_3	14 РЗЭ (Sc, Y, La и др.)	Отделение примесей методом ВЭЖХ. В качестве фазового модификатора использовали раствор лаурилсульфоната натрия (0,01 моль/л, pH = 2,9). Время элюирования каждого микроэлемента определяли с помощью детектора UV-Vis, работающего при 655 нм, с использованием Arsenazo III.	МС-ИСП	ПО – 0,5÷12,3 нг/л S_r = 3÷5 % n = 5	[19]
Оксиды Sc, Er, Tm, Yb, Y	Y	Жидкостно-твердофазная экстракция иттрия из РЗЭ смолой, пропитанной растворителем (ионной жидкостью), в сочетании с методом комплексообразования. Этот метод способствует повышению эффективности массопереноса, т.е. сокращению времени установления равновесия с 40 до 20 мин, и повышению эффективности экстракции с 29 до 80 %.	МС-ИСП	Нет данных	[31]
Eu_2O_3	14 РЗЭ	Жидкостно-твердофазная хроматография с использованием смолы P507.	МС-ИСП	ПО – 0,005÷0,021 г/л S_r = 1,4÷8,1 %	[32]
CeO	Sc, Y, Nd, Pr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Технология ВЭЖХ в сочетании с АЭС-ИСП с электротермическим испарением. В качестве стационарной фазы использовали смолу 2-этилгексилводорода 2-этилгексилфосфоната (P507) и разбавленную азотную кислоту в качестве подвижной фазы. Было установлено, что примеси РЗЭ (Pr–Lu) можно эффективно элюировать, используя ЭДТА.	АЭС-ИСП	ПО – 0,8 (Yb)÷ ÷36 (Nd) мкг/л	[33]

Таблица 1. **Продолжение**

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
La_2O_3	Sc, Y, Nd, Pr, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Отделение РЗЭ от матрицы проводили с использованием смолы Р507 в качестве неподвижной фазы и разбавленной азотной кислоты в качестве подвижной фазы. Было обнаружено, что использование ЭДТА в качестве элюента позволяет эффективно элюировать примеси РЗЭ из колонки ВЭЖХ.	АЭС-ИСП	ПО – 0,8 (Yb)÷ ÷48 (Ce) мкг/л СтИ – 90÷105 %	[34]
Особо чистый Dy_2O_3	РЗЭ	Концентрирование примесей РЗЭ проводили методом ионной хроматографии с использованием смолы Р507 в качестве стационарной фазы и раствора HCl–NH_4Cl в качестве элюента.	АЭС-ИСП	Нет данных	[35]
Lu_2O_3	14 РЗЭ	Примеси выделяли методом ВЗЖХ с использованием смолы Р507, находящейся в солянокислой системе.	АЭС-ИСП	СтИ – 81,4÷116 % S_r = 1,68÷6,0 %	[36]
Высокочистый (99,99 %) Eu_2O_3	Ce, Pr, Sm, Gd и Dy	Примеси выделяли из оксида европия методом ВЭЖХ с помощью экстракционной смолы Р507.	АЭС-ИСП	СтИ – 88÷105 % S_r < 10 % (содержание примесей в Eu_2O_3 5 мкг/г)	[37]
Eu_2O_3	14 РЗЭ	Использовали 2 стадии разделения. Сначала отделяли РЗЭ методом хроматографии с использованием в качестве фиксированной фазы смолу Р507, а в качестве элюэнта – разбавленную HCl. На второй стадии нередкоземельные элементы отделяли от пробы с использованием катионообменника.	АЭС-ИСП	ПО – 0,02÷7,0 мкг/г СтИ – 84÷112 % $S_r \le 13$ %	[38]
Gd_2O_3 чистотой 5 N	14 РЗЭ	Хроматографическое разделение с помощью Р507. Период разделения был сравнительно коротким – 3,5 ч.	Спектрография	ПО – 1,2 мкг/г	[39]
Nd_2O_3	14 РЗЭ	Хроматографическое разделение на смоле Р507. В качестве элюента использовали смесь соляной кислоты с хлоридом аммония.	Искровая МС	Нет данных	[40]
Sm_2O3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, 99,9999–99,99999 %	14 РЗЭ	По технологии ВЭЖХ с использованием РЗЭ в качестве стационарной фазы Р507 элюировали раствором HCl + NH_4Cl и 4 М HCl. Время разделения составило 10–14 ч.	АЭС-ИСП	СтИ – 67÷133 % S_r = 6,4÷18,4 %	[41]
Tb	La, Nd, Sm	Хроматографическое разделение РЗЭ с использованием колонки, заполненной полимерной смолой с 2-этилгексилгидридом, 2-этилгексилфосфонатом (PC-88A). Отделение следовых количеств La, Nd и Sm от большой концентрации тербия достигается элюированием 1М HCl.	АЭС-ИСП	СтИ – 98,2÷100,5 % $S_r \le 2$ %	[42]

Таблица 1. **Продолжение**

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Монацит	Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y	Тяжелые РЗЭ отделяли от легких с использованием экстракции 0,22 М бис-(2-этилгексил)гидрофосфата (ГДЭГФ). Реэкстракция тяжелых РЗЭ достигается с помощью 4М HCl в присутствии трибутилфосфата (ТБФ).	АЭС-ИСП	S_r = 1÷7 % n = 4	[43]
Водный раствор, содержащий 100 ppm Ba, La, Eu, Y и Tb	La, Eu, Tb, Y	Хроматографическое выделение РЗЭ. В качестве неподвижной фазы использовали смолу Amberite XAD-7HP, в качестве растворителя – D2EHPA. Каждый РЗЭ был успешно разделен при элюировании раствором HCl концентрацией 0,1–1,0 н со скоростью от 1,6 до 2,6 мл/мин.	АЭС-ИСП	Нет данных	[44]
Раствор выщелачивания монацита	Sm, Gd	Разделение Sm и Gd изучали в непрерывной системе на микропилотной установке. В качестве экстрагента использовали моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, разведенный в 1 М растворе изододекана.	АЭС-ИСП	Нет данных	[45]
Монацитовый песок	La, Ce	Применяли метод жидкостной экстракции с помощью N-фенил-(1,2-метанофуллерена C60)61-формогидроксамовой кислоты (PMFFA). 0,5 г монацитового песка растворяли в смеси HCl и $HClO_4$ (1 : 1) и доводили до объема 250 мл дистиллированной водой. Далее для экстракции лантана отбирали аликвоту 10 мл и экстрагировали PMFFA в хлороформе. Затем pH водного слоя повышали до 9,5 с помощью буфера и экстрагировали Ce(IV). Реэкстракцию La(III) и Ce(IV) осуществляли 0,5 М HNO_3.	АЭС-ИСП	ПО – 0,5 нг/мл S_r = 1,7÷1,8 %	[46]
Растворы Y(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III)	Lu	Впервые сообщается о новой синергетической системе комбинированных ионных жидкостей аммиачного и фосфониевого типов – [P66614][EHEHP] и [N1888][BTMPP], которая проявляет выраженный синергетический эффект при экстракции Lu(III). Экстрагированный Lu(III) в этой системе может быть полностью удален с использованием соляной кислоты. Новая синергетическая экстракция обеспечивает возможность разделения тяжелых лантаноидов, что имеет теоретическую и практическую важность.	Нет данных	Нет данных	[47]

Таблица 1. **Продолжение**

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Монацит, ксенотим	Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu	Для удаления матрицы из образца (ксенотима или монацита) раствор его выщелачивания высушивали на плитке при t = 120 °C в течение 4 ч. Далее осадок растворяли в 2 мл 7 M HNO_3 и пропускали через колонку Dowex AG 1W (× 8). Затем через колонку пропускали элюент – 15 мл 0,5 моль/л HNO_3 и 20 мл 0,5 моль/л HCl. Далее раствор выпаривали и растворяли в 5 мл 0,5 моль/л HNO_3. После охлаждения переносили в мерную колбу объемом 25 мл для анализа.	АЭС-ИСП	ПО – 0,3÷50 мкг/л	[48]
Монацитовый песок	La	Жидкостная экстракция. Синтезированная каликс[4]резорцинаренгидроксамовая кислота (C4RAHA) проявляет высокое сродство к La(III) в присутствии больших количеств ассоциированных ионов металлов. Впервые получено связывание лантана с C4RAHA в соотношении 4 : 1 (металл : лиганд). Количественное извлечение La(III) с помощью C4RAHA осуществлялось в этилацетате в диапазоне pH = 7,5÷8,0.	АЭС-ИСП	ПО – 6,35 ppb S_r = 1,9 %	[49]
Монацит	Sc	Комплекс Sc(III) концентрировали с использованием мицеллярной экстракции с неионогенным поверхностно-активным веществом Triton X-100 (pH = 5,5). Ионы Sc(III) образовывали комплексы с 2-амино-4-(м-толязо)пиридин-3-олом (АТАП) в водной среде. После разделения фаз при t = = 45 °C фазу, обогащенную ПАВ, сушили, а оставшуюся фазу растворяли в 0,5 мл диметилформамида.	Спектрофотометрия	ПО – 0,12 нг/мл S_r = 1,10 %	[50]
Монацитовый концентрат РЗЭ	Sm, Pr и Nd	Проведено селективное извлечение Sm(III), Pr(III) и Nd(III) из монацитового концентрата РЗЭ с использованием Cyanex 921 в качестве экстрагента и красителя Chrome azurol S. Для устранения спектральных помех предварительно из пробы выделяли церий и европий. Церий экстрагировали из сырьевого раствора с использованием 15 %-ного трибутилфосфата в *н*-гексане в качестве разбавителя при соотношении органической и водной фаз О : В = 1 : 3 и времени контакта 15 мин при комнатной температуре. Полученный бесцериевый рафинат РЗЭ затем подвергали выделению Eu с использованием комбинированного метода химического восстановления–осаждения. В оставшемся водном растворе РЗЭ (свободном от Ce и Eu) экстрагировали Sm(III), Pr(III) и Nd(III) путем встряхивания равных объемов (50 мл) водной и органической фаз в термостате-качалке (GFL 3031, Германия) в течение 15 мин при T = 298 K (25 °C ± 2 °C).	АЭС-ИСП, спектрофотометрия	Нет данных	[51]

Таблица 1. **Продолжение**

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Концентрат, содержащий, %: 44 Ce, 23 La, 16,94 Nd и 5,91 Pr	Pr	Выделение Pr(III) из концентрата РЗЭ проводили с помощью катионной ионообменной смолы Dowex 50W-X8. Для элюирования использовали раствор ЭДТА концентрацией 0,015 моль/л.	Спектрофотометрия	ПО – 100 мг/л	[52]
Раствор выщелачивания NdFeB	Dy	Разработан новый сорбент на основе мезопористого диоксида кремния для извлечения диспрозия путем жидкостно-твердофазной экстракции в кислотной среде с pH = 2,0.	АЭС-ИСП	Нет данных	[53]
Раствор хлоридного выщелачивания монацита состава, ppm: La – 781, Pr – 119, Nd – 333	La	Отделение La от Pr и Nd проводили методом жидкостной экстракции. Среди экстрагентов (Cyanex 272, D2EHPA, PC-88A и Cyanex 301), исследованных авторами, Cyanex 272 продемонстрировал наилучшую степень извлечения РЗЭ. Гидролиз Cyanex 272 оказал некоторое положительное влияние на отделение La от Pr и Nd. В качестве элюента использовали 1 М раствор HCl.	АЭС-ИСП	СтИ – 4,9 % (La), 96,6 % (Pr), 98,7 % (Nd)	[54]
Гидроксидный кек после выщелачивания египетского монацита	La, Nd	Жидкостная экстракция из водных растворов азотной кислоты с использованием смеси двух нейтральных экстрагентов – триоктилфосфиноксида (ТОФО) и триалкилфосфиноксида (TRPO) в керосине.	АЭС-ИСП	СтИ – 83,5÷88 %	[55]
Синтетический водный раствор смеси РЗЭ	Tb	Сорбционный метод. Для достижения pH ~1 к 10–2000 мл анализируемого раствора добавляли HNO_3 или NaOH. Полученный раствор нагревали на песчаной бане в течение 1 ч, после чего фильтровали через плотный бумажный фильтр. К фильтрату добавляли раствор NaOH до достижения pH ~7, после чего вводили боратный буфер с pH = 8,25, концентрация которого в конечном растворе должна составить $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ М. Полученный раствор пропускали через картридж, заполненный 0,6 г сорбента, с помощью перистальтического насоса со скоростью потока 3 мл/мин. Затем с той же скоростью пропускали 50 мл бидистиллированной воды. Высушенный образец клиноптилолит–Tb(III) прокаливали в муфельной печи при t = 500 °C в течение 2,5 ч, охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры, после чего измеряли интенсивность люминесценции люминофора при λ = 545 нм.	Люминесцентный метод	ПО – 1 нг/мл СтИ – 90÷108 % S_r = 0,78÷6,2 %	[56]

Таблица 1. **Окончание**

Table 1. The ending

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Концентрат РЗЭ	Eu	Комбинирование химического восстановления и осаждения. Этот процесс состоит из двух этапов: первый – восстановление, при котором раствор хлорида Eu(III) пропускают через колонку с частицами цинка; второй – включает осаждение полученного хлорида Eu(II) с использованием сульфатной соли в инертной среде.	Спектрофотометрия	СтИ – 91 %	[57]
Монацитовый фильтрат	Eu, La, U	Сорбционное отделение элементов с помощью нового сорбента PAM-AA-K ((полиакриламид–акриловая кислота)–каолин), полученного методом полимеризации гамма-излучением каолина.	АЭС-ИСП	СтИ – 94,6 % (Eu), 91,6 % (La)	[58]

* **Характеристики метода:** ПО – пределы обнаружения/ определения; СтИ – степень извлечения; S_r – относительное стандартное отклонение; n – количество параллельных измерений.

образца) и твердой (сорбент) фаз, после чего примеси извлекаются при элюировании подходящим растворителем (как правило, в случае РЗП — разбавленными неорганическими кислотами). Органические растворители также могут использоваться в качестве элюентов для последующего анализа МС-ИСП или АЭС-ИСП в сочетании со специальной системой ввода. Одним из эффективных элюентов для выделения индивидуальных РЗЭ является α-гидроксиизомасляная кислота (α-HIBA) [26]. В последние годы большое внимание для разделения и концентрирования РЗП привлекает хроматография с хелатными смолами в качестве стационарной фазы: 2-этилгексилгидроген-2-этилгексифосфоната (EHEHP) [28, 29], 2-этилгексил водорода 2-этилгексил фосфоната (коммерческое название P507) [32—41], 2-этилгексилгидрида, 2-этилгексилфосфоната (PC-88A) [42], смола Amberite XAD-7HP [44]. Также применяются ионообменные смолы Dowex AG 1W [48] и Dowex 50W-X8 [52].

Так, авторы [28, 29] проводили анализ Gd_2O_3 высокой чистоты и металлического Yb методом МС-ИСП после хроматографического разделения с использованием EHEHP. Также с его помощью в работе [28] при анализе Gd_2O_3 были устранены интерференции от GdH, GdO, GdOH на Tb, Tm, Yb и Lu. Пределы определения РЗЭ составили 0,002—0,05 мкг/г, точность — 1,0÷7,5 %. Разработанный метод позволил провести анализ Gd_2O_3 высокой чистоты (99,99—99,9999 %). Таким образом, были эффективно устранены изобарные помехи атомарных и молекулярных ионов, возникших из-за матричного элемента.

Авторы [19—21, 30] также выполнили серию работ по определению следовых примесей РЗЭ в высокочистой редкоземельной матрице, сочетая высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с последующим анализом путем МС-ИСП.

Сорбенты, используемые в системах концентрирования для определения РЗП, могут быть также химически модифицированы с помощью комплексообразующих реагентов [30, 31]. Например, авторы [11] разработали вид смолы, пропитанной растворителем (ионной жидкостью) IL-SIR, для улучшения жидкостно-твердофазной экстракции ионов металлов на основе имидазолиевого типа. В этом исследовании [C8mim] [PF6], содержащий Cyanex 923, был иммобилизован на смоле XAD-7, что способствовало повышению эффективности массопереноса, т.е. сокращению времени установления равновесия с 40 до 20 мин, повышению эффективности экстракции с 29 % до 80 %. Кроме того, новый IL-SIR позволил эффективно отделить Y(III) от Sc(III), Ho(III), Er(III) и Yb(III) путем добавления водорастворимого комплексообразователя. Таким образом, жидкостно-твердофазная

экстракция с помощью IL-SIR в сочетании с методом комплексообразования может рассматриваться как эффективная стратегия для повышения эффективности массопереноса и повышения селективности экстракции на основе ионной жидкости.

Актуальны исследования по разработке новых сорбентов для извлечения РЗЭ методом жидкостно-твердофазной хроматографии. Так, авторы [53] разработали новый сорбент на основе мезопористого диоксида кремния, полученный по технологии ионного импринтинга, для селективного извлечения диспрозия методом жидкостно-твердофазной хроматографии в кислых средах. В дальнейшем можно ожидать появления новых исследований по разработке экологичных решений для селективного концентрирования РЗП при анализе материалов на основе РЗЭ.

Жидкостная экстракция также широко применяется для концентрирования и разделения РЗП в материалах на основе РЗЭ. В этом способе аналит распределяется между двумя несмешивающимися жидкими фазами (обычно — водной и органической). Перед проведением анализа спектральными методами, как правило, осуществляют реэкстракцию выделяемых веществ из органической фазы в водную (чаще всего с использованием разбавленных растворов соляной или азотной кислот). Однако возможно и измерение непосредственно из органической фазы. В работе [49] проведена жидкостная экстракция La(III) из геологических образцов, в том числе монацитового песка с помощью каликс[4]резорцинаренгидроксамовой кислоты (C4RAHA) в этилацетате, которая проявляет высокое сродство к La(III). Экстракт вводят непосредственно в спектрометр с индуктивно связанной плазмой, что во много раз повышает чувствительность анализа.

Процедуры разделения и концентрирования с использованием жидкостной экстракции обычно характеризуются высоким коэффициентом извлечения. Как видно из табл. 1, в последние годы жидкостная экстракция находит применение при анализе РЗЭ-руд [45—51, 54, 55] и практически не используется при анализе оксидов индивидуальных РЗЭ. Например, в работе [54] авторы отделяют La от Pr и Nd (с последующим определением методом АЭС-ИСП), а в [55] проведено выделение La и Nd из монацита.

Как видно из табл. 1, в последнее время основными экстрагентами для отделения РЗП от редкоземельной основы при анализе РЗЭ-руд являлись бис-(2-этилгексил)гидрофосфата (ГДЭГФ) [43], моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты [45], N-фенил-(1,2-метанофуллерена C60)61формогидроксамовая кислота (PMFFA) [46], каликс[4]резорцинаренгидроксамовая кислота (C4RAHA) [49], Cyanex 921 [51], Cyanex 272, D2EHPA, PC88A и Cyanex 301 [54], триоктилфосфиноксид (ТОФО) и триалкилфосфиноксид (TRPO) в керосине [55]. Недостатками метода жидкостной экстракции являются необходимость использования большого количества органических растворителей, многостадийность процесса, а также образование отходов, наносящих вред окружающей среде.

Мицеллярная экстракция фазами неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения является эффективным методом концентрирования, который также может применяться для извлечения РЗП из материалов на основе РЗЭ [50]. По сравнению с традиционной экстракцией органическими растворителями мицеллярная экстракция характеризуется повышенными коэффициентами концентрирования и эксплуатационной безопасностью благодаря низкой воспламеняемости НПАВ. С учетом токсичности большинства органических растворителей мицеллярную экстракцию рассматривают как «зеленую» альтернативу традиционной жидкостной экстракции. В работе [50] разработана спектрофотометрическая методика с применением мицеллярно-экстракционного извлечения следовых количеств скандия из монацита в модифицированную мицеллярную фазу Triton X-100. Использование именно спектрофотометрического определения в данной методике обусловлено очень малым объемом фазы, полученной после экстракции, а также применением органических реагентов для растворения анализируемой фазы, что затрудняет анализ с помощью МС-ИСП или АЭС-ИСП.

Кроме перечисленных выше методов для отделения РЗП при использовании МС-ИСП и АЭС-ИСП также применяют осаждение. Как видно из табл. 1, данный способ в основном используется при анализе руд и концентратов РЗЭ. Основное требование к нему состоит в том, что осадок должен легко отделяться от матричного раствора. Это можно сделать путем фильтрации, центрифугирования и промывки осадка. Кроме того, желательно, чтобы реагент-осадитель был чистым и лег-

кодоступным веществом. Преимуществами этого метода являются его простота и тот факт, что различные ионы аналита могут быть предварительно сконцентрированы и отделены от матрицы одновременно.

Для осаждения РЗЭ используются различные неорганические или органические вещества-осадители. Например, в работе [57] отделение европия от смеси РЗЭ проведено в 2 приема: первым было восстановление европия металлическим цинком до 2-валентной степени окисления, а второй — включал осаждение полученного хлорида Eu(II) с использованием сульфатной соли в инертной среде, при этом другие сульфаты РЗЭ остаются в растворе. Осажденному сульфату Eu(II) давали отстояться, а остаточное содержание Eu в осадке определяли спектрофотометрическим методом. К недостаткам данного способа можно отнести трудоемкость и длительность процесса.

В небольшом количестве работ описано также использование сорбционных методов для концентрирования/разделения РЗП перед проведением анализа материалов на основе РЗЭ. Например, авторами [56] предложен сорбционно-люминесцентный метод определения тербия в природном закарпатском клиноптилолите без использования сложных синтетических органических соединений и токсичных растворителей. Оптимальные условия приготовления люминофора — сорбция Tb(III) на цеолите в боратном буферном растворе с pH = 8,25 и дальнейшее прокаливание образцов клиноптилолит—Tb(III) при t = 500 °C. Для возбуждения люминесценции использовались лучи с длиной волны λ = 220 нм. Интенсивность люминесценции при λ = 545 нм была выбрана в качестве аналитического параметра для количественной оценки тербия. Определяемый диапазон концентрации Tb(III) составляет от 3 до 1140 нг/мл. Предлагаемый способ может быть использован для определения тербия в присутствии многих РЗЭ, в том числе для выявления следовых количеств ионов тербия в синтетических водных растворах и интерметаллидах. Следует отметить, что привлечение одноэлементного метода в данном случае оправданно, поскольку речь идет о селективном извлечении всего одного компонента. Но, исходя из диапазона определяемых содержаний, методы АЭС-ИСП и МС-ИСП также могут быть применены в данной комбинированной методике.

Работа [58] посвящена модификации каолина (природной глины) с использованием метода радиационной полимеризации для получения композиции «полиакриламид — акриловая кислота — каолин» для сорбции лантана (легкий РЗЭ), европия (тяжелый РЗЭ) и урана из монацитовой руды. Исследования проводили при различной массе сорбента (0,1 и 0,02 г). Степень извлечения Eu^{3+}, La^{3+} и UO_2^{2+} составляет 94,6 %, 91,6 % и 73,4 % соответственно. Сорбция ионов лантана и европия на сорбенте ПАМ-АА-К в основном протекает в виде $Ln(OH)^{2+}$, а урана — в виде иона UO_2^{2+}. Измерения концентрации каждого элемента проводили методом АЭС-ИСП.

Из приведенных публикаций можно сделать вывод, что групповое концентрирование РЗП с дальнейшим многоэлементным анализом активно применяется для оксидов РЗЭ как исходных веществ для получения материалов на их основе. Этот подход целесообразен для оценки «академической чистоты» [59] и контроля правильности при определении целевой чистоты по отдельным примесям. Для селективной оценки малого количества элементов используются способы индивидуального концентрирования и моноэлементные методы их количественного анализа.

Концентрирование нередкоземельных примесей

Важную роль в чистоте материалов на основе РЗЭ играет отсутствие не только редкоземельных, но и нередкоземельных примесей (НРЗП). Например, при изготовлении люминофоров и оптической керамики используют оксиды РЗЭ высокой чистоты, критическими примесями в которых являются окрашенные ионы Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn и др., а также некоторые лантаноиды [5, 11—13]. Свойства таких материалов значительно ухудшаются уже при содержании перечисленных примесей выше 10^{-5} мас.%. Однако определение низких концентраций этих элементов с помощью МС-ИСП и АЭС-ИСП представляет собой сложную задачу в связи с наличием матричных и спектральных влияний. Поэтому для выявления НРЗП также применяются комбинированные методики анализа.

Обобщенная информация по использованию способов извлечения НРЗП в сочетании со спектрометрическими методами анализа представлена в табл. 2. Как видно из ее данных, предварительное концентрирование чаще применяется для последующего анализа методом АЭС-ИСП, ко-

Таблица 2. **Обобщенная информация по применению способов извлечения нередкоземельных примесей в сочетании со спектрометрическими методами анализа**

Table 2. Summarized information on using methods for non-rare earth impurity extraction combined with spectrometric analysis methods

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода	Лит. источник
Y_2O_3	Al, As, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, W, Er, Tm, Dy, Ho, Lu, Sc, Yb	Концентрирование примесей из нитратного раствора пробы соосаждением с микроколичеством гидроксида иттрия. Для растворения аналитической навески массой 0,5 г брали 5,5 мл разбавленной HNO_3 (1 : 5). Далее небольшую долю иттрия осаждали в виде $Y(OH)_3$ воздействием 0,01 %-ного раствора NH_3 на приготовленный раствор $Y(NO_3)_3$. Полученную суспензию несколько раз встряхивали и далее центрифугировали со скоростью 4000 мин$^{-1}$ в течение 20 мин. Затем осадок отделяли декантированием и растворяли в 0,1 мл разбавленной HNO_3 (1 : 10). Раствор над осадком, оставшийся после центрифугирования, использовали для оценки степени извлечения примесей и проведения контрольного опыта.	АЭС-ИСП, Атомно-абсорбционная спектрометрия	ПО – 10^{-7}÷10^{-4} мас.% Относительная суммарная стандартная неопределенность результатов – 0,05÷0,15	[13]
Растворенные хлориды La, Ce, Pr, Nd, Sm и некоторых переходных элементов (Al, Ca, Fe и Zn) в дистиллированной и деионизированной воде	La, Ce, Pr, Nd и Sm, Al, Ca, Fe и Zn	Жидкостно-твердофазная хроматография с использованием смолы, пропитанной ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой (D2EHPA), в качестве неподвижной фазы. Процесс разделения состоял из трех этапов: 1) заполнение колонки раствором, во время которого La и некоторые примеси адсорбировались на неподвижной фазе, в то время как другие примеси элюировались из колонки; 2) элюирование только La; 3) восстановление смолы концентрированным раствором соляной кислоты. Оптимальные условия разделения при комнатной температуре: высота слоя смолы – 180 мм, диаметр – 25 мм; элюент для La – 1800 мл 0,15 М HCl; скорость потока – 1 мл/мин.	АЭС-ИСП	СтИ – 90 % (La)	[60]
Eu_2O_3 (чистота 99,999 %)	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb и Zn	Образец оксида европия массой 0,3–0,5 г растворяли в 3 мл концентрированной HNO_3 при нагревании, затем упаривали почти досуха для удаления избытка азотной кислоты и полученный остаток растворяли в 5 мл воды. Раствор доводили до 0,1 М HNO_3 и затем загружали в верхнюю часть колонки со смолой ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (HDEHP)-Levextrel, предварительно уравновешенной 0,1 М HNO_3. Примесные элементы элюировали 20 мл раствора 0,1 HNO_3 при скорости потока 0,8 мл / мин. Европий адсорбировался на смоле.	АЭС-ИСП	ПО – 0,0018÷0,016/ 0÷0,079 мкг/мл S_r = 4÷13 %	[61]

Таблица 1. **Продолжение**

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода	Лит. источник
Sc_2O_3 (чистота 99,99–99,9995 %)	Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn	Хроматографическое отделение на смоле TOPO-Levextrel. Образец оксида скандия (0,1 г) растворяли в 1,5 мл HNO_3 путем нагревания на горячей плите до его полного растворения. Затем раствор выпаривали почти досуха для удаления избытка кислоты и остаток растворяли в 3 мл 1 М HNO_3. Раствор пропускали через хроматографическую колонку, предварительно уравновешенную 1 М HNO_3. Скандий экстрагировали с использованием TOPO в неподвижной фазе, а примеси элюировали с помощью 30 мл 1 М HNO_3 при скорости потока 1 мл/мм. Раствор (30 мл), содержащий аналиты, собирали в стакан и концентрировали до 2 мл в 1 М HNO_3, после чего проводили анализ.	АЭС-ИСП	ПО – 0,0006÷0,15/ 0,08÷4,0 мкг/мл S_r = 16 %	[62]
Gd	Ag, B, Cd, Dy, Eu, Sm	Экстракционная хроматография с использованием моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC-88A) в качестве подвижной фазы и смолы XAD-16 в качестве неподвижной фазы. Лучшим элюентом для разделения Eu и Sm в матрице Gd является 0,3 М HNO_3, для Ag, B и Cd – 0,1 М HNO_3, а Dy количественно извлекали с помощью 4 М HNO_3.	МС-ИСП	ПО – 0,6÷3,0 нг/мл СтИ – 90÷104 % (Ag, B и Cd) СтИ – 100÷102 % (Eu, Gd и Sm) S_r = 1,0÷15,4 %	[63]
Высокочистый Tb_4O_7	Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Si, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd	ВЭЖХ с использованием смолы P507. Успешное разделение микроэлементов (Cu и Gd) из матрицы (Tb) осуществлялось путем элюирования разбавленной азотной кислотой в течение 25 мин.	АЭС-ИСП	ПО – 0,4÷4,0 г/л СтИ –78÷105 %	[64]
Высокочистый La_2O_3	Нередкоземельные металлы	Для предварительного концентрирования НРЗП использовали хроматографический метод. В качестве сорбента выбран силикагель с активированным углем, а в качестве хелатирующего агента – диэтилдитиокарбамат натрия (NaDDTC).	АЭС-ИСП	ПО – на уровне 10^{-3} мкг/мл S_r = 2,3÷5,0 % n = 7	[65]
Сплав Zr–U–Er	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ph, Sn, Ta, Ti, V, Y, Zn и Er	Хроматографическое разделение с трибутилфосфатом.	АЭС-ИСП	СтИ – 94÷108 % S_r = 0,2÷2,1 % n = 8	[66]
Eu_2O_3	Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V и Zn	Концентрирование на микроколонке с активированным углем и силикагелем. В буферном растворе при pH = 4,6 предварительно концентрируются Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V и Zn, далее осуществляют элюирование азотной кислотой с концентрацией 4,5 моль/л.	АЭС-ИСП	ПО – на уровне мкг/г	[67]

Таблица 1. **Окончание**

Table 1. The ending

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода	Лит. источник
Высокочистые La_2O_3 и Eu_2O_3	Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V, Zn	Концентрирование примесей с помощью угольно-кремниевого геля в качестве адсорбента и диэтилдитиокарбамата натрия (NaDDTC) в качестве хелатирующего реагента.	АЭС-ИСП	ПО – на уровне нг/мл S_r = 2,3÷5,0 %	[68]
La_2O_3	8 НРЗП	ВЭЖХ с использованием хелатирующей смолы 2-этилгексилгидроген-2-этилгексилфосфоната (P507) в качестве неподвижной фазы и разбавленной азотной кислоты в качестве подвижной. Обнаружено, что использование HNO_3 с pH = 1,7 обеспечивает эффективное элюирование НРЗП из колонки ВЭЖХ, но лантан на ней остается. Экспериментальные результаты показывают, что разделение La и НРЗП может быть достигнуто в течение 15 мин.	АЭС-ИСП	СтИ – 90÷110 %	[69]
Er, Eu, Dy и их соединения	Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te	Использована экстракция Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te с помощью 0,1 М раствора ТОФО в дихлорэтане из солянокислых сред (6 М HCl) с реэкстракцией 0,1 М раствором щавелевой кислоты.	МС-ИСП	ПО – $n\cdot10^{-8}$÷ ÷$n\cdot10^{-6}$ мас. %	[70]
Монацитовый песок	Th	Метод жидкостной экстракции для разделения и концентрирования следовых количеств тория с помощью N-фенилбензо-18-краун-6-гидроксамовой кислоты (PBCHA). Торий экстрагируют из дихлорметанового раствора PBCHA при pH = 4,5. Экстракт непосредственно вводят в плазму для измерения Th.	АЭС-ИСП	ПО – 4,6÷13,85 нг/мл S_r = 1,12÷1,18 %	[71]
Eu_2O_3	18 НРЗП (Cu, Pb, Co, Ni, РЗЭ)	Eu(III) восстанавливается до Eu(II) цинковым порошком. В буферном растворе с pH = 5 с помощью экстракции 1-фенил-1-3-метил-4-бензоил-1-5-пиразолона (PMBP) примеси отделяются от европия. Этот метод может быть применен для определения флуоресцентной чистоты оксида европия.	АЭС-ИСП	ПО – 0,0075÷ ÷0,75 мкг/г СтИ – 80÷125 % S_r < 25 %	[72]
Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксиды	As, Bi, Sb, Cu, Te	Групповое концентрирование As, Bi, Sb, Cu, Te с использованием S,N-содержащего гетероцепного полимерного сорбента. Для выбора условий сорбционного концентрирования изучены кинетика сорбции и зависимость степени извлечения примесей от кислотности раствора. В качестве коллектора при анализе редкоземельных оксидов в работе использовали графитовый порошок, что связано с относительной простотой его эмиссионного спектра и универсальностью.	Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия	ПО – $n\cdot10^{-5}$ мас.%	[73]

торый обладает убедительными возможностями для определения примесей в чистых оксидах РЗЭ: низкие пределы обнаружения, высокая точность и широкий динамический диапазон определяемых концентраций. Тем не менее спектры излучения многих РЗЭ очень сложные, что делает этот способ менее селективным ввиду их наложения. Однако АЭС-ИСП, как и МС-ИСП, широко применим для данных задач в сочетании с предварительным отделением/концентрированием аналитов. Например, в работе [73] показано, что прямое определение следовых примесей в редкоземельных элементах высокой чистоты с помощью АЭС-ИСП затруднено, и необходимы химическое разделение и концентрирование аналитов. Авторы определили следовые количества Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni и Zn в оксиде европия высокой чистоты, используя жидкостную экстракцию растворителем APDC-IBMK с последующим определением методом АЭС-ИСП. Однако, поскольку APDC эффективен только для ионов переходных металлов и не эффективен для комплексообразования с ионами алюминия, щелочных и щелочно-земельных металлов, данный метод экстракции неприменим для одновременного извлечения этих элементов.

Более универсальным и часто встречающимся в публикациях является метод жидкостно-твердофазной хроматографии [60—69]. В качестве сорбентов для группового хроматографического разделения нередкоземельных примесей от редкоземельной матрицы используют ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (HDEHP) [60, 61], TOPO-Levextrel [62], смолу XAD-16 [63], смолу P507 [64, 69] и силикагель с активированным углем [65, 67, 68].

Также для выделения НРЗП применяется соосаждение. В работе [13] разработана методика анализа чистого Y_2O_3 методом АЭС-ИСП с предварительным концентрированием примесей из нитратного раствора пробы соосаждением с микроколичеством гидроксида иттрия. Основные достоинства разработанной методики анализа — широкий круг одновременно определяемых примесей (28 элементов) и использование доступных реактивов (H_2O, HNO_3, водный раствор NH_3).

Перспективным методом для предварительного концентрирования НРЗП в материалах на основе РЗЭ также является сорбция. Это один из современных универсальных подходов к очистке аналитического сигнала искомых элементов в таких сложных и многокомпонентных объектах. Так, в работе [73] продемонстрирована эффективность полимерных тиоэфирных серо- и азотсодержащих сорбентов для отделения As, Bi, Sb, Cu, Te от редкоземельной матрицы с последующим дуговым спектральным анализом.

Заключение

Обзор опубликованных работ показал, что для устранения интерференций, серьезно ограничивающих аналитические возможности спектрометрических методов анализа, широко применяются способы извлечения и концентрирования примесей. Самыми распространенными подходами при исследовании материалов на основе РЗЭ являются жидкостная экстракция и жидкостно-твердофазная хроматография, равнозначно позволяющие добиться извлечения примесей и впоследствии определить их спектральным методом анализа. Также успешно применяют осаждение, сорбцию и комплексообразование. Использование концентрирования, безусловно, позволяет устранить проблему мешающего влияния матрицы и в большинстве случаев снизить пределы определения, но, как правило, это достаточно длительная процедура, требующая времени и высокой квалификации аналитика.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

Acknowledgments. *The study was supported by the grant from the Russian Science Foundation (Project № 20-13-00180).*

Литература/References

1. *Li D., Li Y., Pan D., Zhang Z., Choi C.J.* Prospect and status of iron-based rare-earth-free permanent magnetic materials. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2019. Vol. 4691. P. 535—544.
2. *Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А.* Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов. Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 6. С. 4—23.
   Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A. Actual trends in the application of rare-earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials: A review. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2021. Vol. 62. No. 1. P. 10—31.
3. *Ritter S.K.* A whole new world for rare earths. How the technologically important metals rose from obscurity

to ubiquity. *Chem. Eng. News*. 2017. Vol. 95. No. 34. P. 30—34.

4. *Petrova K.V., Baranovskaya V.B., Korotkova N.A.* Direct inductively coupled plasma optical emission spectrometry for analysis of waste samarium-cobalt magnets. *Arab. J. Chem*. 2022. Vol. 15. No. 1. P. 103501.
5. *Korotkova N.A., Petrova K.V., Baranovskaya V.B.* Analysis of cerium oxide by mass-spectral and atomic-emission methods with inductively-coupled plasma. *J. Anal. Chem*. 2021. Vol. 76. No. 12. P. 1—12.
6. *Marathe S.M., Biswas S.S., Patil P.B., Murty P.* An ICP-AES method for the determination of heavy rare earth elements (Eu—Lu) in high purity yttrium oxide. *Microchim. Acta*. 1992. Vol. 109. No. 5. P. 261—268.
7. *Li J.Y., Yang J., Dong Z.R.* Determination of 14 rare earth elements in high purity europium oxide by ICP-AES. *Spectrosc. Spectral Anal*. 1995. P. 71—74.
8. *Dong R., Xin R.* ICP-AES Determination of Co-existing rare-earth impurities in high-purity europium oxide. *Physical testing and chemical analysis part b chemical analysis*. 2004. Vol. 40. No. 3. P. 135—137.
9. *Biswas S.S., Sethumadhavan A., Murty P.S.* Determination of Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er in high purity terbium oxide by ICP-AES. *Microchim. Acta*. 1991. Vol. 103. No. 1. P. 71—77.
10. *Cai B., Hu B., Jiang Z.* Direct determination of trace rare earth elements in high purity Y_2O_3 using fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with slurry sampling. *Fresenius' J. Anal. Chem*. 2000. Vol. 367. No. 3. P. 259—263.
11. *Евдокимов И.И., Пименов В.Г.* Определение примесей в оптической керамике и ее прекурсорах методами атомной спектрометрии. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013. No. 4 (1). С. 98—102.
    Evdokimov I.I., Pimenov V.G. Determination of impurities in optical ceramics and its precursors by atomic spectrometry. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta*. 2013. No. 4 (1). P. 98—102 (In Russ.).
12. *Евдокимов И.И., Пименов В.Г.* Определение примесей в особочистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. No. 2. С. 170—176.
    Evdokimov I.I., Pimenov V.G. Determination of impurities in high-purity neodymium-doped yttrium oxide nanopowders by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analitika i kontrol'*. 2013. Vol. 17. No. 2. P. 170—176 (In Russ.).
13. *Евдокимов И.И., Пименов В.Г.* Анализ оксида иттрия методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и концентрированием примесей соосаждением. *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. No. 9. С. 5—12.
    Evdokimov I.I., Pimenov V.G. Analysis of yttrium oxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and coprecipitation of impurities. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2016. Vol. 82. No. 9. P. 5—12 (In Russ.).
14. *Javis K.E., Gray A.L., Houk R.S.* Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Blankie, Glasgow, 1992.
15. *Becker J.S., Dietze H.J.* State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. *Int. J. Mass Spectrom*. 2003. Vol. 228. No. 2-3. P. 127—150.
16. *Day J.A., Caruso J.A., Becker J.S., Dietze H.-J.* Application of capillary electrophoresis interfaced to double focusing sector field ICP-MS for nuclide abundance determination of lanthanides produced via spallation reactions in an irradiated tantalum target. *J. Anal. Atomic Spectrom*. 2000. Vol. 15. P. 1343—1348.
17. *Kozono S., Takahashi S., Haraguchi H.* Determination of boron in high-purity tantalum materials by on-line matrix separation/inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*. 2002. Vol. 127. P. 930—934.
18. *Zhang X.Q., Yi Y., Liu Y.L., Li X., Liu J.L., Jiang Y.M., Su Y.Q.* Direct determination of rare earth impurities in high purity erbium oxide dissolved in nitric acid by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 555. P. 57—62.
19. *Pedreira W.R., Sarkis J.E.S., Rodrigues C., Tomiyoshi I.A., Queiroz C.A.* Determination of trace amounts of rare earth elements in highly pure praseodymium oxide by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. *J. Alloys Compd*. 2001. Vol. 49. P. 323—324.
20. *Pedreira W.R., Sarkis J.E.S., Rodrigues C., Tomiyoshi I.A. Queiroz C.A., Queiroz C.A., Abrão A.* Determination of trace amounts of rare earth elements in high pure lanthanum oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (HR ICP-MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques. *J. Alloys Compd*. 2002. Vol. 344. P. 17—20.
21. *Pedreira W.R., Sarkis J.E.S., Queiroz C.A., Rodrigues C. Tomiyoshi I.A. Abrão A.* Determination of trace amounts of rare-earth elements in highly pure neodymium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-SFMS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques. *J. Solid State Chem*. 2003. Vol. 171. P. 3—6.

22. *Balaram V.* Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. *Rapid Commun Mass Spectrom*. 2021. Vol. 35. P. 1—29.
23. *Douraied B.S., Jean-Alix B.* Determination of rare earth elements in gadolinium-based contrast agents by ICP-MS. *Talanta*. 2021. Vol. 221. P. 121589.
24. *Shabani M.B., Masuda A.* Sample introduction by on-line two-stage solvent extraction and back-extraction to eliminate matrix interference and to enhance sensitivity in the determination of rare earth elements with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem*. 1991. Vol. 63. P. 2099—2105.
25. *Adrian A.A*. Amman Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): A versatile tool. *J. Mass Spectrom*. 2007. Vol. 42. P. 419—427.
26. *Kawabata K., Kishi Y., Kawaguchi O., Watanabe Y., Inoue Y.* Determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry with ion chromatography. *Analy. Chem*. 1991. Vol. 63. No. 19. P. 2137—2140.
27. *Qin S., Jiang Z., Hu B., Qin Y., Hu S*. HPLC combined with ICP-MS for the determination of trace amounts of rare earth impurities in high-purity La_2O_3 by using 2-ethylhexyl hydrogen-2 ethylhexylphosphonate resin as a stationary phase. *Fresenius' J. Anal. Chem*. 2000. Vol. 367. No. 3. P. 250—253.
28. *Cao X., Yin M., Li B*. Determination of rare earth impurities in high purity gadolinium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after 2-ethylhexylhydrogen-ethylhexy phosphonate extraction chromatographic separation. *Talanta*. 1999. Vol. 48. No. 3. P. 517—525.
29. *Zhang X., Liu J., Yi Y., Liu Y., Li X., Su Y., Lin P*. Determination of rare earth impurities in high purity samarium oxide using inductively coupled plasma mass spectrometry after extraction chromatographic separation. *Int. J. Mass Spectrom*. 2007. Vol. 260. No. 1. P. 57—66.
30. *Pedreira W.R., Queiroz C.A., Abrao A., Rocha S.M., Vasconcellos M.E., Boaventura G.R., Pimentel M.M*. Trace amounts of rare earth elements in high purity samarium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by HPLC. *J. Alloys Compd*. 2006. Vol. 418. No. 1-2. P. 247—250.
31. *Sun X., Peng B., Ji Y., Chen J., Li D*. The solid—liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impreganated resin coupled with complexing method. *Separ. Purific. Technol*. 2008. Vol. 63. No. 1. P. 61—68.
32. *Yin M., Li, B., Zhang Y., Cao X.D.* Determination of rare earths Impurities in high purity Eu_2O_3 by ICP-MS. *Anal. Lab.-Beijing*. 1999. Vol. 18. P. 1—6.
33. *Qin S., Bin H., Yongchao Q., Wanjau R., Zucheng J.* Determination of trace rare earth impurities in high-purity cerium oxide by using electrothermal vaporization ICP-AES after HPLC separation with 2-ethylhexylhydrogen 2ethylhexylphosphonate resin as the stationary phase. *J Anal. Atomic. Spectrom*. 2000. Vol. 15. P. 1413—1416.
34. *Shuai Q., Qin Y., Hu B., Xiong H., Jiang Z*. Determination of rare earth impurities in high-purity lanthanum oxide using electrothermal vaporization/ICP-AES after HPLC separation. *Anal Sci*. 2000. Vol. 16. P. 957—961.
35. *Zishu W. Xiyun S., Lijun L.P*. Extraction chromatographic separation and spark source mass spectrometric determination of 14 rare earth impurities in extra-pure Dy_2O_3. *J. Instr. Anal*. 1995. No. 4. P. 06—09.
36. *Xinjun Z., Yongfeng Z.M.Z*. The determination of 14 kinds of rare-earth element as impurity in high pure lutetium oxide by means of P507 chromatographic separation and ICP-AES. *Uranium Geology*. 1998. No. 1. P. 6—10.
37. *Lu Y.Q., Cao Y.-Q., Wang L.-H., Xin R.-X*. Analysis of rare earth elements in high purity europium oxide. *Rare metals*. 2005. Vol. 24. No. 3. P. 216—220.
38. *Jinying L., Binghua G., Jingsu G*. Determination of 14 rare earth impurities in high purity europium oxide by axis-view ICP-AES with chromatographic separation. *Rock Min. Anal*. 1994. Vol. 3. P. 21—28.
39. *Zhiguang W., Changqing W., Xing W*. Chemical preconcentration spectrographic determination of 14 rare earth impurities in 5N Gd_2O_3. *Anal. Lab*. 1998. Vol. 1. P. 01.
40. *Xigun S., Zishu W., Furong H*. Determination of forteen rare earths impurities in high purity Nd_2O_3 by P(507) extraction chromatography separation-spark source mass spectrometry. *J. Chinese Mass Spectrom. Soc*. 1996. Vol. 1. P. 01.
41. *Li W., Peng C., Yuan P., Qi W., Kuang Z., Xu C*. Determination of 14 rare earth Impurities in Sm_2O_3, Eu_2O_3 and Gd_2O_3 of ultra high purity by extraction chromatography atomic emission spectrometry. *J. Instr. Anal*. 1998. Vol. 1. P. 18—21.
42. *Kobayashi S., Wakui Y., Kanesato M., Matsunaga H., Suzuki T.M*. Chromatographic separation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of the rare earth metals contained in terbium. *Anal. Chim. Acta*. 1992. Vol. 262. No. 1. P. 161—166.
43. *Premadas A., Khorge C.R*. Solvent extraction separation of heavy rare earth elements from light rare earth elements and thorium: ICP-AES determination of REEs and yt-

trium in monazite mineral. *Atomic Spectroscopy*. 2006. Vol. 27. No. 5. P. 170—177.

44. *Kim J.-G.* Separation of heavy rare earth elements with extraction chromatography. *Current Nanoscience*. 2014. Vol. 10. P. 11—15.
45. *Miranda P., Zinner L.B.* Separation of samarium and gadolinium solutions by solvent extraction. *J. Alloys Compd*. 1997. Vol. 249. No. 1-2. P. 116—118.
46. *Agrawal Y.K.* Liquid—liquid extraction, separation, preconcentration, and icpaes determination of lanthanum and cerium with NPhenyl(1,2methanofullerene C60)-61formohydroxamic acid fullerenes. *Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2004. Vol. 12. No. 3. P. 545—570.
47. *Zhao Z., Lyu H., Guo X., Dong Y., Wang Y., Sun X.* The synergistic extraction by combined ammonium and phosphonium type ionic liquids for rare earth elements separation. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 174. P. 234—247.
48. *Hastiawan I., Bings N.H., Broekaert J.A.C.* Development and optimization of pre concentration procedure of rare-earth elements (REEs) in their minerals, using microwave — assisted sample dissolution for ICP-atomic emission spectrometric detection. *Procedia Chemistry*. 2015. Vol. 17. P. 93—98.
49. *Jain V.K., Pillap S.G., Mandal H.C.* Liquid-liquid extraction, preconcentration and transport studies of lanthanum (III) with calix [4]resorcinarene-hydroxamic acid (C4RAHA). *J. Chil. Chem. Soc.* 2007. Vol. 52. No. 2. P. 1177—1181.
50. *Amin A.S., Kassem M.A., Moalla S.M.N.* Determination of scandium in monazite and environmental samples using cloud point extraction coupled with a spectrophotometric technique. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 73797.
51. *Guirguis L., Orabi A., Mohamed B.* Extraction and derivative spectrophotometric assay of Sm(III), Pr(III) and Nd(III) from REEs monazite concentrate. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2019. No. 6. P. 1—20.
52. *Abdou A.A., Abdelfattah N.A., Weheish H.L.* Development of a procedure for spectrophotometric determination of Pr (III) from rare earth elements (REEs) concentrate. *SN Appl. Sci.* 2019. Vol. 1. No. 5. P. 1—9.
53. *Zheng X., En-li L., Zhang F., Yan Y., Pan J.* Efficient adsorption and separation of dysprosium from NdFeB magnets in an acidic system by ion imprinted mesoporous silica sealed in a dialysis bag. *Green Chem*. 2016. Vol. 18. No. 18. P. 5031—5040.
54. *Banda R., Jeon H.S., Lee M.S.* Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 121. P. 74—80.
55. *El-Nadi Y.A.* Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: synergistic extractive separation using organophosphorus reagents. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 119. P. 23—29.
56. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Zakordonskiy V.P., Vasylechko L.O., Schmidt M., Leshchack I.M., Kalychak Ya.M., Bagday S.R.* Sorption-luminescence method for determination of terbium using Transcarpathian clinoptilolite. *Talanta*. 2017. Vol. 174. P. 486—492.
57. *Rabie K.A., Sayed S.A., Lasheen T.A., Salama I.E.* Europium separation from a middle rare earths concentrate derived from Egyptian black sand monazite. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 86. No. 3-4. P. 121—130.
58. *Metwally S.S., Hassan R.S., El-Masry E.H., Borai E.H.* Gamma-induced radiation polymerization of kaolin composite for sorption of lanthanum, europium and uranium ions from low-grade monazite leachate. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2018. Vol. 315. No. 1. P. 39—49.
59. *Karpov Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V.* High pure substances—prototypes of elements of periodic table. *Pure Appl. Chem*. 2020. Vol. 92. No. 8. P. 1357—1366.
60. *Lee G. S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M.* Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium. Separation Purificat. *Technol*. 2010. Vol. 71. No. 2. P. 186—191.
61. *Yang X.J.* Extractive chromatographic separation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of trace impurities in high purity europium oxide. *Talanta*. 1994. Vol. 41. No. 11. P. 1807—1813.
62. *Yang X.J., Guan J.S.* End-on viewed inductively coupled plasma for the determination of trace impurities in high-purity scandium oxide by extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*. 1993. Vol. 279. No. 2. P. 261—272.
63. *Choi K.S., Lee C.H., Kim J.G., Kim W.H., Kang J.G.* Separating Ag, B, Cd, Dy, Eu, and Sm in a Gd matrix using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester extraction chromatography for ICP analysis. *Talanta*. 2007. Vol. 71. No. 2. P. 662—667.
64. *Ruth W., Zu-cheng J., Bin H., Yong-chao Q., Ying-liang W., Xia-shi Z.* Simultaneous determination of trace rare earth elements and other elements in high purity terbium oxide (Tb_4O_7) by ICP-AES after HPLC separation using P507 resin. *Wuhan University J. Natur. Sci*. 2002. Vol. 7. No. 2. P. 212—216.
65. *Hongnian J., Lian, L., Zhenhuan L., Zucheng J.* Determination of trace non rare earth metals in high purity lanthanum oxide by ICP AES with preconcentration on active carbon silica gel microcolumn in a flow injection system. *J. Anal. Sci*. 1996. Vol. 12. P. 03.

66. *Hou L., Wang S., Li J.* Detrmination of 17 trace impurity elements and erbium Zr—U—Er alloy by chromatographic separation with tributyl phosphate and ICP-AES. *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 1996. No. 3. P. 5—8.
67. *Zucheng J.H.J.* Determination of trace non rare earth elements in high purity rare earth oxides by ICP AES. *J. Wuxi University of Light Industry*. 1999. No. 1. P. 05—05.
68. *Ji H., Liao Z., Sun J.-G., Jiang Z.* Study and application of a method for the determination of metallic elements by ICP-AES with preconcentration on an active carbon-silica gel microcolumn in a FI system. *Fresenius'. J. Anal. Chem*. 1998. Vol. 360. No. 6. P. 721—723.
69. *Wanjau R., Jiang Z.-C., B. Hu B., Shuai Q.* Determination of non-rare earth impurities in high purity lanthanum oxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after HPLC separation using P507 resin. *Chin. J. Rare Earth* (Eng. ed.). 2001. Vol. 19. No. 4. P. 299—303.
70. *Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Туранов А.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.* Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях. *Журн. анал. химии*. 2012. Т. 67. No. 4. С. 383—392.
Karandashev V.K., Zhernokleyeva K.V., Turanov A.N., Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A. Determination of impurities of refractory metals in rare earth metals and their compounds. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2012. Vol. 67. No. 4. P. 383—392 (In Russ.).
71. *Agrawal Y.K., Vora S.B.* Selective extraction and separation of thorium from monazite using Nphenylbenzo-18-crown-6-hydroxamic acid. *Microchim. Acta*. 2003. Vol. 142. No. 4. P. 255—261.
72. *Jiafeng W., Zhengmin Z.* Determination of impurities in high purity europium oxide by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after reduction-extraction separation. *Metallurg. Anal.* 1998. Vol. 18. P. 1—5.
73. *Кошель Е.С., Барановская В.Б., Доронина М.С.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов с предварительным сорбционным концентрированием примесей. *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. No. 11. С. 9—14.
Koshel' Ye.S., Baranovskaya V.B., Doronina M.S. Arc atomic emission analysis of rare earth metals and their oxides with preliminary sorption concentration of impurities. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2018. Vol. 84. No. 11. P. 9—14 (In Russ.).

УДК: 549.31 + 66.048.1-982 DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-45-54

ДИСТИЛЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЕЛЛУРА ИЗ ТЕЛЛУРИДА МЕДИ В ОКСИДНЫХ ФОРМАХ

© 2022 г. **А.В. Ниценко**[1], **В.Н. Володин**[1,2], **К.А. Линник**[1], **Ф.Х. Тулеутай**[1], **Н.М. Бурабаева**[1]

[1] Казахский национальный исследовательский технический университет (КазНИТУ) им. К.И. Сатпаева, АО «Институт металлургии и обогащения» (ИМиО), г. Алматы, Казахстан

[2] Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан

Статья поступила в редакцию 23.11.2021 г., доработана 26.01.2022 г., подписана в печать 03.02.2022 г.

Аннотация: Приведены результаты исследований, направленных на извлечение теллура в форме оксидов пирометаллургическим способом из его соединений с медью. В качестве объекта изучения использован технический теллурид меди ТОО «Корпорация Казахмыс» (Казахстан), содержащий кристаллические фазы, мас.%: Cu_7Te_4 – 36,5, Cu_5Te_3 – 28,5, Cu_2Te – 12,9, $Cu_{2,5}SO_4(OH)_3{\cdot}2H_2O$ – 16,2 и $Cu_3(SO_4)(OH)_4$ – 6,0. В результате проведенных физико-химических исследований и технологических экспериментов показана принципиальная возможность переработки технического теллурида меди окислительно-дистилляционным обжигом с извлечением теллура в отдельный продукт. В качестве окислителя использован кислород воздуха. Установлено, что понижение давления в интервале 80–0,67 кПа при одинаковой температуре влечет за собой повышение степени извлечения теллура. Однако приемлемое с технологической точки зрения значение этого показателя (93,0–98,0 %) при всех давлениях (в течение 1 ч) достигается при температуре 1100 °С. Увеличение экспозиции до 3 ч дает незначительный положительный эффект. Дифрактометрическими исследованиями огарков от технологических экспериментов было отмечено снижение содержания оксидов меди в интервале давлений 80–40 кПа и рост содержания фазы Cu_3TeO_6. При последующем увеличении разрежения от 40 до 0,67 кПа происходит заметное снижение количества куприта и, как следствие, резкий рост количества оксида одновалентной меди. Для теллурата меди отмечено замедление прироста его объема при давлениях 40–20 кПа и резкое падение его содержания при давлениях ниже 13,3 кПа. Полученный конденсат представляет собой сыпучую смесь кристаллических фаз диоксида теллура (67,7 %) и оксисульфата теллура (32,3 %) и является промпродуктом для дальнейшего получения элементного теллура.

Ключевые слова: теллур, медь, дистилляция, обжиг, оксиды.

Ниценко А.В. – канд. техн. наук, зав. лабораторией вакуумных процессов, КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО (050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133). E-mail: alina.nitsenko@gmail.com.

Володин В.Н. – докт. техн. наук, докт. физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории вакуумных процессов, КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО; гл. науч. сотрудник лаборатории ионно-плазменных технологий, Институт ядерной физики (050032, Казахстан, г. Алматы, ул. Ибрагимова, 1). E-mail: volodinv_n@mail.ru.

Линник К.А. – магистр техн. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории вакуумных процессов, КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО. E-mail: xenija_linnik@mail.ru.

Тулеутай Ф.Х. – магистр техн. наук, инженер лаборатории вакуумных процессов, КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО. E-mail: farkhat_kaldybek@mail.ru.

Бурабаева Н.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории вакуумных процессов, КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО. E-mail: nuri_eng@mail.ru.

Для цитирования: *Ниценко А.В., Володин В.Н., Линник К.А., Тулеутай Ф.Х., Бурабаева Н.М.* дистилляционное извлечение теллура из теллурида меди в оксидных формах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 45–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-45-54.

Distillation recovery of tellurium from copper telluride in oxide forms

A.V. Nitsenko[1], **V.N. Volodin**[1,2], **X.A. Linnik**[1], **F.Kh. Tuleutay**[1], **N.M. Burabaeva**[1]

[1] Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation (IMOB), Almaty, Kazakhstan

[2] The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

Received 04.09.2021, revised 25.11.2021, accepted for publication 15.12.2021

Abstract: The paper presents the results of studies into tellurium extraction from its compounds with copper in the form of oxides by the pyrometallurgical method. Commercial copper telluride of Kazakhmys Corporation LLP containing crystalline phases, wt.%: Cu_7Te_4 – 36.5; Cu_5Te_3 – 28.5; Cu_2Te – 12.9; $Cu_{2.5}SO_4(OH)_3{\cdot}2H_2O$ – 16.2 and $Cu_3(SO_4)(OH)_4$ – 6.0 was used as an object of research. The physical and

chemical research and technology experiments showed the fundamental possibility of commercial copper telluride processing by oxidative distillation roasting with the extraction of tellurium into a separate product. Air oxygen was used as an oxidant. It was established that a pressure decrease in the range of 80–0.67 kPa at the same temperature entails an increase in the degree of tellurium extraction. However, the tellurium extraction degree (93.0–98.0 %) at all pressures (within 1 hour) acceptable from the technology point of view is achieved at 1100 °C. Increasing the exposure to 3 hours has a minor beneficial effect. Diffractometric studies of cinders from technology experiments showed a decrease in the content of copper oxides in the pressure range of 80–40 kPa and an increase in the Cu_3TeO_6 phase content. With a subsequent increase in rarefaction from 40 to 0.67 kPa, there is a noticeable decrease in the amount of cuprite and, as a consequence, a sharp increase in the amount of cuprous oxide. A slowdown in the increase of the copper tellurate volume was noted at pressures of 40–20 kPa, and a sharp drop in its content at pressures below 13.3 kPa. The derived condensate is a free-flowing mixture of crystalline phases of tellurium dioxide (67.7 %) and tellurium oxysulfate (32.3 %). This condensate is a middling product for further production of elemental tellurium.

Keywords: tellurium, copper, distillation, roasting, oxides.

Nitsenko A.V. – Cand. Sci. (Eng.), Head of vacuum processes laboratory, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation (IMOB) (050010, Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133).
E-mail: alina.nitsenko@gmail.com.

Volodin V.N. – Dr. Sci. (Eng., Phys.-Math.), Chief researcher of vacuum processes laboratory, Satbayev University, IMOB; The Institute of Nuclear Physics (050032, Kazakhstan, Almaty, Ibragimova str., 1).
E-mail: volodinv_n@mail.ru.

Linnik X.A. – Master Sci. (Tech.), Junior researcher, Satbayev University, IMOB. E-mail: xenija_linnik@mail.ru.

Tuleutay F.Kh. – Master Sci. (Tech.), Engineer, Satbayev University, IMOB. E-mail: farkhat_kaldybek@mail.ru.

Burabaeva N.M. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Satbayev University, IMOB. E-mail: nuri_eng@mail.ru.

For citation: *Nitsenko A.V., Volodin V.N., Linnik X.A., Tuleutay F.Kh., Burabaeva N.M.* Distillation recovery of tellurium from copper telluride in oxide forms. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2022. Vol. 28. No. 4. P. 45–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-45-54.

Введение

К настоящему времени основным сырьевым источником получения теллура являются шламы электролизного производства меди. Существует довольно широкий спектр приемов переработки медеэлектролитных шламов, что обусловлено разнообразием их химического и фазового составов [1—8]. При этом преобладают смешанные схемы, включающие оксидирующий обжиг и последующую гидрометаллургическую переработку огарка. Следует отметить, что немалое количество работ акцентируют свое внимание на извлечении и, как следствие, получении металлического теллура различной чистоты.

В частности, авторами [9] предложен 3-стадийный способ извлечения теллура из огарка от сульфатизирующего обжига медеэлектролитного шлама. На первой стадии проводят окислительное выщелачивание огарка путем добавления соляной и серной кислот, а также перекиси водорода. Цементацию теллура из раствора осуществляют путем добавления медного порошка. На второй стадии осажденный теллур в виде теллурида меди (Cu_2Te) подвергают сульфатизирующему обжигу и последующему кислотному выщелачиванию с использованием серной кислоты. В результате медь концентрируется в растворе от выщелачивания в виде сульфата $CuSO_4$, а теллур — в кеке в форме оксида TeO_2. На заключительной стадии теллур восстанавливают до металлического традиционными методами: щелочным выщелачиванием с добавлением NaOH и электролизом. Чистота готового металла составляет 99,99 %.

Значительное количество исследований выполнено с целью совершенствования процессов выщелачивания и получения элементного теллура. Авторы [10] изучали процесс извлечения теллура из медеэлектролитных шламов производства «Sarcheshmeh Copper Complex» (Иран). Было рассмотрено выщелачивание теллура и других примесей серной кислотой при атмосферных условиях и в автоклаве в присутствии различных окислителей, таких как кислород и перекись водорода. Для селективного растворения теллура и меди автоклавное выщелачивание при давлении 800 кПа и температуре 120 °С было признано наилучшим методом. Далее теллур из раствора осаждали в форме Cu_2Te при t = 80 °С с использованием как медных ионов, так и металлической меди. Образовавшийся осадок теллурида меди в конечном итоге подвергали щелочному выщелачиванию и гальванопокрытию из раствора на катоде из нержавеющей стали. Разработанный процесс направлен на использование как отходов основного производства, так и материалов, про-

изводимых на заводе, таких как медная стружка и раствор электролита.

Для повышения эффективности и сокращения времени выщелачивания коллективом авторов [11] предложено использование микроволновой активации.

В работе [12] описан метод извлечения Te и Cu из промпродукта, содержащего теллур в форме Cu_2Te. Процесс состоит из 2 гидрометаллургических стадий. Для разделения Cu и Te на первой стадии проводят двухстадийное атмосферно-щелочное выщелачивание с добавлением H_2O_2 и NaOH. Степень извлечения теллура на данном этапе составила около 91 %. Также авторы опробовали механохимическое выщелачивание, благодаря которому эффективность извлечения теллура была повышена примерно до 93 %. На второй стадии полученный Te-содержащий раствор направляют на осаждение теллура в виде его оксида с использованием серной кислоты. После второй стадии сквозное извлечение теллура составило почти 90 %.

В связи с тем, что давление диссоциации жидкого теллурида меди, рассчитанное нами на основании [13, 14], весьма мало (0,7 кПа при t = = 1780 °C), получение элементного теллура разложением Cu_2Te в реальных условиях вакуум-термическим способом не представляется возможным.

Несмотря на весьма значительное количество исследований и разработок, касающихся процесса извлечения теллура из промпродуктов, в частности из технического теллурида меди, имеющиеся решения далеки от совершенства. В основном известные приемы представляют собой перевод теллура в 4-валентное состояние (иногда 6-валентное) разложением серной кислотой или спеканием с содой с последующей гидрометаллургической переработкой. Недостатками таких методов являются многостадийность, трудоемкость и длительность процесса. Кроме того, для организации процессов гидрометаллургической переработки требуются достаточно большие площади для размещения необходимого оборудования, а также они довольно трудно сочетаются с пирометаллургическими схемами дальнейшей очистки технического теллура до сверхчистого.

Предпочтительным способом, хорошо сочетаемым со схемами получения сверхчистого элемента, является пирометаллургический обжиг, но ввиду высоких температур, при которых проводится процесс, он не нашел как применения на практике, так и развития исследований в данной области. Один из эффективных и экологически безопасных способов — проведение процесса при пониженном давлении, что способствует снижению температуры обжига и улучшению условий труда персонала вследствие того, что он проводится в герметичной и компактной аппаратуре.

При обзоре существующих методов получения элементного теллура не было обнаружено дистилляционных и окислительно-дистилляционных технологий извлечения Te из теллурида меди при низком давлении. В этой связи нами выполнено исследование, направленное на извлечение теллура пирометаллургическим способом из его соединения с медью в форме диоксида, переработка которого с получением элементного теллура не составляет технологических и технических затруднений.

Характеристика сырья

В качестве объекта исследования использован технический теллурид меди — промпродукт производства меди ТОО «Корпорация Казахмыс», представляющий собой сыпучий материал различной крупности темно-серого цвета с зелеными включениями (рис. 1).

Влажность материала в состоянии поставки достигала 27 %. По данным химического анализа, выполненного рентгенофлуоресцентным методом на волнодисперсионном спектрометре Axios («PANAnalytical», Великобритания), в одной из проб сухого теллурида меди установлено наличие, мас.%: Cu — 47,19, Te — 31,22, Se — 0,05, O — 18,88, S — 2,09, прочие — 0,57.

Дифрактометрическими исследованиями с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance («Bruker», Германия) было определено, что материал находится в основном в аморфном состоянии. Из кристаллических фаз выявлены теллуриды меди: Cu_7Te_4 — 36,5 %, Cu_5Te_3 — 28,5%, Cu_2Te — 12,9 %, а также гидросульфаты меди: страндбергит $Cu_{2,5}SO_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$ — 16,2 % и антлерит $Cu_3(SO_4)(OH)_4$ — 6,0 %, которые придают материалу зеленоватую окраску. Указанные гидросульфатные фазы являются естественными продуктами коррозии меди под воздействием окружающей среды (патина) в условиях сильной влажности и большого содержания серы [15]. Ранее [16] нами было установлено, что гидросульфатные формы меди присутствуют на поверхности теллурида ме-

Элементный состав отдельных участков поверхности Te-содержащего промпродукта

Elemental composition of individual surface sections of Te-containing middlings

Элемент	Содержание элементов в точках ЭДС-анализа (см. рис. 2), мас.%				
	1	*2*	*3*	*4*	*5*
O	41,91	42,24	40,72	50,94	46,08
S	4,02	4,35	16,58	16,04	3,86
Cl	1,26	1,01	0,89	0,04	2,99
Cu	23,13	24,68	37,76	30,26	22,48
Se	0,75	0,61	–	–	0,48
Te	28,93	27,10	4,06	2,71	23,10

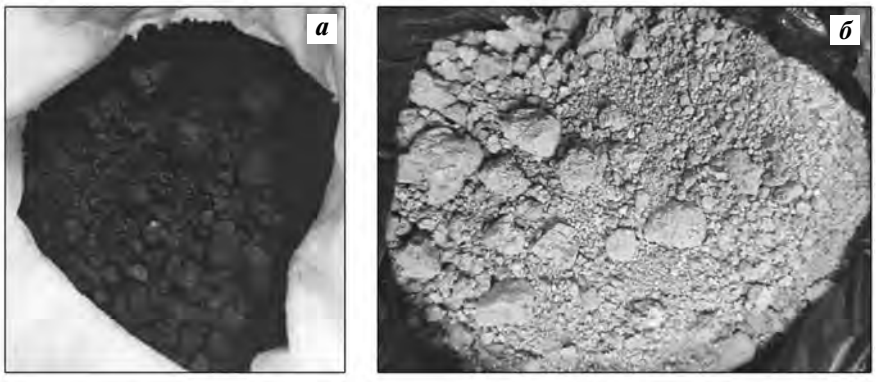


Рис. 1. Промышленный Te-содержащий промпродукт ТОО «Корпорация Казахмыс» (Казахстан) в состоянии поставки (***а***) и после хранения в течение 2 лет (***б***)

Fig. 1. Commercial Te-containing middlings of Kazakhmys Corporation LLP (Kazakhstan) in the delivery condition (***а***) and after storage for 2 years (***б***)

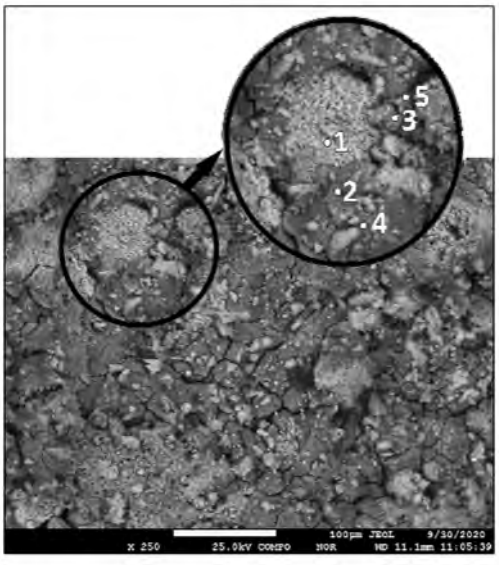


Рис. 2. Поверхность промышленного теллурида меди

Fig. 2. Surface of commercial copper telluride

ди в виде чешуек, покрывающих зерна промпродукта (рис. 2). Состав материала в точках зондирования приведен в таблице.

Экспериментальная часть

В основу исследования по окислительно-дистилляционному обжигу теллурида меди положена значительная величина давления насыщенного пара диоксида теллура, соответствующая зависимости [17]

$$\ln p_{TeO_2} = 32{,}37 - 29404T^{-1}\ [\text{Па}]$$

(где T — температура, K), что дает возможность для дистилляции соединения в случае его образования. Температура кипения TeO_2 при атмосферном давлении (101,3 кПа) составляет 1411 K (1138 °C). Понижение давления до 0,67 кПа повлечет за собой падение температуры кипения до 1137 K

(864 °C). Величина давления пара TeO_2 при температуре плавления 1006 K (733 °C) равна 23 Па. При вероятном образовании теллурового ангидрида (TeO_3) последний выше 400 °C будет диссоциировать на промежуточный оксид Te_2O_5, а затем — до TeO_2 [17]. То есть варьированием температуры и величины технологического давления возможен перевод оксидов теллура в паровую фазу с последующей конденсацией в жидком или кристаллическом виде.

Оборудование и методика проведения окислительно-дистилляционного обжига

Для проведения исследований использована лабораторная установка, состоящая из горизонтальной трубчатой электропечи RT 50/250/13 («Nabertherm», Германия), в которой размещен реактор, представляющий собой кварцевую трубу, имеющую с торцов каналы: с одной стороны для подвода воздуха, с другой — для эвакуации газовой фазы. Для создания разрежения в системе использовали вакуумный насос 2НВР-5ДМ УХЛ4. Давление в реакторе контролировали с помощью барометра-анероида и монометра Мак-Леода, а расход окислителя — ротаметром РС-3А.

В реактор устанавливали (вдоль) разъемный алундовый конденсатор, в котором, в свою очередь, размещали емкость с навеской теллурида заданной массы. Затем реактор помещали в нагретую до необходимой температуры печь таким образом, чтобы навеска теллурида меди находилась в изотермической зоне. Подключали вакуумную систему и систему подачи окислителя (воздуха). За начало эксперимента считали момент достижения заданных величин давления и скорости потока. Скорость потока относили к площади сечения реактора. Охлаждение навески проводили на воздухе. Продукты обжига взвешивали и анализировали.

Оборудование и методика определения механизма потери массы при нагревании промышленного теллурида меди в неизотермических условиях в различных средах

Схема установки для определения потери массы теллурида меди приведена на рис. 3 [18]. Она представляет собой реторту из двух частей: нижней — из легированной стали, размещенной в электропечи RT 50/250/13, и верхней — из термостойкого

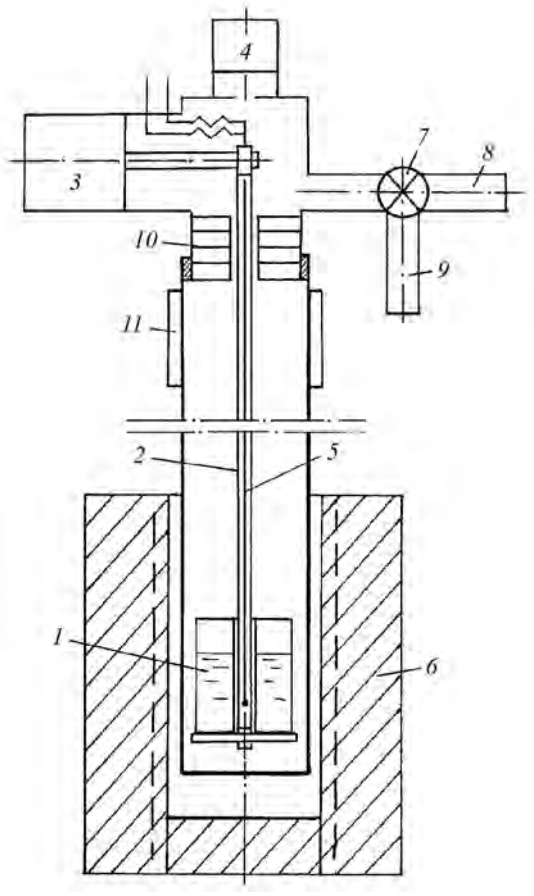


Рис. 3. Схема установки для непрерывной термогравиметрии

1 – тигель, ***2*** – подвеска, ***3*** – система измерения массы, ***4*** – система измерения давления, ***5*** – термопара, ***6*** – электропечь, ***7*** – кран-натекатель, ***8*** – канал эвакуации газов, ***9*** – канал подвода инертного газа, ***10*** – экран, ***11*** – кессон

Fig. 3. Diagram of continuous thermogravimetric analysis unit

1 – crucible, ***2*** – hanger, ***3*** – mass measurement system, ***4*** – pressure measurement system, ***5*** – thermocouple, ***6*** – electric furnace, ***7*** – leak valve, ***8*** – gas evacuation channel, ***9*** – inert gas supply channel, ***10*** – screen, ***11*** – caisson

стекла. Внутри реторты из стали на полой подвеске установлен тигель с навеской теллурида меди. Внутри подвески на уровне навески в тигле размещен спай Pt/Pt—Rh-термопары.

Подвеска опирается на весы системы измерения убыли массы, размещенные в верхней части реторты. Обе ее части сочленены при помощи резинового уплотнения, расположенного вне зоны высоких температур, и разделены экранами для снижения теплового потока из зоны высоких температур. В верхней части реторты находятся система измерения давления, каналы для эвакуации газов и заполнения аргоном и выходы концов

термопары. Системы измерения массы, давления и температуры имеют выход сигналов на многоточечный потенциометр с фиксацией результатов на диаграммной ленте.

Навеску сплава (до 2 г) помещали в кварцевый тигель, который затем устанавливали на подвеске при разъединенной реторте вне зоны нагрева. Затем нижнюю часть реторты сочленяли с верхней. При проведении исследований в инертной атмосфере из реторты эвакуировали газы вакуумным насосом и заполняли аргоном, после чего нижнюю часть реторты помещали в изотермическую зону электропечи и включали нагрев. В ходе нагрева печи синхронно фиксировали убыль массы навески материала и изменение ее температуры, а также давление в системе, для поддержания которого постоянным использовали кран-натекатель. По завершении процесса реторту изымали из печи. По кривой изменения массы во времени определяли степень потери массы материала через некоторые промежутки времени.

Результаты и их обсуждение

Предварительными исследованиями при нагреве с постоянной скоростью (v = 6 и 8 град/мин) в атмосфере аргона и воздуха и непрерывном взвешивании навески теллурида меди (рис. 4) был установлен различный механизм потери массы (Δm).

При нагреве в инертной атмосфере на зависимости $\Delta m(t)$ отмечено 2 периода постоянства потери массы: в интервалах t = 245÷440 °С и 470÷÷880 °С. Судя по всему, до температуры 245 °С идет удаление не связанной в соединения влаги. При t = 245÷440 °С удаления влаги не происходит, но отсутствует и процесс разложения гидросульфатов. При t = 440÷470 °С протекает процесс разложения гидросульфатов и преобразования теллуритных фаз под действием присутствующих окислителей (остаточной серной кислоты) по схеме

$$CuTeO_3 \rightarrow CuTe_2O_5 \rightarrow Cu_3TeO_6.$$

Это хорошо согласуется с результатами авторов [19—21], исследовавших процесс фазообразования термическим, термогравиметрическим и рентгенографическим методами анализа. В интервале t = 470÷880 °С обезвоженные соединения не претерпевают изменений. При t > 880 °С потеря массы обусловлена диссоциацией Cu_3TeO_6 на оксид меди и диоксид теллура.

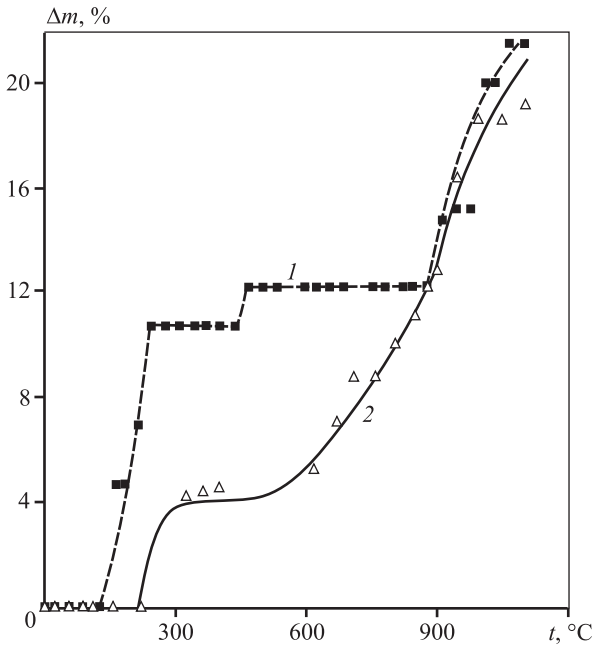


Рис. 4. Зависимость потери массы теллурида меди от температуры

1 – в аргоне, v = 6 град/мин; ***2*** – в воздухе, v = 8 град/мин

Fig. 4. Dependence of copper telluride mass loss on temperature

1 – in argon, v = 6 deg/min; ***2*** – in air, v = 8 deg/min

При нагреве в воздухе также отмечен участок (t = 245÷440 °С) с некоторым относительным постоянством значений Δm из-за одновременного удаления кристаллизационной влаги и поглощения кислорода теллуридами меди, однако далее кривая $\Delta m(t)$ возрастает немонотонно, по-видимому вследствие разложения дегидратированных сульфатов, теллуритов и теллуратов с образованием летучих оксидов халькогенов.

Суммарная потеря массы навески составляет примерно одну и ту же величину 21,0—21,5 %, что соответствует практически полной дистилляции оксидов теллура. Более высокая степень потери массы навеской теллурида меди в инертной атмосфере до температуры 880 °С не поддается объяснению.

Степень извлечения оксидов теллура из теллурида меди при дистилляционном окислительном обжиге зависит от многих технологических параметров: температуры, давления, расхода окислителя, суммарной интенсивности процесса перевода образующегося по многим суммарным реакциям TeO_2 в паровую фазу, примесей в исходном сырье и т.д.

Технологические эксперименты выполнены при температуре 500—1100 °С и давлении в реакторе 80,0—0,67 кПа. Понижение давления в указанных пределах обусловлено тем, что среднее атмосферное давление в условиях г. Алматы равно 92 кПа и разрежение в 12 кПа необходимо для организации потока окислителя (кислорода воздуха) в реакционном пространстве. Нижняя граница интервала давления выбрана в предположении возможности сублимации диоксида теллура при разложении образующегося теллурата меди.

Кроме того, ранее было установлено [22] наличие максимума интенсивности процесса окисления халькогенидов при p = 27÷40 кПа, что обусловлено, с одной стороны, еще достаточным количеством окислителя в паровой фазе, с другой — лучшими условиями отвода газообразных продуктов из зоны реакции. Это позволяет ожидать аналогичного эффекта в исследуемом процессе.

Расход воздуха выбран постоянным и максимальным, равным $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ м^3/(м^2·с), исходя из мощности откачной вакуумной системы, обеспечивающей давление в реакторе 0,67 кПа.

Результаты экспериментов по извлечению теллура из теллурида меди в различных условиях на основании остаточного содержания халькогена в огарке приведены на рис. 5. Процесс окисления пробы теллурида во всех случаях составлял 1 ч. Увеличение экспозиции до 3 ч незначительно повышало степень извлечения теллура (α_{Te}).

Установлено, что понижение давления при одинаковой температуре влечет за собой повышение степени извлечения теллура в конденсат, что ожидаемо обусловлено давлением диссоциации образующегося теллурата меди. Однако приемлемая с технологической точки зрения величина α_{Te} = 93,0÷98,0 % при всех давлениях (в течение 1 ч) достигается при температуре 1100 °С.

Необходимо отметить наличие брызг расплавленного при высокой температуре огарка при совмещенных процессах диссоциации Cu_3TeO_6 и интенсивном испарении TeO_2 из-за близости температур кипения соединения (1137 °С) и проведения эксперимента (1100 °С). Это следует учитывать при конструктивном оформлении технологического процесса.

Рентгенофазовый анализ огарков, полученных при t = 1000 °С, позволил проследить изменение количества фаз и их соотношение в зависимости от технологического давления (рис. 6). Отмечено снижение содержания оксидов меди в интервале

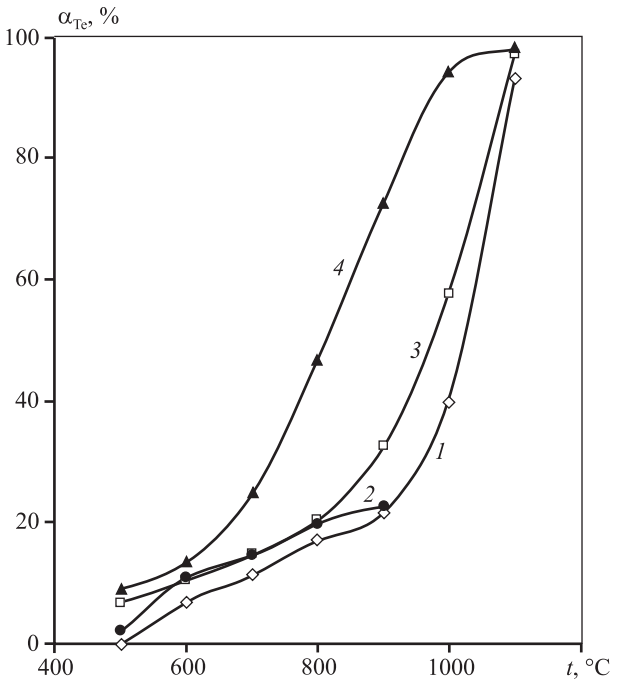


Рис. 5. Зависимость степени извлечения теллура в конденсат от температуры, давления и времени процесса
p = 80 кПа (***1***, ***2***), 40 (***3***) и 0,67 (***4***)
τ = 1 ч (***1***, ***3***, ***4***) и 3 ч (***2***)

Fig. 5. Dependence of tellurium extraction degree into condensate on temperature, pressure and process time
p = 80 kPa (***1***, ***2***), 40 (***3***) and 0.67 (***4***)
τ = 1 h (***1***, ***3***, ***4***) and 3 h (***2***)

p = 80÷40 кПа и рост содержания Cu_3TeO_6. При последующем увеличении разрежения происходят заметное уменьшение количества куприта из-за нехватки окислителя и резкий рост содержания Cu_2O. Последнее является суммирующим вкладом количества Cu_2O от разложения теллурата меди, так как его прирост при p = 20÷40 кПа замедляется, а ниже 13,3 кПа резко падает вследствие испарения образующегося оксида теллура. Соотношение CuO/Cu_2O в огарке резко уменьшается при p < 40 кПа, что свидетельствует о преобладающей сумме реакций образования и разложения Cu_3TeO_6. Дифрактометрическими исследованиями огарка, полученного при t = = 1100 °С, определено, что он представлен практически монофазой оксида меди (I) с малым содержанием куприта.

Конденсат представляет собой кристаллический порошок белого цвета (рис. 7), хорошо отделяющийся от поверхности конденсатора. Дифрактометрическим анализом установлено наличие в

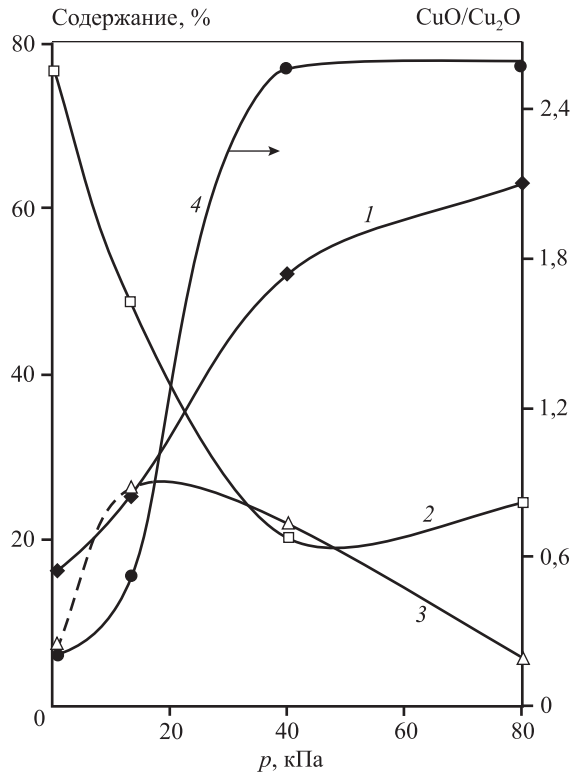


Рис. 6. Зависимость количества соединений в огарке после окисления при $t = 1000$ °C

1 – CuO, ***2*** – Cu_2O, ***3*** – Cu_3TeO_6, ***4*** – соотношение CuO/Cu_2O

Fig. 6. Dependence of the quantity of connections in cinder after oxidation at $t = 1000$ °C

1 – CuO, ***2*** – Cu_2O, ***3*** – Cu_3TeO_6, ***4*** – CuO/Cu_2O ratio

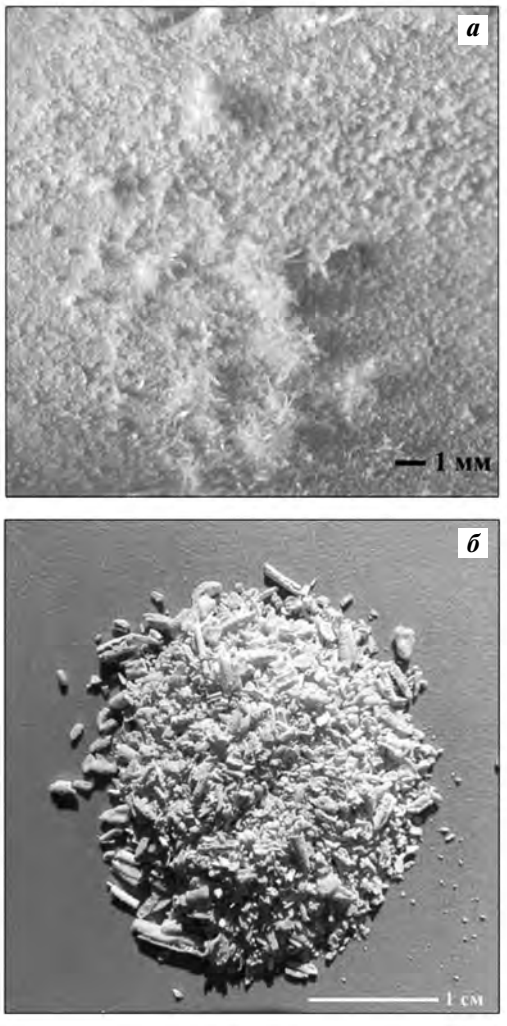


Рис. 7. Конденсат от обжига теллурида меди на поверхности конденсатора (***а***) и в свободном состоянии (***б***)

Fig. 7. Condensate from copper telluride roasting on condenser surface (***а***) and in free state (***б***)

нем фаз TeO_2 (PDF 00-042-1365) в количестве 67,7 % и $Te_2O_3(SO_4)$ (PDF 01-070-0135) — 32,3 %. Наличие последнего может быть объяснено нарушением технологического процесса отмывки технического теллурида меди от раствора серной кислоты в гидрометаллургической схеме производства.

Полученный конденсат является исходным промпродуктом для выделения элементного теллура по известным технологиям. При этом все примеси исходного технического теллурида меди, включая драгоценные металлы, будут сконцентрированы в огарке и возвращены в основную схему переработки Cu-содержащего сырья.

Малая адгезия кристаллического конденсата к поверхности при конструктивном оформлении процесса окислительного дистилляционного обжига делает возможным получение самоосыпающегося продукта в конденсаторе циклонного типа, как это реализуются при переработке штейнов различных производств [23].

Заключение

В результате физико-химических исследований и технологических экспериментов установлена принципиальная возможность переработки технического теллурида меди окислительно-дистилляционным обжигом с извлечением теллура в конденсат в оксидной форме при температуре более 1000 °C и давлении 80—0,67 кПа. В качестве окислителя использован кислород воздуха. Конденсат представляет собой сыпучую смесь кристаллических диоксида теллура (67,7 %) и оксисульфата теллура (32,3 %) и является промпродуктом для получения элементного теллура. Примесные элементы, включая драгоценные ме-

таллы, концентрируются в Cu-содержащем огарке, который может быть возвращен в основную схему производства меди.

Выбор величины технологического давления при обжиге должен быть экономически целесообразным, исходя из оформления откачных систем для эвакуации и очистки газов и примерного равенства степени извлечения теллура при давлениях от 0,67 до 80 кПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP08052016).

Acknowledgments. *The research was funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant AP08052016).*

Литература/References

1. *Efimov A.A., Leonov A.S., Kozhanov A.L., Kuzmina I.S.* Processing of copper electrolyte slimes with a carbonaceous reductant. *Tsvetnye metally*. 2018. No. 6. P. 52—58. DOI: 10.17580/tsm.2018.06.07.
2. *Mastyugin S.A., Naboichenko S.S.* Processing of copper-electrolyte slimes: Evolution of technology. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2012. Vol. 53. No. 5. P. 367—374. DOI: 10.3103/S1067821212050070.
3. *Xing W.D., Lee M.S.* Leaching of gold and silver from anode slime with a mixture of hydrochloric acid and oxidizing agents. *Geosystem Eng*. 2017. Vol. 20. No. 4. P. 216—223.
4. *Xiao L., Wang Y.L., Yu Y., Fu G.Y., Han P.W., Sun Z.H.I., Ye S.F.* An environmentally friendly process to selectively recover silver from copper anode slime. *J. Cleaner Product.* 2018. Vol. 187. P. 708—716. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.203.
5. *Ding Y., Zhang Sh., Liu B., Li B.* Integrated process for recycling copper anode slime from electronic waste smelting. *J. Cleaner Product*. 2017. Vol. 165. P. 48—56. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.094.
6. *Liu G., Wu Yu., Tang A., Pan D., Li B.* Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review. *Hydrometallurgy*. 2020. Vol. 197. Art. 105460. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105460.
7. *Mahmoudi A., Shakibania S., Mokmeli M., Rashchi F.* Tellurium, from copper anode slime to high purity product: A review paper. *Metal. Mater. Trans. B*. 2020. Vol. 51. P. 2555—2575. DOI: 10.1007/s11663-020-01974-x.
8. *Мастюгин С.А., Волкова Н.А., Набойченко С.С., Ласточкина М.А.* Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Под общ. ред. С.С. Набойченко. Екатеринбург: УрФУ, 2013.

   Mastyugin S.A., Volkova N.A., Naboichenko S.S., Lastochkina M.A. Slimes from electrolytic refining of copper and nickel (Ed. Naboichenko S.S.). Ekaterinburg: UrFU, 2013 (In Russ.).
9. *Liu W., Jia R., Sun B., Zhang D., Chen L., Yang T., Lu S.* A novel process for extracting tellurium from the calcine of copper anode slime via continuous enrichment. *J. Cleaner Product.* 2020. Vol. 264. Art. 121637. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.121637.
10. *Mahmoudi A., Shakibania S., Mokmeli M., Rashchi F.* Selective separation and recovery of tellurium from copper anode slime using acidic leaching and precipitation with cuprous ion. *J. Sustainable Metal*. 2021. Vol. 7. Iss. 4. P. 1886—1898. DOI: 10.1007/s40831-021-00462-z.
11. *Ma Z., Yang H., Huang S., Lu Y., Xiong L.* Ultra fact microwave-assisted leaching for the recovery of copper and tellurium from coper anode slime. *Int. J. Miner., Metal. Mater.* 2015. Vol. 22. No. 6. P. 582—588. DOI: 10.1007/s12613-015-1110-2.
12. *Xu L., Xiong Y., Zhang G., Zhang F., Yang Y., Hua Z., Tian Y., You J., Zhao Z.* An environmental-friendly process for recovery of tellurium and copper from copper telluride. *J. Cleaner Product.* 2020. Vol. 272. Art. 122723. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122723.
13. *Вайсбурд С.Е.* Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия, 1996.

    Vajsburd S.E. Physicochemical properties and structural features of sulfide melts. Moscow: Metallurgiya, 1996 (In Russ.).
14. *Дутчак Я.И., Коренчук Н.М., Коренчук С.В.* Исследование давления пара и термодинамический анализ сплавов системы Cu_2S—Cu_2Te. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1975. Т. 11. No. 2. С. 201—203.

    Dutchak Ja.I., Korenchuk N.M., Korenchuk S.V. Study of vapor pressure and thermodynamic analysis of alloys of the Cu_2S—Cu_2Te system. *Izv. AN SSSR. Neorg. materialy.* 1975. Vol. 11. No. 2. P. 201—203 (In Russ.).
15. *Krätschmer A., Odnevall Wallinder I., Leygraf C.* The evolution of outdoor cooper patina. *Corros. Sci*. 2002. Vol. 44. No. 3. P. 425—450. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00081-6.
16. *Ниценко А.В., Бурабаева Н.М., Тулеутай Ф.Х., Сейсембаев Р.С., Линник К.А., Азлан М.Н.* Изучение физико-химических свойств теллурсодержащего промпродукта. *Комплексное использование минерального сырья*. 2020. No. 4. С. 49—56. DOI: 10.31643/2020/6445.36.

    Nitsenko A.V., Burabaeva N.M., Tuleytay F.Kh., Seisembaev R.S., Linnik X.A., Azlan M.N. Study of physical and chemical properties of tellurium-containing middlings.

Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. 2020. No. 4. P. 49—56 (In Russ.).

17. *Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Федоров П.И., Кисляков И.П.* Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III. Под ред. Большакова К.А. Изд. 2-е, перераб. М.: Высш. школа, 1976.
Kindjakov P.S., Korshunov B.G., Fedorov P.I., Kisljakov I.P. Chemistry and technology of rare and trace elements. Pt. III. (Ed. Bol'shakov K.A.). Moscow: Vysshaya shkola, 1976 (In Russ.).
18. *Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh*. The liquid-vapor phase transition in a copper—calcium system. *Russ. J. Physical Chemistry A*. 2020. Vol. 94. No. 8. P. 1526—1531. DOI: 10.1134/S0036024420070304.
19. *Куклева Т.В., Фёдорова Т.Б., Вишняков А.В., Ковтуненко П.В.* Особенности низкотемпературного окисления теллурида меди (I). *Неорган. матер.* 1988. Т. 24. No. 9. С. 1469—1471.
Kukleva T.V., Fjodorova T.B., Vishnjakov A.V., Kovtunenko P.V. Features of low-temperature oxidation of copper (I) telluride. *Neorganicheskie materialy*. 1988. Vol. 24. No. 9. P. 1469—1471 (In Russ.).
20. *Zhu X., Wang Zh., Su X., Vilarinho P.M*. New Cu_3TeO_6 ceramics: phase formation and dielectric properties. *ACS Appl. Mater. Interfac*. 2014. No. 6. P. 11326—11332. DOI: 10.1021/am501742z.
21. *Dimitriev Y., Gatev E., Ivanova Y.* High-temperature *X*-ray study of the oxidation of $CuTeO_3$. *J. Mater. Sci. Lett*. 1989. No. 8. P. 230—231. DOI: 10.1007/BF00730736.
22. *Володин В.Н., Исакова Р.А., Нестеров В.Н.* О скорости окисления киновари паром воды при пониженном давлении. *Известия АН КазССР. Сер. Химическая*. 1977. No. 5. С. 68—72.
Volodin V.N., Isakova R.A., Nesterov V.N. On the rate of oxidation of cinnabar by water vapor at reduced pressure. *Izv. AN KazSSR. Ser. Khimicheskaya*. 1977. No. 5. P. 68—72 (In Russ.).
23. *Володин В.Н., Исакова Р.А.* Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. Караганда: Tengri Ltd., 2015.
Volodin V.N., Isakova R.A. Distillation processes for the separation of sulfide and metal melts: theory and technology. Karaganda: Tengri Ltd., 2015 (In Russ.).

УДК: 621.74.011 : 669.046.52 DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-4-55-66

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК Ti, Sr и B НА ЖИДКОТЕКУЧЕСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА А356.2 (АК7пч)

© 2022 г. **В.Е. Баженов, И.И. Баранов, А.Ю. Титов, А.В. Санников, Д.Ю. Ожерелков, А.А. Лыскович, А.В. Колтыгин, В.Д. Белов**

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

Статья поступила в редакцию 02.02.2022 г., доработана 24.04.2022 г., подписана в печать 10.05.2022 г.

Аннотация: В настоящее время сплавы алюминия с кремнием являются одними из наиболее распространенных конструкционных материалов. Для улучшения механических свойств алюминиевых сплавов в основном применяется модифицирование Sr, Ti и B. Однако на предприятиях при использовании возврата собственного производства и вторичных сплавов модифицирующие элементы накапливаются в сплаве в виде интерметаллидных частиц, что может приводить к снижению технологических свойств. Это связано с тем, что используемые модификаторы обладают краткосрочным действием и при переплаве не активируется, а следовательно, приходится их добавлять без учета уже содержащихся частиц интерметаллидных фаз. В данной работе исследовалось влияние добавок Sr, Ti и B на жидкотекучесть алюминиевого сплава А356.2, определенную методом вакуумного всасывания. Показано, что при использовании промышленных лигатур AlSr10 и AlTi5B1 (до 0,3 мас.% Sr и 0,5 мас. % Ti соответственно) снижения жидкотекучести не происходит. Однако при введении такого же количества Ti с помощью лигатуры AlTi4 собственного производства она заметно падает. С помощью сканирующей электронной микроскопии и микроанализа исследованы микроструктуры и фазовый состав лигатур и сплава А356.2 после добавления этих лигатур. Также проведена оценка влияния модифицирующих добавок на фазовый состав сплава и температуры фазовых превращений с помощью программы Thermo-Calc. Установлено, что влияние модифицирования на жидкотекучесть сплава А356.2 связано с формой и размером кристаллов фаз, содержащих модифицирующие элементы, в структуре используемой лигатуры. В случае наличия крупных кристаллов таких фаз возможно неполное их растворение и, как следствие, препятствование свободному течению расплава.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, жидкотекучесть, А356.2, измельчение зерна, модифицирование эвтектики, вакуумное всасывание, интерметаллические включения.

Баженов В.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ), НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Баранов И.И. – учеб. мастер кафедры ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: baranov.wania@yandex.ru.

Титов А.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

Санников А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: sannikov@ic-ltm.ru.

Ожерелков Д.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории «Катализ и переработка углеводородов», НИТУ «МИСиС». E-mail: d.ozherelkov@gmail.com.

Лыскович А.А. – исследователь-лаборант кафедры ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: nastya719ls999@gmail.com.

Колтыгин А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: misistlp@mail.ru.

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

Для цитирования: *Баженов В.Е., Баранов И.И., Титов А.Ю., Санников А.В., Ожерелков Д.Ю., Лыскович А.А., Колтыгин А.В., Белов В.Д.* Изучение влияния добавок Ti, Sr и B на жидкотекучесть алюминиевого сплава А356.2 (АК7пч). *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 55–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-4-55-66.

Influence of Ti, Sr and B additions on the fluidity of A356.2 aluminium alloy

V.E. Bazhenov, I.I. Baranov, A.Yu. Titov, A.V. Sannikov, D.Yu. Ozherelkov, A.A. Lyskovich, A.V. Koltygin, V.D. Belov

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

Received 02.02.2022, revised 24.04.2022, accepted for publication 10.05.2022

Abstract: Nowadays, aluminum alloys with silicon are the most widespread construction materials. To increase the mechanical properties of aluminum alloys, modifying by Sr, Ti, and B are used. However, in the foundries, when using scrap and secondary aluminum alloys, the

modifying elements are accumulated in alloys in the form of intermetallic particles that decrease castability. This is because of the modifiers have a short time effect and are not activated when remelting. Hence it is necessary to add the modifiers without reference to intermetallic particles that are exactly presented in the melt. This work investigated the effect of Sr, Ti, and B additions on A356.2 aluminum alloy fluidity obtained by vacuum fluidity test. It was shown that when AlSr10 and AlTi5B1 commercial master alloys are used (up to 0.3 wt.% Sr and 0.5 wt.%Ti), no fluidity decrease is observed. However, adding the same quantity of Ti with the homemade AlTi4 master alloy leads to a considerable fluidity decrease. With the help of scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), the microstructure and phase composition of master alloys and A356.2 alloy after the addition of mentioned master alloys were investigated. Additionally, Thermo-Calc software evaluated the influence of modifier additions on alloy phase composition and phase transition temperatures. It was established that the influence of the modifier additions on the fluidity of the A356.2 alloy is connected with the shape and size of crystals that contained modifier elements in the structure of the master alloy. When the coarse crystals of that phases are present, these crystals' incomplete dissolution is possible, inhibiting the free melt flow.

Keywords: aluminum alloys, fluidity, A356.2, grain refinement, eutectic modification, vacuum fluidity test, intermetallic inclusions.

Bazhenov V.E. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Baranov I.I. – Lab. assistant, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: baranov.wania@yandex.ru.

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

Sannikov A.V. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: sannikov@ic-ltm.ru.

Ozherelkov D.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Catalysis Lab., NUST «MISIS». E-mail: d.ozherelkov@gmail.com.

Lyskovich A.A. – Lab. assistant, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: nastya719ls999@gmail.com

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

Belov V.D. – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: vdbelov@mail.ru.

For citation: *Bazhenov V.E., Baranov I.I., Titov A.Yu., Sannikov A.V., Ozherelkov D.Yu., Lyskovich A.A., Koltygin A.V., Belov V.D.* Influence of Ti, Sr and B additions on the fluidity of A356.2 aluminium alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 4. P. 55–66 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-4-55-66.

Ведение

Сплавы алюминия и кремния являются одними из наиболее распространенных конструкционных материалов благодаря своим высоким механическим свойствам, низкому удельному весу, высокой коррозионной стойкости и др. Для улучшения механических характеристик литейных алюминиевых сплавов наряду с термообработкой используется модифицирование малыми добавками Ti и B (для измельчения зерна) и Sr (для измельчения эвтектического кремния) [1]. Однако у этого метода есть свой недостаток, связанный с применением возврата собственного производства и вторичных сплавов. Титан и стронций способны накапливаться в сплаве, так как модификаторы обладают краткосрочным действием и при переплавке не активируются, что приводит к необходимости добавлять лигатуры, содержащие Ti и Sr, без учета уже содержащихся в расплаве частиц модифицирующих фаз.

Известно, что модифицирование Ti приводит к увеличению числа центров кристаллизации, а значит, повышает долю твердой фазы в точке когерентности, что, в свою очередь, вызывает рост жидкотекучести сплава [2, 3]. Однако добавки Ti, B и Sr также могут приводить и к снижению жидкотекучести алюминиевых сплавов из-за формирования твердых интерметаллидных частиц в расплаве, приводящих к повышению вязкости, а также увеличению интервала кристаллизации [4–7]. Снижение жидкотекучести становится причиной образования недоливов — дефектов в виде неполного формирования отливки вследствие незаполнения полости литейной формы металлом при заливке.

Одновременное добавление лигатуры, содержащей Ti и B, а также лигатуры со Sr может приводить к снижению их общей эффективности (огрублению зерна) предположительно из-за образования частиц SrB_6, не являющихся центрами кристаллизации для алюминиевого твердого раствора [8–11]. Но применение двух модификаторов все равно эффективно, так как механические свойства при их одновременном введении гораздо выше, чем при использовании только одного из них [12–14].

В качестве объекта исследования был выбран силумин марки A356.2, который по своему составу близок к сплаву АК7пч, но в отличие от него имеет более строгие ограничения по примесям. При изготовлении колесных дисков сплав A356.2 зачастую одновременно модифицируют Ti, B и Sr.

Оценить влияние различных добавок на жидкотекучесть сплава можно с помощью специальных технологических проб [15, 16], которые, однако, очень чувствительны к условиям проведения эксперимента [16]. Для улавливания небольших изменений жидкотекучести можно использовать более точный и воспроизводимый метод ее определения путем вакуумного всасывания [17—22].

Количество Ti, необходимого для модифицирования алюминиевых сплавов, как правило, составляет 0,05—0,25 %[1] [23—25]. Что же касается добавки Sr, то для достижения модифицирующего эффекта в одних работах рекомендуется достаточно высокое его количество (0,06—0,08 % Sr) [23], а в других — гораздо более низкое (0,015—0,02 % Sr) [24, 25]. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние многократного (в 3—4 раза) превышения содержания модификаторов (0,5 % Ti и 0,3 % Sr) с целью воспроизвести накопительный эффект и обеспечить формирование интерметаллидных частиц, образуемых модифицирующими добавками. Поскольку в сплаве А356.2 предельное содержание титана составляет 0,2 %, то для этого количества также была исследована жидкотекучесть.

Обычно в промышленной практике для введения в алюминиевые сплавы стронция используют лигатуру Al—10%Sr (далее — AlSr10), а для введения титана — Al—5%Ti—1%B (далее AlTi5B1), так как она более эффективна за счет наличия бора. В то же время ряд предприятий, производящих отливки из алюминиевых сплавов, по сей день используют двойные лигатуры Al—Ti, получаемые путем сплавления алюминия и титановой губки. В связи с этим эксперименты в данной работе проводились с лигатурой Al—4%Ti (далее — AlTi4).

Несмотря на то, что в целом влияние модифицирующих добавок на свойства силуминов хорошо изучено, большинство из этих исследований сосредоточены на механических характеристиках сплавов, оставляя литейные свойства без должного внимания. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение влияния модифицирующих добавок Ti, B и Sr на жидкотекучесть алюминиевого сплава А356.2.

[1] Здесь и далее содержания компонентов приводятся в мас.%, если не указано иное.

Материалы и методика исследования

Расчет политермических сечений диаграмм состояния проводили с использованием программы Thermo-Calc 2016a [26] и термодинамической базы TTAL5 (ThermoTech Al-based alloy database, Version 5.0).

В качестве шихты для приготовления сплава А356.2 использовали алюминий А99 (ГОСТ 11069-2019), кремний КР0 (ГОСТ 2169-69) и магний Мг90 (ГОСТ 804-93). Плавку сплава вели в индукционной печи РЭЛТЕК (Россия) в графитошамотном тигле. Масса плавки составила 5 кг. Полученный сплав разливали в стальные изложницы и охлаждали на воздухе. Состав исходного сплава А356.2, определенный с помощью оптического эмиссионного спектрометра Q4 Tasman («Bruker», США), представлен в табл. 1.

Для исследования жидкотекучести расплава была собрана установка, схема которой приведена на рис. 1. Слиток сплава А356.2 расплавлялся в графитошамотном тигле *1* в печи сопротивления *2*. После в расплав вводили Ti и Sr в количестве от

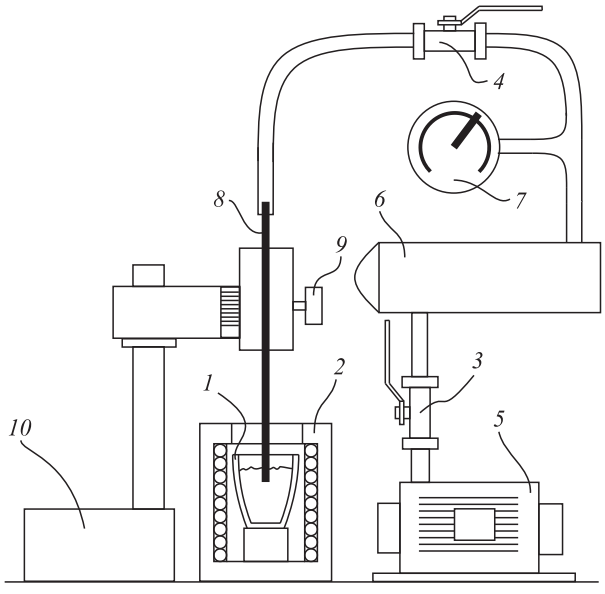


Рис. 1. Схема установки для определения жидкотекучести

1 – графитошамотный тигель; ***2*** – печь сопротивления; ***3***, ***4*** – вентили; ***5*** – вакуумный насос; ***6*** – ресивер; ***7*** – вакуумметр; ***8*** – кварцевая трубка; ***9*** – механизм перемещения; ***10*** – стойка-штатив

Fig. 1. The fluidity test installation scheme

1 – clay-graphite crucible; ***2*** – resistance furnace; ***3***, ***4*** – valve; ***5*** – vacuum pump; ***6*** – tank; ***7*** – vacuum meter; ***8*** – quartz tube; ***9*** – transfer mechanism; ***10*** – support stand

Таблица 1. **Состав исходного сплава А356.2, мас.%**

Table 1. The A356.2 base alloy composition, wt.%

Легирующие элементы			Примеси, не более					Лит. источник
Al	Si	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn	Ti	
Ост.	7,234	0,392	0,04	0,007	0,005	0,002	0,004	Наст. работа
Ост.	6,5–7,5	0,30–0,45	0,12	0,1	0,05	0,05	0,2	[27]

0,2 до 0,5 %. Для введения Sr использовали лигатуру AlSr10 («KBM Affilips», Нидерланды), Ti добавляли в виде лигатуры AlTi4 (собственного производства) и AlTi5B1 («KBM Affilips»). Приготовление лигатуры AlTi4 осуществляли в индукционной печи ИНТЕРСЭЛТ (Россия) в графитошамотном тигле из алюминия А99 и титана ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91). Масса плавки составляла 500 г. В случае совместного введения в сплав двух модификаторов сначала добавляли лигатуру с Ti, а потом — с Sr и после 20-минутной выдержки отливали цилиндрический образец диаметром 50 и высотой 50 мм в стальную изложницу для изучения микроструктуры. Во всех экспериментах лигатуры вводили в сплав при температуре 720±10 °С, которая поддерживалась постоянной и контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары.

После введения лигатуры через каждые 10 мин осуществлялось измерение жидкотекучести. Для каждого сплава проводилась серия из 8—9 измерений в течение 80—90 мин, после чего ее значение усреднялось. Анализ результатов измерений показал, что связь между временем, прошедшим после введения лигатуры, и жидкотекучестью отсутствует.

Для определения жидкотекучести создавалось разрежение 8 кПа в вакуумной системе, состоящей из вакуумного насоса, ресивера, вакуумметра, вентилей и системы резиновых трубок. В начальном положении вентиль *3* открыт, а вентиль *4* закрыт. Вакуумный насос *5* выкачивает воздух из ресивера *6*. Последний необходим для стабилизации разницы между атмосферным давлением и давлением в установке. Из-за того, что объем ресивера намного больше всасываемого объема расплава, обеспечивается практически одинаковая разница давлений на протяжении всего периода всасывания расплава. Контроль этой разницы осуществляется с помощью вакуумметра *7*. При достижении необходимого разрежения вентиль *3* перекрывался, и вакуумная система становилась изолированной.

Когда температура расплава достигала определенного значения, кварцевую трубку *8* (длиной 1000 мм, с внутренним диаметром 4 мм и толщиной стенки 1 мм) погружали в расплав на глубину 20 мм с помощью механизма перемещения 9 на стойке-штативе *10*. Далее открывали вентиль *4*, после чего происходило всасывание расплава в кварцевую трубку. За меру жидкотекучести принималась длина полученного образца после его затвердевания.

Структуру сплавов и содержание элементов в фазах исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega SBH3 («Tescan», Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford. Размеры фазовых составляющих определяли в программе анализа изображений ImageJ 1.52a («National Institutes of Health», США) с использованием таких параметров, как диаметр Ферета (F) и сферичность (C). Диаметр Ферета представляет собой максимальное расстояние между двумя касательными к контуру измеряемого объекта [28]. Он используется в том случае, когда измеряемые объекты (в данном случае — фазы в микроструктуре сплава) имеют неправильную форму. Сферичность позволяет оценить, насколько близки фазовые составляющие по своей форме к окружности, и вычисляется по уравнению [28]

$$C = 4\pi S/P^2,$$

где S и P — площадь и периметр объекта.

Чем ближе измеряемый объект к окружности, тем ближе значение сферичности к единице.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены рассчитанные в программе Thermo-Calc политермические сечения, показывающие влияние добавок Ti, Sr и B на ход кристаллизации и фазовый состав алюминиевого

сплава А356.2. Его кристаллизация (рис. 2, *а*) начинается с выпадения кристаллов твердого раствора на основе алюминия (Al), далее кристаллизуется двойная эвтектика (Al) + (Si), и завершается процесс образованием тройной эвтектики (Al) + (Si) + + β(AlFeSi). Добавление титана в количестве до 0,3 % не влияет на фазовый состав сплава и лишь повышает температуру ликвидуса на 4 °С. Дальнейшее увеличение содержания титана приводит к формированию первичных кристаллов фазы Al_3Ti. При этом с ростом количества титана происходит значительное расширение интервала кристаллизации. Так, для сплава А356.2 интервал кристаллизации составляет 50 °С, а при добавлении 0,5 % Ti он увеличивается до 99 °С.

На рис. 2, *б* показано, как влияет содержание Sr на фазовые превращения и фазовый состав сплава А356.2. Можно видеть, что при содержании Sr до 0,044 % первично кристаллизуется (Al), а фаза Al_2Si_2Sr образуется ниже температуры ликвидуса

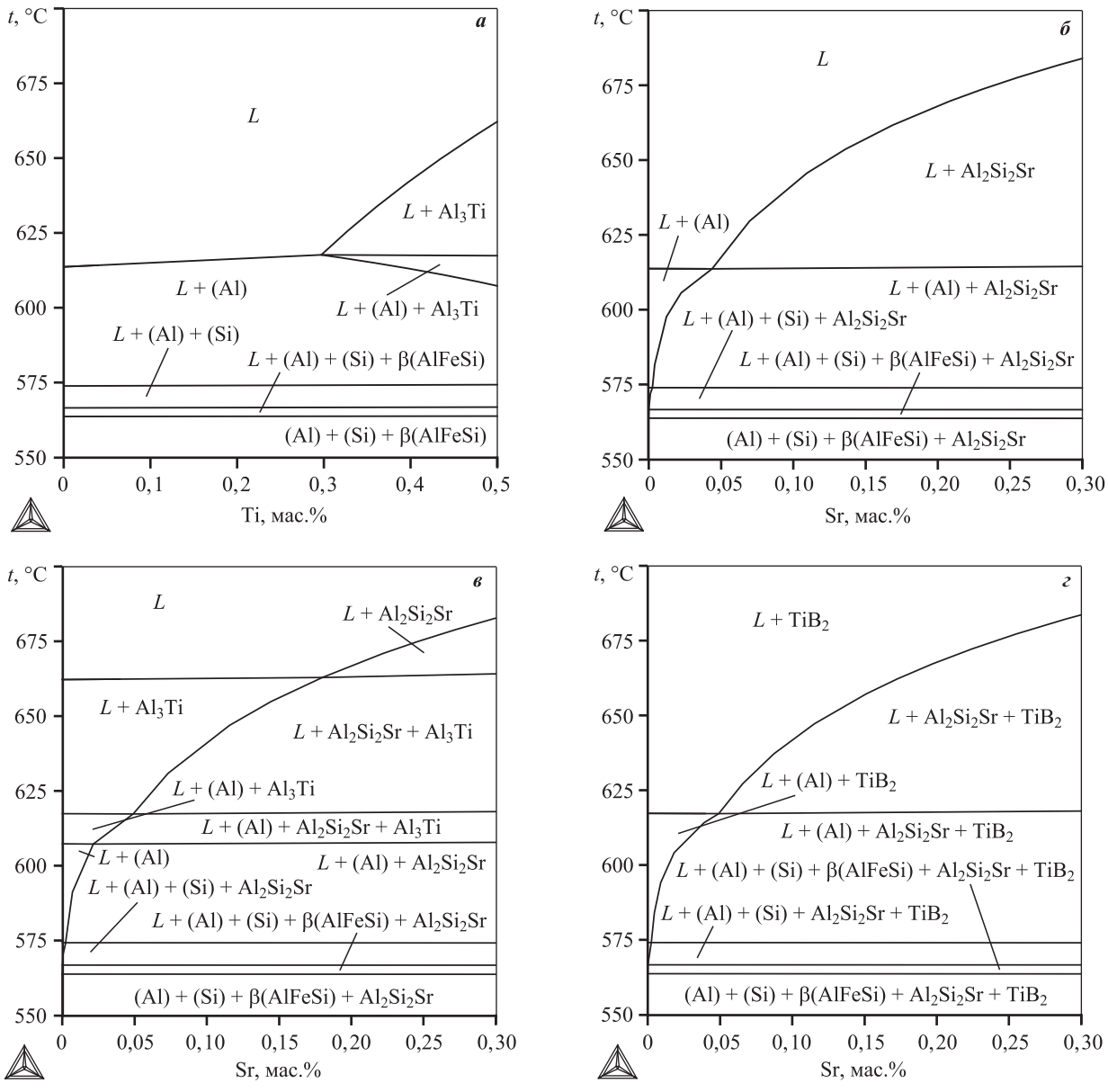


Рис. 2. Политермические сечения: Al–7,234%Si–0,392%Mg–0,04%Fe–X

а – X = (0÷0,5) % Ti; ***б*** – X = (0÷0,3) % Sr; ***в*** – X = 0,5%Ti + (0÷0,3)%Sr; ***г*** – X = 0,5%Ti + 0,1%B + (0÷0,3)%Sr

Fig. 2. The polythermal sections: Al–7.234%Si–0.392%Mg–0.04%Fe–X

а – X = (0÷0.5) % Ti; ***б*** – X = (0÷0.3) % Sr; ***в*** – X = 0.5%Ti + (0÷0.3)%Sr; ***г*** – X = 0.5%Ti + 0.1%B + (0÷0.3)%Sr

сплава. При более высоких концентрациях Sr фаза Al_2Si_2Sr кристаллизуется первично, и интервал кристаллизации при этом может расшириться до 120 °С. Влияние совместного введения 0,5 % Ti и до 0,3 % Sr на кристаллизацию сплава А356.2 показано на рис. 2, *в*. При содержании Sr до 0,18 % первично кристаллизуется фаза Al_3Ti, а при увеличении добавки Sr первично кристаллизуется фаза Al_2Si_2Sr.

Аналогичное политермическое сечение, но при дополнительном введении 0,1 % В, представлено на рис. 2, *г*. В соответствии с равновесной диаграммой состояния во всех сплавах будет наблюдаться первичная кристаллизация фазы TiB_2. Температура ликвидуса сплава в этом случае гораздо выше температур проведения плавки (1760 °С). Также можно предположить, что фаза Al_3Ti при этом не должна сформироваться. Но как будет показано далее, в структуре сплава А356.2 при добавлении лигатуры, содержащей Ti и B, присутствуют как фаза TiB_2, так и Al_3Ti. Следует отметить, что реальный процесс кристаллизации далек от истинного равновесия, с чем могут быть связаны различия фазового состава по результатам расчета в сравнении с реальным сплавом.

На рис. 3, *а* представлена зависимость жидкотекучести сплава А356.2, модифицированного

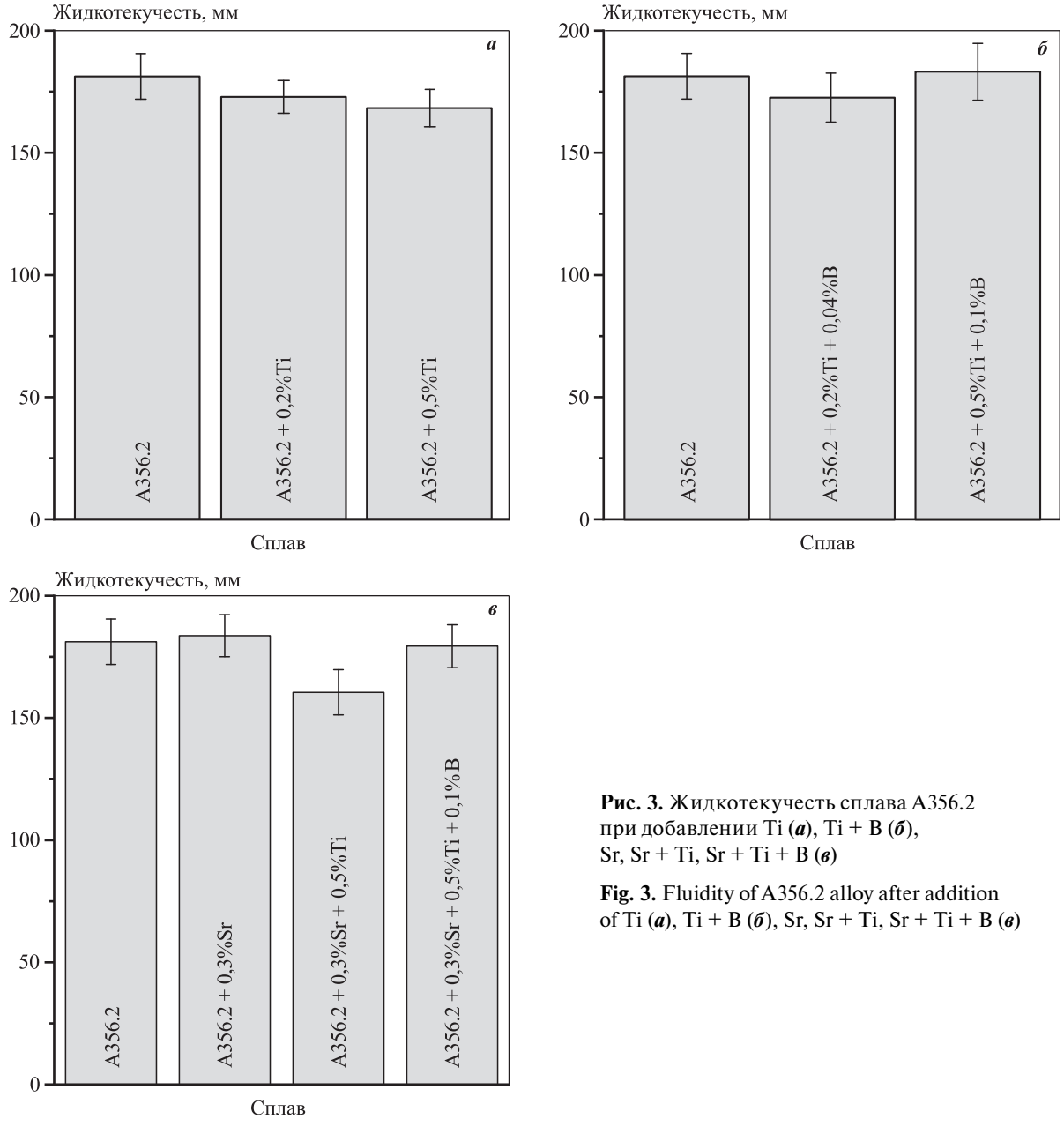


Рис. 3. Жидкотекучесть сплава А356.2 при добавлении Ti (***а***), Ti + B (***б***), Sr, Sr + Ti, Sr + Ti + B (***в***)

Fig. 3. Fluidity of A356.2 alloy after addition of Ti (***а***), Ti + B (***б***), Sr, Sr + Ti, Sr + Ti + B (***в***)

лигатурой AlTi4 собственного приготовления, от содержания титана. Жидкотекучесть исходного сплава А356.2 составляла 182 мм, а после добавления титана в количестве 0,2 и 0,5 % она снизилась до 173 и 168 мм соответственно, т.е. на 5 и 8 %. Результаты аналогичных экспериментов, но при добавке лигатуры AlTi5B1, представлены на рис. 3, *б*. В этом случае при введении 0,2 и 0,5 % Ti (0,04 и 0,1 % B) жидкотекучесть составила 173 и 183 мм. То есть при малом количестве модификатора она немного (на 5 %) снизилась, а при увеличении добавки осталась неизменной в сравнении с немодифицированным сплавом.

С учетом того что разность между полученными значениями жидкотекучести близка к величине доверительного интервала, четко установить, как конкретные количества вводимых лигатур влияют на жидкотекучесть, достаточно сложно. Тем не менее скорее всего использование лигатуры AlTi4 приводит к снижению жидкотекучести сплава А356.2, а лигатура AlTi5B1 в рассматриваемых количествах практически не влияет на этот показатель.

На рис. 3, *в* показано влияние модифицирующих добавок Sr, Ti и B на жидкотекучесть сплава А356.2. При добавлении 0,3 % Sr в составе лигатуры AlSr10 и совместном введении 0,5%Ti + 0,1%B + + 0,3%Sr с помощью лигатур AlTi5B1 и AlSr10 значения жидкотекучести составили 184 и 179 мм соответственно, т.е. практически не изменились по отношению к жидкотекучести сплава А356.2 без модифицирующих добавок (182 мм). В то же время совместное введение стронция и титана привело к снижению жидкотекучести до 161 мм, т.е. на 13 %.

Таким образом, добавка Sr практически не влияет на жидкотекучесть сплава, если вводится только она или в паре с лигатурой AlTi5B1. В случае же использования лигатуры AlTi4 добавка Sr приводит к дополнительному снижению жидкотекучести. Полученные результаты подтверждают выдвинутое ранее предположение, что введение Ti с помощью лигатуры AlTi4 способствует снижению жидкотекучести сплава А356.2.

Для того чтобы понять, в чем может заключаться причина различного влияния используемых лигатур на жидкотекучесть сплава, была изучена их микроструктура. Фазовые составляющие в микроструктуре сплавов были идентифицированы с помощью микрорентгеноспектрального анализа и рассчитанных в программе Thermo-Calc политермических сечений диаграмм состояния.

На рис. 4, *а* представлена микроструктура лигатуры AlTi4 собственного приготовления, которая характеризуется наличием иглообразных кристаллов фазы Al_3Ti. В промышленной лигатуре AlTi5B1 (рис. 4, *б*) наблюдаются как крупные кристаллы фазы Al_3Ti, которые имеют компактную форму, так и достаточно мелкие кристаллы фаз Al_3Ti и TiB_2.

Известно, что решетка TiB_2 некогерентна решетке Al, и частицы фазы TiB_2 не способны значимо модифицировать алюминий и его сплавы [29]. В то же время даже при очень небольшом содержании бора в лигатуре Al—Ti—B при температурах ниже 1760 °C появляются частицы TiB_2, которые способствуют формированию большого количества мелких частиц Al_3Ti, являющихся почти идеальными центрами кристаллизации для алюминия. Также первичные кристаллы фазы Al_3Ti (крупные) в «промышленной» лигатуре дополнительно измельчаются в процессе горячей экструзии. Лигатура собственного производства изготавливалась методом переплава исходных компонентов в индукционной печи, что приводило к росту очень крупных кристаллов фазы Al_3Ti.

В микроструктуре лигатуры AlSr10 (рис. 4, *в*) также можно видеть крупные, но в целом достаточно компактные кристаллы фазы Al_4Sr.

Микроструктура сплава А356.2 в литом состоянии до и после добавления лигатур AlTi4, AlTi5B1 и AlSr10 представлена на рис. 5. В исходном состоянии она представляет собой первичные кристаллы твердого раствора алюминия (Al) и эвтектику (Al) + (Si) (рис. 5, *а*). В случае добавления 0,5 % Ti с помощью лигатуры AlTi4 (рис. 5, *б*) в сплаве наблюдаются иглообразные кристаллы фазы Al_3Ti, которые не отличаются от кристаллов этой фазы в лигатуре AlTi4 (см. рис. 4, *а*). По всей видимости, не все кристаллы фазы Al_3Ti из лигатуры растворились в расплаве, хотя в соответствии с политермическим сечением (см. рис. 2, *а*) при t = 720 °C (температура, при которой определяли жидкотекучесть) расплав должен представлять собой однородную жидкость. Возможно, для полного растворения этих кристаллов требуются дополнительное время и более высокая температура.

Микроструктура сплава, в который вводили 0,5 % Ti и 0,1 % B в виде AlTi5B1 представлена на рис. 5, *в*. Можно видеть, что в данном случае фаза Al_3Ti является более компактной и доля крупных кристаллов невелика, так как в лигатуре основной объем занимают мелкие кристаллы фазы Al_3Ti.

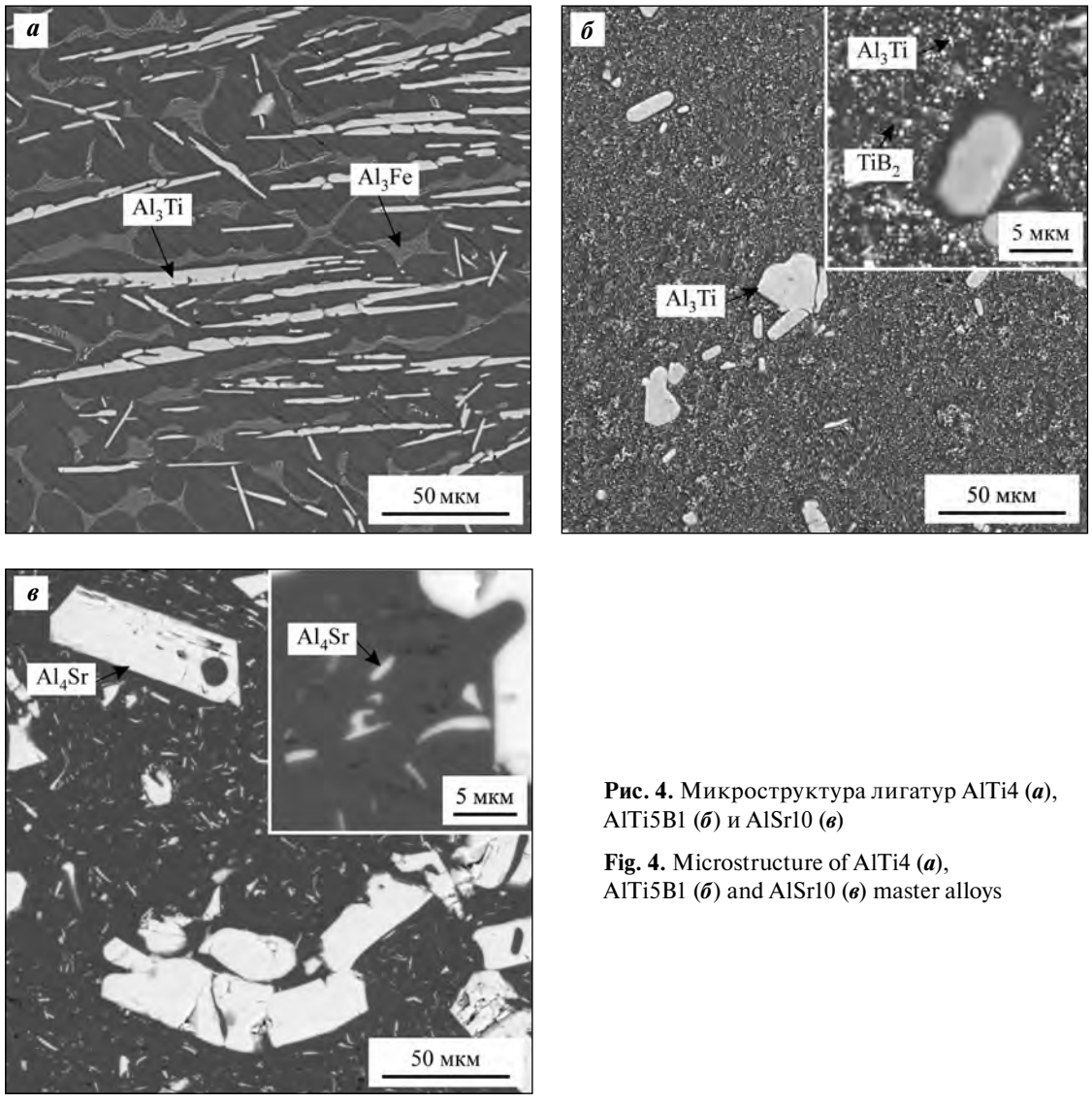


Рис. 4. Микроструктура лигатур AlTi4 (***а***), AlTi5B1 (***б***) и AlSr10 (***в***)

Fig. 4. Microstructure of AlTi4 (***а***), AlTi5B1 (***б***) and AlSr10 (***в***) master alloys

Также в структуре сплава по границам дендритных ячеек видны мелкие кристаллы фазы TiB_2. При добавлении в сплав 0,3 % Sr в составе AlSr10 в его структуре можно наблюдать в основном компактные кристаллы фазы Al_2Si_2Sr и небольшое количество кристаллов той же фазы, но в виде игл (рис. 5, *г*). Следует отметить, что в самой лигатуре AlSr10 присутствовала другая фаза, а именно Al_4Sr. Это свидетельствует о том, что при введении лигатуры AlSr10 в расплав происходит ее полное растворение, и кристаллы фазы Al_2Si_2Sr образуются при кристаллизации модифицированного сплава.

При добавлении в сплав совместно 0,5%Ti + + 0,1%B + 0,3%Sr с помощью лигатур AlTi5B1 и AlSr10 в структуре обнаруживаются только фазы Al_3Ti и Al_2Si_2Sr (рис. 5, *д*). Возможно, бор вступает во взаимодействие со стронцием с образованием фазы SrB_6 [8—11]. Данное соединение имеет высокую температуру плавления и, по всей видимости, всплывает и отшлаковывается. Что же касается фаз Al_2Si_2Sr и Al_3Ti, то первая имеет достаточно компактную форму, а вторая, несмотря на наличие вытянутых кристаллов, — довольно небольшие размеры.

Для сплава с добавками 0,5%Ti + 0,3%Sr с помощью лигатур AlTi4 и AlSr10 наблюдается аналогичный фазовый состав (рис. 5, *е*). Отличие от предыдущего образца заключается в более крупных размерах и значительно более вытянутой форме кристаллов Al_3Ti, что, как было указано ранее, может быть связано с их неполным растворением при попадании из лигатуры AlTi4 в расплав. При определении жидкотекучести сплава A356.2 с этими добавками на дне тигля был обнаружен каше-

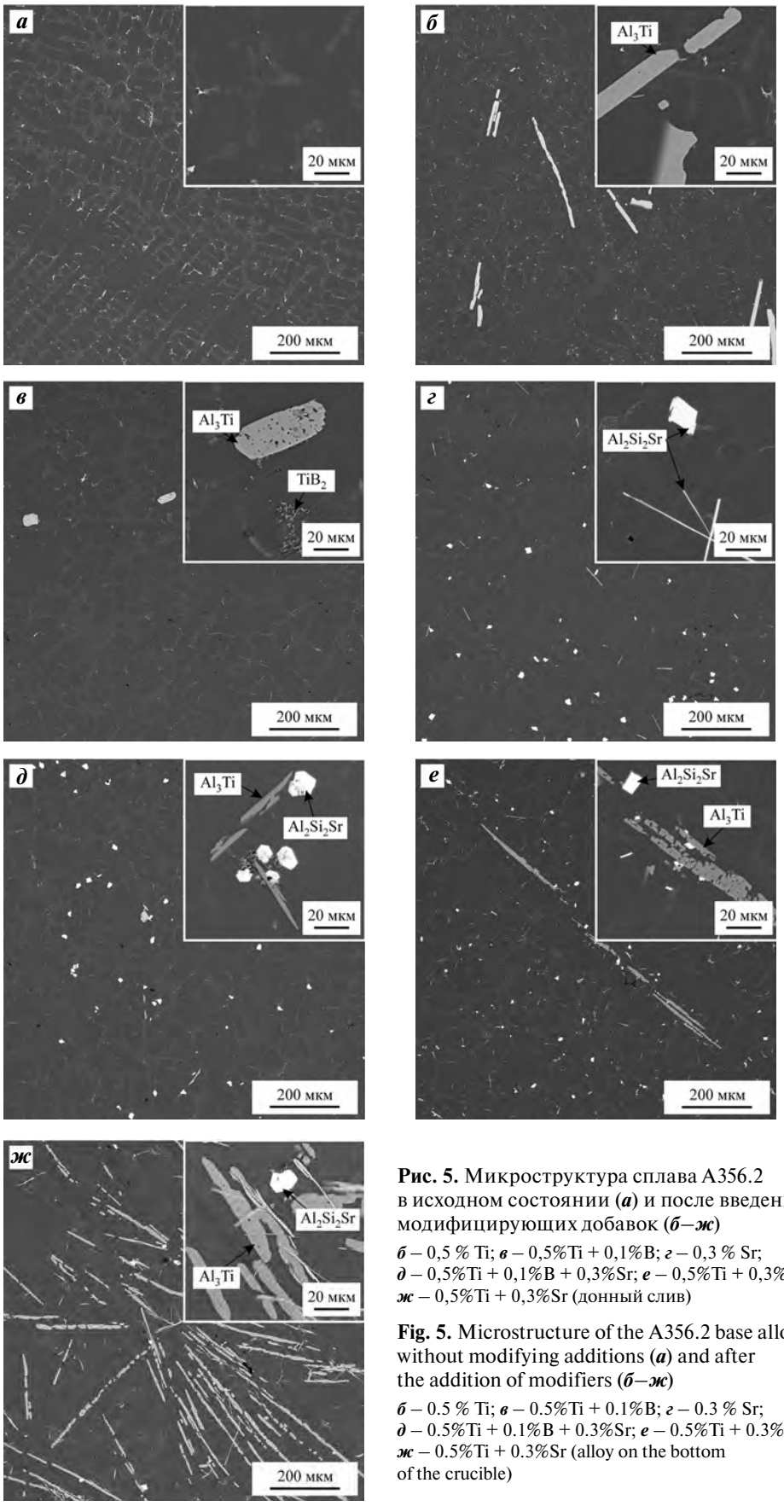


Рис. 5. Микроструктура сплава A356.2 в исходном состоянии (***а***) и после введения модифицирующих добавок (***б***–***ж***)

б – 0,5 % Ti; ***в*** – 0,5%Ti + 0,1%B; ***г*** – 0,3 % Sr; ***д*** – 0,5%Ti + 0,1%B + 0,3%Sr; ***е*** – 0,5%Ti + 0,3%Sr; ***ж*** – 0,5%Ti + 0,3%Sr (донный слив)

Fig. 5. Microstructure of the A356.2 base alloy without modifying additions (***а***) and after the addition of modifiers (***б***–***ж***)

б – 0.5 % Ti; ***в*** – 0.5%Ti + 0.1%B; ***г*** – 0.3 % Sr; ***д*** – 0.5%Ti + 0.1%B + 0.3%Sr; ***е*** – 0.5%Ti + 0.3%Sr; ***ж*** – 0.5%Ti + 0.3%Sr (alloy on the bottom of the crucible)

Таблица 2. **Диаметр Ферета и сферичность фазовых составляющих, образуемых модифицирующими элементами (Ti, B и Sr) при их введении в сплав А356.2**

Table 2. Feret diameter and circularity of the phases that formed by the modifying elements (Ti, B and Sr) when they are added into the A356.2 alloy

Состав сплава	Диаметр Ферета, мкм			Сферичность		
	Al_3Ti	Al_2Si_2Sr	TiB_2	Al_3Ti	Al_2Si_2Sr	TiB_2
А356.2 + 0,5%Ti (лигатура AlTi4)	59,4	–	–	0,41	–	–
А356.2 + 0,5%Ti + 0,1%B (лигатура AlTi5B1)	16,8	–	0,9	0,53	–	0,83
А356.2 + 0,3%Sr (лигатура AlSr10)	–	15,1	–	–	0,54	–
А356.2 + 0,5%Ti + 0,1%B + 0,3%Sr (лигатуры AlTi5B1 и AlSr10)	12,9	13,9	–	0,52	0,75	–
А356.2 + 0,5%Ti + 0,3%Sr (лигатуры AlTi4 и AlSr10)	53,9	11,9	–	0,40	0,61	–
А356.2 + 0,5%Ti + 0,3%Sr (слив) (лигатуры AlTi4 и AlSr10)	50,5	18,6	–	0,41	0,72	–

образный осадок, содержащий огромную долю кристаллов фазы Al_3Ti, микроструктура которого представлена на рис. 5, *ж*.

В табл. 2 представлены результаты оценки диаметра Ферета и сферичности фаз, образованных элементами, содержащимися в модификаторах. Можно видеть, что диаметр Ферета кристаллов фазы Al_3Ti составляет примерно 15 мкм в случае использования лигатуры AlTi5B1 и около 55 мкм при введении AlTi4, т.е. больше почти в 4 раза. Также в зависимости от применяемой лигатуры отличается и сферичность кристаллов фазы Al_3Ti: в случае AlTi5B1 она выше.

Диаметр Ферета частиц фазы Al_2Si_2Sr мало различается для разных экспериментов и составляет примерно 15 мкм, т.е. достаточно близок к частицам фазы Al_3Ti при использовании лигатуры AlTi5B1. Сферичность фазы Al_2Si_2Sr при добавке в сплав только Sr невелика — C = = 0,54, так как имеется небольшое количество иглообразных кристаллов. Если же Sr добавляется вместе с лигатурами, содержащими Ti, значение C повышается до 0,6—0,75, что говорит о компактности образующихся фаз и близости их формы к сферической. Минимальный диаметр Ферета и максимальную сферичность, составляющие 0,9 мкм и 0,83 соответственно, имеют частицы фазы TiB_2. Это связано с тем, что в соответствии с политермическим сечением (см. рис. 2, *г*) данная фаза не растворяется в сплаве и имеет те же форму и размеры, что были у нее в лигатуре AlTi5B1 (см. рис. 4, *б*).

Изучение микроструктуры сплавов и, в частности, анализ формы и размеров частиц фаз, образуемых элементами модификаторов, позволило установить, что причиной снижения жидкотекучести сплава А356.2 при добавлении титана с помощью лигатуры AlTi4 собственного приготовления является наличие крупных иглообразных частиц фазы Al_3Ti. В соответствии с политермическим сечением диаграммы состояния Al—Si—Mg—Fe—Ti при температуре 720 °С (см. рис. 2, *а*) сплав должен представлять собой однородную жидкость без кристаллов фазы Al_3Ti, но, скорее всего, иглообразные частицы не успевают раствориться в расплаве.

Использование промышленных лигатур AlTi5B1 и AlSr10 не приводит к снижению жидкотекучести сплава А356.2. Отсутствие их влияния можно объяснить следующими причинами. Лигатура AlTi5B1 содержит лишь небольшое количество крупных кристаллов Al_3Ti, и их форма достаточно компактна. Что же касается лигатуры AlSr10, то в ее структуре имеются достаточно крупные кристаллы фазы Al_4Sr. По всей видимости, в расплаве при температуре проведения испытаний на жидкотекучесть фаза Al_4Sr растворяется полностью. При последующей кристаллизации сплава вместо фазы Al_4Sr образуется более мелкая и компактная фаза Al_2Si_2Sr,

которая практически не препятствует течению расплава.

Таким образом, применение двойной лигатуры AlTi4 для модифицирования сплава А356.2 в производственной практике нецелесообразно, так как она приводит к формированию крупных кристаллов интерметаллидных фаз, снижающих жидкотекучесть. В то же время использование выпускаемых в настоящее время промышленных лигатур AlSr10 и AlTi5B1 не влияет на данный показатель. При этом снижения жидкотекучести не происходит даже при значительном превышении их содержания над нормативным. Следовательно, в случае применения возврата собственного производства и вторичных сплавов, приводящих к накоплению Ti и Sr, скорее всего не будет наблюдаться ухудшение технологических свойств сплава А356.2.

Выводы

1. Путем расчета политермических сечений диаграммы Al—Si—Mg—Fe—X (X = Ti, B, Sr) в программе Thermo-Calc показано, что при введении в сплав А356.2 модифицирующих добавок 0,5 % Ti и 0,3 % Sr при кристаллизации формируются фазы Al_3Ti и Al_2Si_2Sr соответственно. При этом происходит практически двукратное увеличение интервала кристаллизации, но температура ликвидуса остается не выше 683 °С. В случае же добавления бора первичная кристаллизация фазы TiB_2 происходит при t = 1760 °С.

2. Методом вакуумного всасывания определена жидкотекучесть сплава А356.2 после введения модификаторов, содержащих Ti, B и Sr. Выявлено, что при использовании промышленных лигатур AlSr10 и AlTi5B1 (добавки до 0,5 % Ti, 0,3 % Sr и 0,1 % B соответственно) жидкотекучесть сплава не изменяется, а введение 0,5 % Ti в составе лигатуры AlTi4 снизило этот показатель на 8 %.

3. Показано, что причина уменьшения жидкотекучести сплава А356.2 при модифицировании лигатурой AlTi4 заключается в особенностях ее микроструктуры. Крупные иглообразные кристаллы фазы Al_3Ti не полностью растворяются в расплаве и в дальнейшем способны препятствовать движению расплава. В то же время кристаллы фаз Al_3Ti и TiB_2 в структуре лигатуры AlTi5B1 более мелкие и компактные, в связи с чем легко растворяются в расплаве и в дальнейшем не влияют на его жидкотекучесть. При добавлении лигатуры AlSr10 также происходит полное растворение кристаллов Al_4Sr, так как после кристаллизации вместо них в структуре сплава А356.2 можно наблюдать мелкие и компактные кристаллы фазы Al_2Si_2Sr.

Литература/References

1. *Han Y., Liu X., Bian X.* In situ TiB_2 particulate reinforced near eutectic Al—Si alloy composites. *Compos. Pt. A: Appl. Sci. Manuf.* 2002. Vol. 33. Iss. 3. P. 439—444.
2. *Dahle A.K., Tundel P.A., Paradies C.J., Arnberg L.* Effect of grain refinement on the fluidity of two commercial Al—Si foundry alloys. *Metall. Mater. Trans. A.* 1996. Vol. 27. P. 2305—2313.
3. *Dolata-Grosz A., Dyzia M., Śleziona J.* Influence of modification on structure, fluidity and strength of 226D aluminium alloy. *Arch. Foundry Eng.* 2008. Vol. 8. P. 13—16.
4. *Rao B.V.S., Chennakesava Reddy A.* Fluidity of modified and unmodified Al—Si alloys in alumina investment shell moulds. In: *Proc. of National Conference on Advances in Design Approaches and Production Technologies (ADAPT-2005)* (22—23 August 2005). Hyderabad: JNTU College of Eng., 2005. P. 57—60.
5. *Abd El Majid S., Bamberger M., Katsman A.* Influence of additional elements (Si, Ti and B) on the castability, corrosion and mechanical properties of A201 alloys. In: *TMS 2018: Light Metals 2018.* Cham.: Springer, 2018. P. 259—265.
6. *Чегодаев Д.А., Антонов М.М.* Исследование влияния модифицирование расплава на технологические и механические свойства изделий из сплава АК7пч. В сб.: *Сборник материалов международных научно-практических конференций.* М.: Maxbook, 2018. С. 349—353.
   Chegodaev D.A., Antonov M.M. Influence of melt modification on the technological and mechanical properties of AK7pch alloy parts. In: *Sbornik materialov mezhdunarodnykh nauchno-prakticheskikh konferentsii.* Moscow: Maxbook, 2018. P. 349—353 (In Russ.).
7. *Симонова М.С., Ковалев Д.В.* Исследование модифицирования на структуру и жидкотекучесть сплава АК12. В сб.: *Тр. XVII Междунар. науч.-техн. Уральской школы-семинара металловедов — молодых ученых* (5—9 декабря 2016 г.). Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2016. С. 73—77.
   Simonova M.S., Kovalev D.V. Influence of modification on the structure and fluidity of the AK12 alloy. In: *Trudy XVII Mezhdunar. nauch.-tekhn. Ural'skoi shkoly-seminara metallovedov — molodykh uchenykh* (5—9 December 2016). Yekaterinburg: UrFU, 2016. P. 73—77 (In Russ.).

8. *Li J.G., Zhang B.Q., Wang L., Yang W.Y., Ma H.T.* Combined effect and its mechanism of Al—3wt.%Ti—4wt.%B and Al—10wt.%Sr master alloy on microstructures of Al—Si—Cu alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2002. Vol. 328. Iss. 1—2. P. 169—176.
9. *Lu L., Dahle A.K.* Effects of combined additions of Sr and AlTiB grain refiners in hypoeutectic Al—Si foundry alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 435-436. P. 288—296.
10. *Liao H., Sun G.* Mutual poisoning effect between Sr and B in Al—Si casting alloys. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. Iss. 8. P. 1035—1039.
11. *Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H.* A Metallographic study of grain refining of Sr—modified 356 alloy. *Inter. J. Metalcast.* 2017. Vol. 11. P. 305—320.
12. *Mallapur D.G., Kori S.A., Rajendra Udupa K.* Influence of Ti, B and Sr on the microstructure and mechanical properties of A356 alloy. *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 1622—1627.
13. *Kori S.A., Murty B.S., Chakraborty M.* Development of an efficient grain refiner for Al—7Si alloy and its modification with strontium. *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. Vol. 283. Iss. 1—2. P. 94—104.
14. *Tahiri H., Mohamed S.S., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H.* Effect of Sr—Grain refining—Si interactions on the microstructural characteristics of Al—Si hypoeutectic alloys. *Inter. J. Metalcast.* 2018. Vol. 12. P. 343—361.
15. *Venkateswaran S., Mallya R.M., Seshadri M.R.* Effect of trace elements on the fluidity of hypereutectic aluminium silicon alloy using the vacuum suction technique. *Cast. Met.* 1992. Vol. 5. P. 2—5.
16. *Di Sabatino M.* Fluidity of aluminium foundry alloys: Dissertation for degree of PhD. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology (NTNU), 2005.
17. *Han Q.Y., Xu H.B.* Fluidity of alloys under high pressure die casting conditions. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 7—10.
18. *Sweatman K., Nishimura T.* The fluidity of the Ni—modified Sn—Cu eutectic lead free solder. In: *IPC Printed Circuits Expo, APEX and the Designers Summit*. Osaka: IPC, 2006. S. 14-02-1—14-02-6.
19. *Hua Q., Gao D., Zhang H., Zhang Y., Zhai Q.* Influence of alloy elements and pouring temperature on the fluidity of cast magnesium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 444. P. 69—74.
20. *Akhaze M.N.* Comparative studies of the fluidity of some selected non-ferrous metals and alloys. *J. Ener. Techn. Policy.* 2012. Vol. 2. Iss. 5. P. 15—19.
21. *Di Sabatino M., Syvertsen F., Arnberg L., Nordmark A.* An Improved method for fluidity measurement by gravity casting of spirals in sand moulds. *Inter. J. Cast. Met. Res.* 2005. Vol. 18. P. 59—62.
22. *Герасимов С.П., Титов А.Ю., Палачев В.А.* Применение способа определения жидкотекучести вакуумным всасыванием для оптимизации составов сплавов на основе меди. В сб.: *Тр. VIII Междунар. науч.-практ. конф. «Прогрессивные литейные технологии»* (16—20 ноября 2015 г.). М.: МИСиС, 2015. С. 119—122.
Gerasimov S.P., Titov A.Yu., Palachev V.A. Application of the vacuum fluidity test to optimize the compositions of copper-based alloys. In: *Trudy VIII Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. «Progressivnye liteinye tekhnologii»* (16—20 November 2015). Moscow: MISIS, 2015. P. 119—122 (In Russ.).
23. *Курдюмов А.В., Белов В.Д., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Герасимов С.П., Моисеев В.С.* Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учеб., 3-е изд., перераб. и доп. М.: НИТУ «МИСиС», 2011.
Kurdyumov A.V., Belov V.D., Pikunov M.V., Chursin V.M., Gerasimov S.P., Moiseev V.S. Production of castings from non-ferrous alloys: Textbook. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
24. *Polmear I.J.* Light Alloys, fourth ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005.
25. ASM International Handbook Committee. ASM Handbook Vol. 15: Casting. 10 th ed. Ohio: ASM International, 1998.
26. *Andersson J.O., Helander T., Huglund L., Shi P.F., Sundman B.* Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *CALPHAD.* 2002. Vol. 26. P. 273—312.
27. ASM International Handbook Committee. ASM Handbook Vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. 10th ed. Ohio: ASM International, 1992.
28. Image processing and analysis in Java. URL: https://imagej.nih.gov/ij/docs/menus/analyze.html (accessed: 2.01.2022).
29. *Davies I.G., Dennis J.M., Hallawell A.* The nucleation of aluminum grains in alloys of aluminum with titanium and boron. *Metal. Trans.* 1970. Vol. 1. P. 275—280.

УДК: 621.791.92; 621.791.754; 621.791.042 DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-67-74

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАПЛАВЛЕННЫХ ЗОН ИЗ ПРИСАДОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ Св-АК5 ПРИ РОБОТИЗИРОВАННОЙ НАПЛАВКЕ

© 2022 г. **К.В. Никитин, Д.А. Дунаев, С.С. Жаткин, В.И. Никитин**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 20.04.2022 г., доработана 07.06.2022 г., подписана в печать 09.06.2022 г.

Аннотация: Исследовано влияние тока сварочной дуги (47, 57 и 67 А) на структуру и свойства наплавленных образцов, получаемых электродуговой роботизированной наплавкой. В качестве присадочного материала использовали сварочную проволоку Св-АК5 (ER4043) системы Al–Si. Наплавку проводили на субстрат в виде плиты толщиной 6 мм из сплава АМг6 системы Al–Mg. При наплавке в образцах формируется типичная двухфазная структура доэвтектического состава, характерная для сплавов системы Al–Si, с содержанием кремния 5 %. По высоте наплавленных слоев отмечается тенденция к укрупнению структуры по направлению от субстрата, что связано с аккумуляцией теплоты в наплавляемых по высоте слоях. С увеличением тока сварочной дуги происходит измельчение дендритов на основе α-Al и кристаллов эвтектического кремния, а также возрастает плотность и падает микротвердость наплавленных образцов. Повышение плотности обусловлено снижением доли и размеров газовых пор, а также измельчением структурных составляющих. Уменьшение микротвердости связано с увеличением доли мягкой фазы (дендритов α-Al) и сокращением количества твердых кристаллов эвтектического кремния. Среднее содержание кремния в образцах, наплавленных по трем режимам, находится в интервале 5,46–5,91 %, что соответствует химическому составу сварочной проволоки марки Св-АК5 (ER4043). Увеличение тока сварочной дуги способствует росту значений предела прочности при растяжении и незначительному снижению условного предела текучести и относительного удлинения. Особенности изменения механических свойств наплавленных образцов обусловлены спецификой формирования литой структуры наплавляемых слоев в условиях направленного затвердевания по направлению от субстрата.

Ключевые слова: аддитивные технологии, электродуговая наплавка, роботизированная наплавка, алюминиевые сплавы, микроструктура, микротвердость, механические свойства.

Никитин К.В. – докт. техн. наук, проф., декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта, СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Дунаев Д.А. – аспирант, инженер кафедры литейных и высокоэффективных технологий, СамГТУ. E-mail: dimjkee830@gmail.com.

Жаткин С.С. – канд. техн. наук, профессор кафедры литейных и высокоэффективных технологий, СамГТУ. E-mail: sergejat@mail.ru.

Никитин В.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой литейных и высокоэффективных технологий, СамГТУ. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Для цитирования: *Никитин К.В., Дунаев Д.А., Жаткин С.С., Никитин В.И.* Исследование структуры и свойств наплавленных зон из присадочной проволоки Св-АК5 при роботизированной наплавке. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 67–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-67-74.

Effect of the structure and properties of welded zones made of Sv-AK5 welding wire at robotic surfacing

K.V. Nikitin, D.A. Dunaev, S.S. Zhatkin, V.I. Nikitin

Samara State Technical University (SSTU), Samara, Russia

Received 20.04.2022, revised 07.06.2022, accepted for publication 09.06.2022

Abstract: The study covers the effect of welding arc current (47, 57, and 67 A) on the structure and properties of deposited samples obtained by robotic electric arc surfacing. Sv-AK5 (ER4043) welding wire of the Al-Si system was used as a filler material. Surfacing was carried out on a substrate in the form of a 6 mm thick plate made of AMg6 alloy (Al-Mg system). During surfacing, a typical two-phase structure of a hypoeutectic composition is formed in samples typical for Al–Si alloys with a silicon content of 5 %. Along the height of deposited layers, there is a tendency to structure enlargement in the direction from the substrate, which is associated with the accumulation of heat in layers deposited along the height. As welding arc current increases, α-Al-based dendrites and eutectic silicon crystals are refined with an increase in

the density and a decrease in the microhardness of deposited samples. The increase in density is due to the reduced proportion and size of gas pores, as well as refined structural components. The decrease in microhardness is associated with the increased proportion of the soft phase (α-Al dendrites) and decreased quantity of hard eutectic silicon crystals. The average content of silicon in samples deposited in three modes is in the range of 5.46–5.91%, which corresponds to the chemical composition of Sv-AK5 (ER4043) welding wire. Higher welding arc current contributes to an increase in the tensile strength and a slight decrease in the offset yield strength and relative elongation. The features of changes in the mechanical properties of deposited samples are determined by of the specific cast structure of deposited layers formed under conditions of directional solidification in the direction from the substrate.

Keywords: additive technologies, electric arc surfacing, robotic surfacing, aluminum alloys, microstructure, microhardness, mechanical properties.

Nikitin K.V. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Dean of the Faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeskaya str., 244).
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Dunaev D.A. – Postgraduate student, Engineer of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: dim-jkee830@gmail.com.

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

For citation: *Nikitin K.V., Dunaev D.A., Zhatkin S.S., Nikitin V.I.* Effect of the structure and properties of welded zones made of Sv-AK5 welding wire at robotic surfacing. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 4. P. 67–74 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-67-74.

Введение

Аддитивные технологии относятся к цифровым и находят все более широкое применение для получения прототипов, заготовок и деталей из различных материалов в таких отраслях промышленности, как аэрокосмическая и машиностроительная, в энергетике, кораблестроении, медицине и т.д. [1—4]. Для непосредственного изготовления заготовок (деталей) сложной конфигурации все большее внимание уделяется технологиям аддитивного производства, в которых в качестве расходных материалов применяют стали, титановые и алюминиевые сплавы [5—8].

При использовании металлических порошков применяют методы, основанные на применении лазера в качестве источника концентрированных потоков энергии: SLS (Selective Laser Sintering — селективное лазерное спекание) и SLM (Selective Laser Melting — селективное лазерное сплавление). К основным недостаткам SLS- и SLM-технологий относятся высокая стоимость расходных материалов и небольшие объемы печати [9].

Для производства изделий из металломатричных материалов больших объемов наиболее эффективен метод послойной электродуговой наплавки присадочных материалов в виде проволоки (Wire and Arc Additive Manufacturing, WAAM) [8, 10—15]. Среди проволочно-дугового аддитивного производства следует выделить сварку металлическим электродом в газовой среде (GMAW), газоэлектрическую сварку вольфрамовым электродом (GTAW) и сварку плазменной дугой (PAW) [16, 17]. Изделие формируется за счет расплавления проволочного присадочного материала под действием электрической дуги, а при контакте с подложкой затвердевает, образуя твердый наплавленный слой. По сравнению с методом SLS преимущество WAAM-технологии заключается в том, что в изделии формируется плотная мелкодисперсная структура, во многом аналогичная литой.

В целях расширения области применения методов WAAM проводятся исследования по использованию различных материалов — сплавов на основе титана [18, 19], никеля [20], стали [21], алюминия [22, 23], меди [24].

В связи с тем, что для реализации WAAM-технологии применяют многоосевые роботы-манипуляторы, этот аддитивный процесс достаточно легко интегрируется с методами механической обработки наплавленных заготовок на таких же роботах-манипуляторах [25, 26].

Одним из перспективных направлений в настоящее время является создание протяженных, крупногабаритных заготовок из алюминиевых сплавов посредством WAAM-технологии. Основными проблемами при этом являются обеспечение плотной бездефектной структуры наплавленных слоев с требуемым уровнем свойств и соответствие геометрии наплавленной заготовки геометрии 3D-модели.

Цель работы[1] состояла в исследовании структуры и свойств наплавленных образцов из присадочной проволоки Св-АК5 (система Al—Si) при роботизированной электродуговой наплавке.

Материалы и методика экспериментов

В экспериментах по объемной электродуговой наплавке использовался сварочный инверторный полуавтомат EWMTitan 350 XQpulsD («EWMAG», Германия) с системой подачи проволоки внутреннего исполнения. Для автоматизации процесса наплавки применялся промышленный робот-манипулятор KUKA KR-210-2 2000 («KUKA GmbH», Германия), оснащенный разработанной и изготовленной своими силами специализированной оснасткой для крепления сварочной горелки (рис. 1). Для наплавки использовалась алюминиевая проволока марки Св-АК5 (ГОСТ 7871-2019) (ER4043), химический состав которой приведен ниже, мас.%:

Осн. легирующие элементы:

Si.....4,5—6,0

Ti .....0,1—0,2

Примеси, не более:

Mn 0,01

Zn 0,01

Fe.....0,2

Наплавка проводилась на подложку в виде плиты толщиной 6 мм из сплава АМг5. Реализация процесса объемной электродуговой наплавки и исследований включала в себя следующие этапы.

1. Создание управляющей программы (УП):

— разработка модели наплавляемой заготовки с требуемыми геометрическими размерами в специализированной программе КОМПАС-3D V17.1;

— задание траектории и скорости движения сварочной горелки, закрепленной на роботе, с помощью программы[2] SprutCAM 14 Robot (ООО «СПРУТ-Технология», РФ).

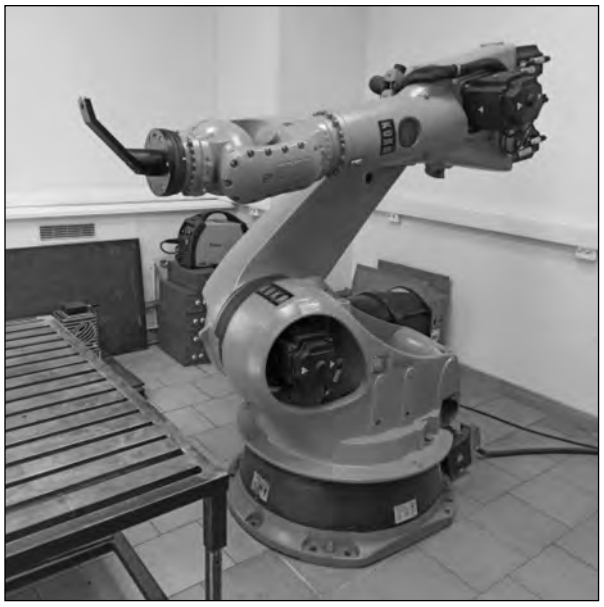


Рис. 1. Промышленный робот манипулятор KUKA KR-210-2 2000 со специализированной оснасткой для крепления сварочной горелки

Fig. 1. KUKA KR-210-2 2000 industrial articulated robot with special tooling for welding torch mounting

2. Загрузка УП в блок управления роботом-манипулятором (программа открывается через встроенный контроллер робота).

3. Выбор параметров наплавки (сила тока сварочного аппарата (I) и скорость подачи присадочной проволоки ($\upsilon_{под}$)), задаваемых на сварочном аппарате, а также скорости движения сварочной горелки и расхода газа.

4. Исследование качества наплавленных образцов:

— анализ микроструктуры наплавленных зон;

— измерение микротвердости наплавленного материала;

— проведение механических испытаний на разрыв наплавленных заготовок.

Исследуемые образцы наплавлялись на токе обратной полярности по режимам, представленным в табл. 1. Процесс полуавтоматической наплавки существенно определяется расходом проволоки (скоростью ее подачи), напряжением и током сварочной дуги. В данных исследованиях напряжение дуги не менялось и составляло U = 14,7 В. При наплавке по указанным режимам сила тока в синергетическом режиме связана со скоростью подачи проволоки зависимостью, представленной на рис. 2.

Для изучения микроструктуры зон наплавки

[1] Исследования выполнялись в лаборатории электрофизических технологий Центра литейных технологий Самарского государственного технического университета. Лаборатория оснащена оборудованием, предоставленным индустриальным партнером ООО «Велдинг Групп Самара» (г. Самара, РФ).

[2] Программа предоставлена индустриальным партнером ООО «СПРУТ-Технология» (г. Набережные Челны, РФ).

Таблица 1. **Режимы наплавки исследуемых образцов**

Table 1. Welding modes for samples under study

№ режима	Скорость наплавки, мм/мин	Расход газа, л/мин	Сила тока *I*, А	Скорость подачи $\upsilon_{под}$, м/мин	Кол-во слоев, шт.
1			47	3,8	
2	620	10	57	4,8	6
3			67	5,7	

использовали микроскоп JEOL METAM 1C (JEOL, Япония). Анализ микроструктуры проводили по высоте наплавленной заготовки высотой 18 мм по схеме «низ—середина—верх» (рис. 3).

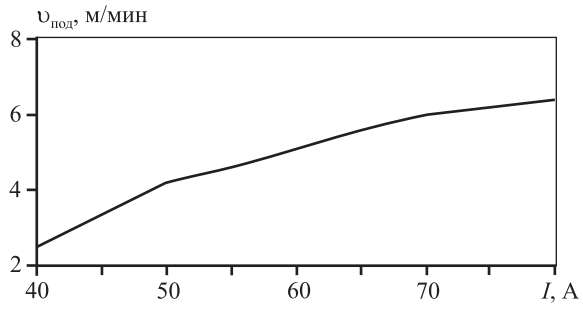


Рис. 2. Зависимость скорости подачи присадочной проволоки от силы тока сварочной дуги (синергетический режим)

Fig. 2. Dependence of welding wire feed rate on welding arc current (synergetic mode)

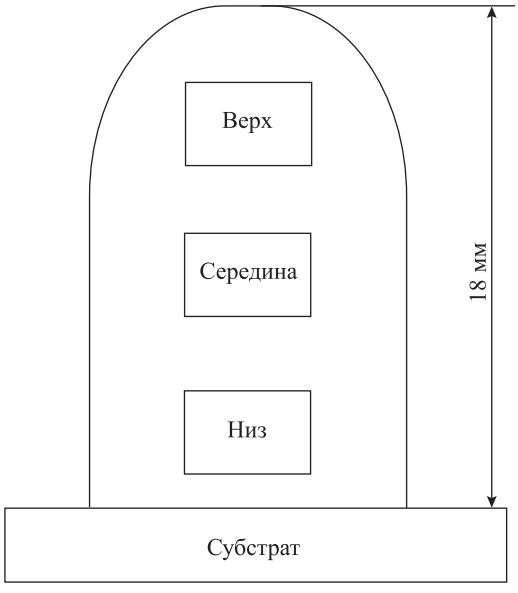


Рис. 3. Схема анализа микроструктуры наплавленных зон

Fig. 3. Microstructure analysis for welded zones

Плотность образцов после наплавки определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость наплавленного материала измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург, РФ) при нагрузке 200 г по высоте наплавленного слоя с шагом 0,25 мм, начиная от субстрата.

Механические испытания на растяжение осуществляли на разрывной испытательной машине ИР 5057-50 (ООО «ЗИП», г. Иваново, РФ) в соответствии с ГОСТ 1497-84. Образцы размером 70×20×25 мм для испытаний наплавлялись по режимам *1—3* (см. табл. 1).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Анализ микроструктуры зон наплавки (рис. 4) показал, что в целом по высоте формируется достаточно стабильная однородная двухфазная структура доэвтектического сплава, состоящая из дендритов α-Al на основе твердого раствора кремния в алюминии и эвтектики в междендритном пространстве. С увеличением тока дуги происходит измельчение структурных составляющих. По высоте наплавленных слоев отмечается тенденция к укрупнению структуры по направлению от субстрата. Это связано с тем, что при наплавке первого слоя происходит более интенсивный теплоотвод через субстрат. С увеличением высоты наплавки тепло аккумулируется в предыдущих слоях, что и обуславливает рост фазовых составляющих наплавленных слоев.

Увеличение силы тока способствует повышению плотности (ρ) наплавленных образцов (рис. 5) и приближению ее значений к плотности присадочной проволоки (2,69 г/см^3).

Результаты измерения микротвердости (H_μ) наплавленных зон представлены на рис. 6. Видно, что с увеличением тока сварочной дуги этот показатель снижается, что может быть обусловлено

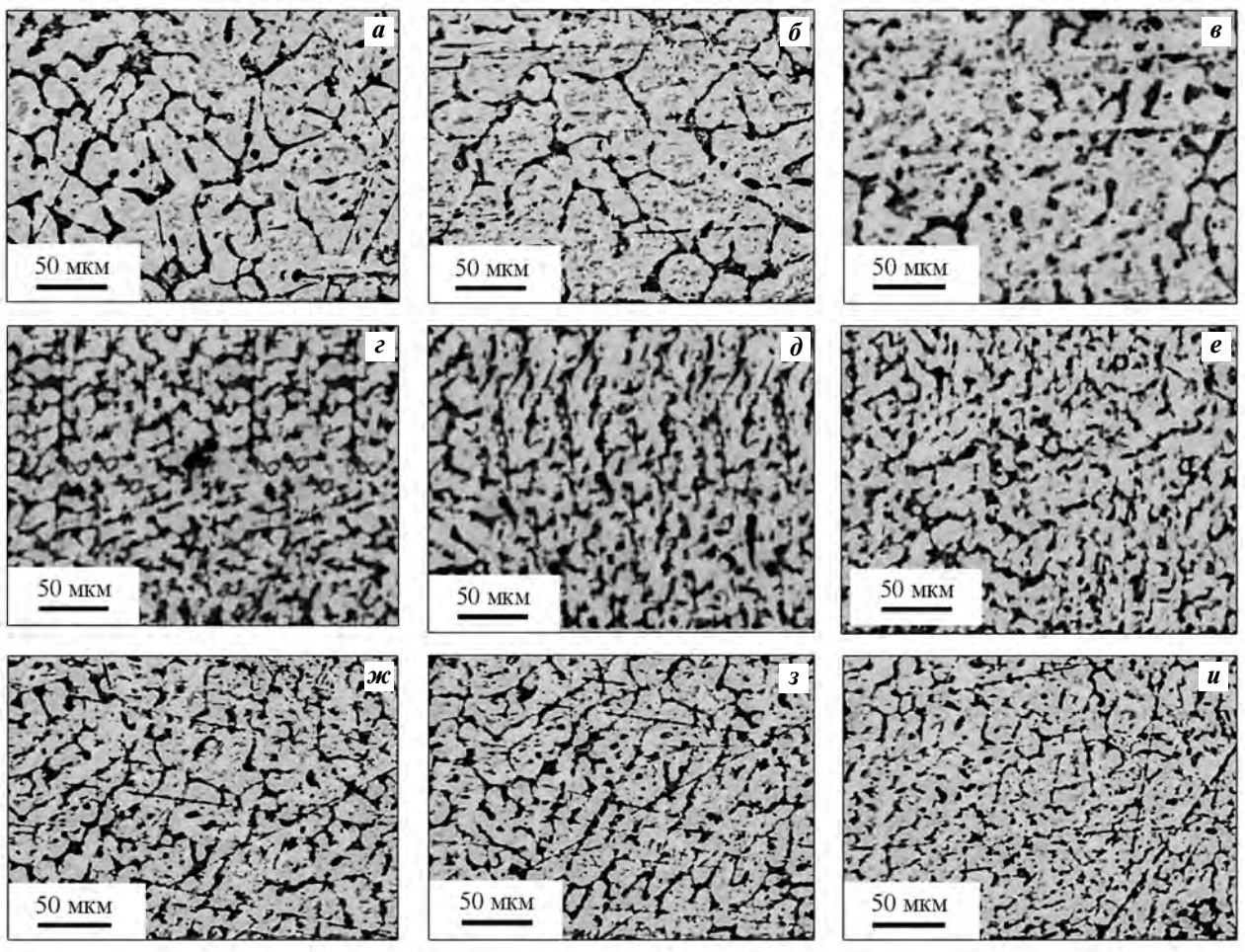


Рис. 4. Влияние тока сварочной дуги на микроструктуру наплавленных слоев
а–в – I = 47 А (низ заготовки); ***г–е*** – 57 А (середина); ***ж–и*** – 67 А (верх)

Fig. 4. Effect of welding arc current on the microstructure of deposited layers
а–в – I = 47 A (bottom of the workpiece); ***г–е*** – 57 A (middle); ***ж–и*** – 67 A (top)

увеличением доли дендритов α-Al и уменьшением количества твердых включений эвтектического кремния. Наибольшей однородностью по микротвердости характеризуется образец, наплавленный при токе сварочной дуги 67 А.

Наилучшей однородностью в распределении кремния по высоте наплавки характеризуются образцы, наплавленные при I = 67 А (рис. 7). Полученные результаты хорошо согласуются с данными по миротвердости, установленные для этих же образцов (см. рис. 6). Среднее содержание кремния в образцах, наплавленных по трем режимам (I = 47, 57 и 67 А), находится в интервале 5,46—5,91 %, что соответствует химическому составу сварочной проволоки марки Св-АК5.

При анализе структуры на границе «субстрат — наплавленный слой» установлено, что при всех исследованных значениях тока сварочной дуги происходит проникновение материала наплавки в субстрат. С увеличением тока сварочной дуги газовая пористость снижается (рис. 8, *а*, *б*), а при наплавке с током 67 А вообще отсутствует (рис. 8, *в*).

Также установлено, что с ростом тока сварочной дуги происходит увеличение предела прочности при растяжении ($\sigma_в$), а условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительное удлинение (δ) незначительно снижаются, но тем не менее существенно превышают регламентированные значения сварочной проволоки в состоянии поставки (табл. 2).

Особенности изменения механических свойств наплавленных образцов могут объясняться тем, что в ходе наплавки формирование их структуры аналогично процессам, протекающим при затвердевании сплавов в форме при литье. Отличие

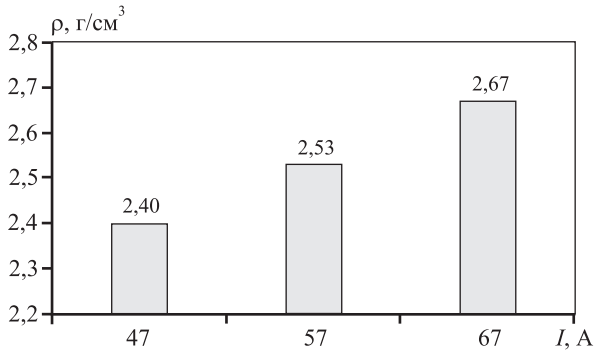


Рис. 5. Влияние тока сварочной дуги на плотность наплавленных образцов

Fig. 5. Effect of welding arc current on the density of deposited samples

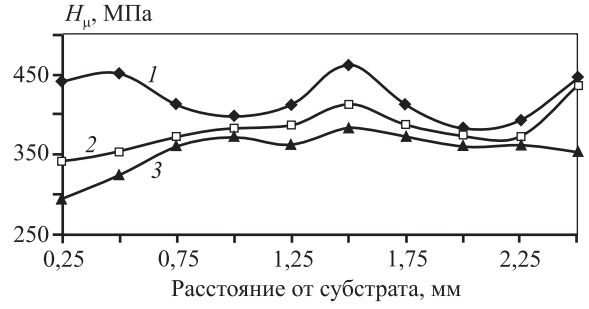


Рис. 6. Влияние тока сварочной дуги на распределение микротвердости по высоте наплавки

1 *– I* = 47 А, ***2*** – 57 А, ***3*** – 67 А

Fig. 6. Effect of welding arc current on microhardness distribution along deposition height

1 *– I* = 47 А, ***2*** – 57 А, ***3*** – 67 А

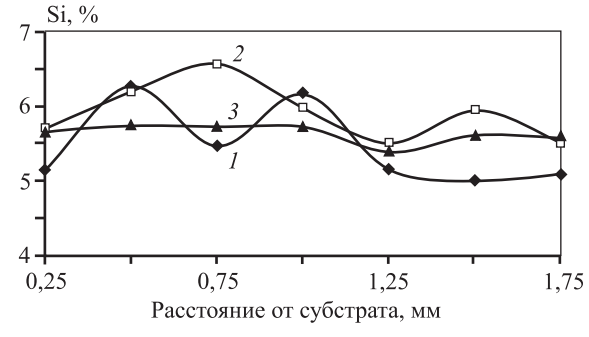


Рис. 7. Влияние тока сварочной дуги на распределение кремния по высоте наплавки

1 *– I* = 47 А, ***2*** – 57 А, ***3*** – 67 А

Fig. 7. Effect of welding arc current on silicon distribution along deposition height

1 *– I* = 47 А, ***2*** – 57 А, ***3*** – 67 А

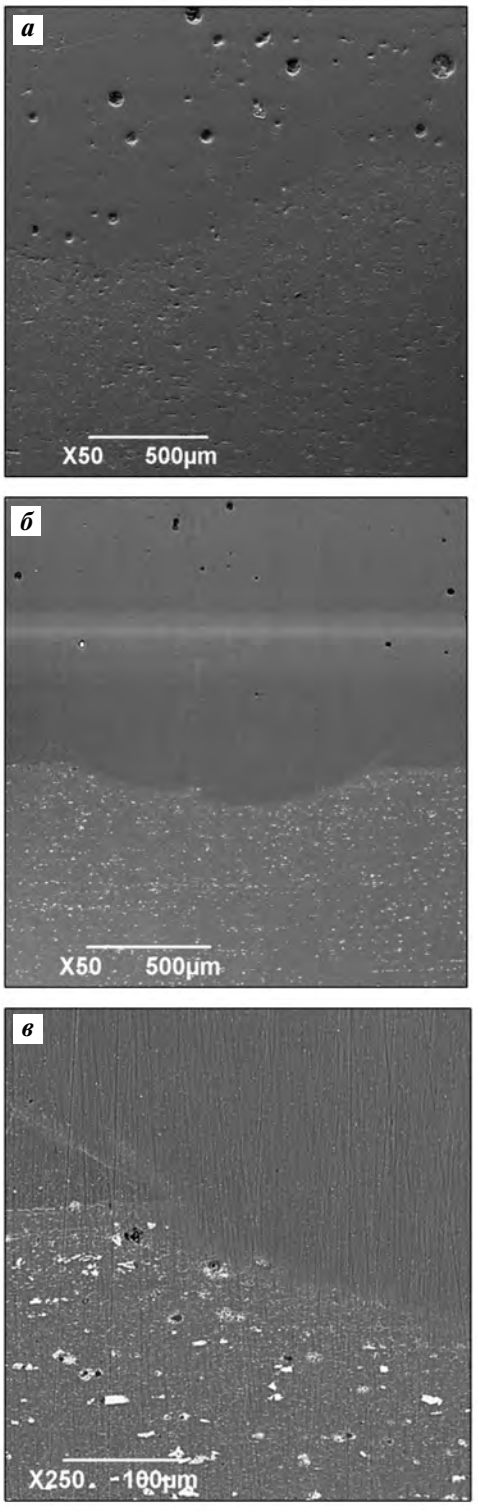


Рис. 8. Микроструктура наплавленных образцов на границе «субстрат – наплавленный слой» в зависимости от тока сварочной дуги

а *– I* = 47 А, ***б*** – 57 А, ***в*** – 67 А

Fig. 8. Microstructure of deposited samples on the «substrate – deposited layer» boundary depending on welding arc current

а *– I* = 47 А, ***б*** – 57 А, ***в*** – 67 А

Таблица 2. **Результаты испытаний на разрыв наплавленных образцов**

Table 2. Results of tensile tests for deposited samples

I, А	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_{0,2}$, МПа
47	135,6	24	115,6
57	140,1	23	113,7
67	142,1	20	110,2
0*	165,0*	18*	55,0*

* Свойства исходной сварочной проволоки в состоянии поставки согласно ISO 18273-2004.

заключается лишь в том, что затвердевание происходит в микрообъемах (наплавляемый слой), а формирование литой структуры имеет строгую направленность в направлении от субстрата. Повышение предела прочности с увеличением тока сварочной дуги обусловлено измельчением структурных составляющих и сокращением доли и размеров газовой пористости. Высокие (по отношению к наплавленным образцам) значения предела прочности сварочной проволоки в состоянии поставки объясняются особенностями структуры, формирующейся в процессах деформации при ее получении.

Выводы

Исследовано влияние тока сварочной дуги (*I* = 47, 57 и 67 А) при роботизированной электродуговой наплавке на микроструктуру и свойства наплавленных образцов из присадочной проволоки марки Св-АК5. На основании проведенных исследований установлено следующее.

1. При наплавке в образцах формируется типичная двухфазная структура доэвтектического состава, характерная для сплавов системы Al—Si с содержанием кремния 5 %. По высоте наплавленных слоев отмечается тенденция к укрупнению структуры по направлению от субстрата, что связано с аккумуляцией теплоты в наплавляемых по высоте слоях. С увеличением тока сварочной дуги происходит измельчение дендритов на основе α-Al и кристаллов эвтектического кремния.

2. С увеличением тока сварочной дуги установлен рост плотности и снижение микротвердости наплавленных образцов. Повышение плотности обусловлено снижением доли и размеров газовых пор, а также измельчением структурных составляющих. Снижение микротвердости связано с увеличением доли мягкой фазы (дендритов α-Al) и уменьшением твердых кристаллов эвтектического Si.

3. Среднее содержание кремния в образцах, наплавленных по трем режимам (*I* = 47, 57 и 67 А), находится в интервале 5,46—5,91 %, что соответствует химическому составу сварочной проволоки марки Св-АК5.

4. Увеличение тока сварочной дуги способствует росту значений предела прочности при растяжении и незначительному снижению условного предела текучести и относительного удлинения. Особенности изменения механических свойств наплавленных образцов обусловлены спецификой формирования литой структуры наплавляемых слоев в условиях направленного затвердевания по направлению от субстрата.

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 as part the project part of Government Task № 0778-2020-0005.*

Литература/References

1. *Huang S., Liu P., Mokasdar A., Hou L.* Additive manufacturing and its societal impact: A literature review. *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2013. Vol. 67. No. 5-6. P. 1191—1203.
2. *Petrovic V., Gonzales J., Ferrando O., Gordillo J.,Puchades J., Grinan L.* Additive layered manufacturing: sectors of industrial applications shown through case studies. *Int. J. Prod. Res.* 2011. Vol. 49. No. 4. P. 1061—1079.
3. *Ford S.L.N.* Additive manufacturing technology: potential implications for U.S. manufacturing competitiveness. *J. Int. Commer. Econ.* 2014. https://usitc.gov/publications/332/journals/vol_vi_article4_additive_manufacturing_technology.pdf (Accessed June 6. 2020).
4. *Gebhardt A. Hotter J.-S.* Additive manufacturing: 3D printing for prototyping and manufacturing. Munich: Carl Hanser Verlag, 2016.
5. *Zhukov V.V., Grigorenko G.M.,Shapovalov V.A.* Additive manufacturing of metal products (review). *Paton Welding Journ.* 2016. No. 5-6. P. 137—142.
6. *Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C.* Additive manufacturing of metals. *Acta Mater.* 2016. No. 117. P. 371—392.
7. *Deb Roy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Elmer J.W., Milewski J.O., Beese A.M., Wilson-Heid A., De A., Zhang W.* Additive manufacturing of metallic compo-

nents — Process, structure and properties. *Progr. Mater. Sci.* 2018. Vol. 92. P. 112—224.

8. *Zhatkin S.S., Nikitin K.V., Deev V.B., Pankratov S.S., Dunaev D.A.* Application of electric arc surfacing in the manufacturing of three-dimensional steel products. *Steel. Trans.* 2020. Vol. 50. No. 6. P. 381—386.
9. *Kruth J.-P., Mercelis P., Van Vaerenbergh J., Froyen L., Rombouts M.* Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid Prototyp Jour.* 2005. Vol. 11. No. 1. P. 26—36.
10. *Alberti E.A., Silva L.J., D'Oliveira A.S.* Additive manufacturing: the role of welding in this window of opportunity. *Weld. Int.* 2016. Vol. 30. No. 6. P. 413—422.
11. *Knezović N., Topić A.* Wire and arc additive manufacturing (WAAM): A new advance in manufacturing. In: *New technologies, development and application. NT 2018. Lecture notes in networks and systems* (Ed. Karabegović I.). Springer, Cham. 2018. Vol 42. P. 65—71.
12. *Williams S. W., Martina F., Addison A. C., Ding J., Pardal G., Colegrove P.* Wire + Arc additive manufacturing. *Mater. Sci. Technol.* 2016. Vol. 32. Iss. 7. P. 641—647.
13. *Ding D., Pan Z., Stephen van Duin, Li H., Shen C.* Fabricating superior NiAl bronze components through wire arc additive manufacturing. *Materials.* 2016. Vol. 9. No. 652. P. 1—12.
14. *Cunningham C.R., Flynn J.M., Shokrani A., Dhokia V., Newman S.T.* Invited review article: Strategies and processes for high quality wire arc additive manufacturing. *Add. Manufact. Rev.* 2018. Vol. 22. P. 672—686.
15. *Nagamatsua H., Sasaharaa H., Mitsutakeb Y., Hamamoto T.* Development of a cooperative system for wire and arc additive manufacturing and machining. *Add. Manufact.* 2020. Vol. 31. P. 1—11.
16. *Wang X., Fan D., Huang J., Huang Y.* Numerical simulation of arc plasma and weld pool in double electrodes tungsten inert gas welding. *Int. J. Heat Mass Trans.* 2015. Vol. 85. P. 924—934.
17. *Ding D., Pan Z., Cuiuri D., Li H.* Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2015. Vol. 81. P. 465—481.
18. *Baufeld B., Biest O.V., Gault R.* Additive manufacturing of Ti—6Al—4V components by shaped metal deposition: Microstructure and mechanical properties. *Mater. Design.* 2010. Vol. 31. P. 106—111.
19. *Wang F., Williams S., Colegrove P., Antonysamy A.A.* Microstructure and mechanical properties of wire and arc additive manufactured Ti—6Al—4V. *Metal. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 44. Iss. 2. P. 968—977.
20. *Clark D., Bache M.R., Whittaker M.T.* Shaped metal deposition of a nickel alloy for aero engine applications. *J. Mater. Proc. Technol.* 2008. Vol. 203. Iss. 1-3. P. 439—448.
21. *Peleshenko S., Korzhyk V., Voitenko O., Khaskin V., Tkachuk V.* Analysis of the current state of additive welding technologies for manufacturing volume metallic products (Review). *East.-Eur. J. Enterpr. Technol.* 2017. No. 3/1 (87). P. 42—52.
22. *Панченко О.В., Жабрев Л.А., Курушкин Д.В., Попович А.А.* Макроструктура и механические свойства Al—Si, Al—Mg—Si, Al—Mg—Mn-сплавов, полученных электродуговым аддитивным выращиванием. *MuTOM.* 2018. No. 11. С. 63—69.
Panchenko O.V., Zhabrev L.A., Kurushkin D.V., Popovich A.A. Macrostructure and mechanical properties of Al—Si, Al—Mg—Si, Al—Mg—Mn alloys obtained by electric arc additive cultivation. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2018. No. 11. P. 63—69 (In Russ.).
23. *Korzhyk V.N., Khaskin V.Yu., Grinyuk A.A., Babich A.A., Sutkovoi A.D., Olyinychenko T.V.* The study of the technological characteristics of hybrid plasma arc welding of aluminum alloys. *Sciences of Europe.* 2016. Iss. 6. P. 45—51.
24. *Wang Y., Konovalov S.V., Chen X., Ivanov Y., Singh R.A., Jayalakshmi S., Pan X.* Microstructure and mechanical properties of Cu—Al alloy deposited by additive manufacturing. *Mater. Highl.* 2021. Vol. 2 (3). P. 46—51.
25. *Киричек А.В., Федонин О.Н., Соловьев Д.Л., Жирков А.А., Хандожко А.В., Смоленцев Е.В.* Аддитивно-субстрактивные технологии — эффективный переход к инновационному производству. *Вестник Брянского гос. техн. ун-та.* 2019. No. 8. С. 4—10.
Kirichek A.V., Fedonin O.N., Soloviyov D. L., Zhirkov A.A., Khandozhko, Smolentsev E.V. Additive-subtractive technologies — effective transition to innovation production. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta.* 2019. No. 8. P. 4—10 (In Russ.).
26. *Strong D., Kay M., Conner B., Wakefield Th., Manogharan G.* Hybrid manufacturing — integrating traditional manufacturers with additive manufacturing (AM) supply chain. *Additive Manufact.* 2018. No. 21. P. 159—173.

УДК: 621.771.01 DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-75-83

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ОБЖАТИЯ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОКОНЧАТЕЛЬНОГО ОТЖИГА НА СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Mg–Sc

© 2022 г. **Ф.В. Гречников**[1,2], **Я.А. Ерисов**[1], **С.В. Сурудин**[1], **В.А. Разживин**[1]

[1] Самарский национальный исследовательский университет (СНИУ) им. акад. С.П. Королева, г. Самара, Россия

[2] Самарский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (СамНЦ РАН), г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 05.05.2022 г., доработана 24.05.2022 г., подписана в печать 30.05.2022 г.

Аннотация: Исследовано влияние степени обжатия при холодной прокатке (ε_h), а также температуры окончательного отжига листов, прокатанных с различной степенью обжатия, на микроструктуру и комплекс механических и технологических свойств холоднокатаных листов из алюминиевого сплава В-1579 системы Al–Mg–Sc. Установлено, что с ростом значений ε_h характер пластической анизотропии изменяется слабо, наблюдается увеличение пределов прочности и текучести и уменьшение относительного удлинения. При этом анизотропия пределов прочности и текучести практически отсутствует. С повышением степени обжатия до 30–40 % анизотропия относительного удлинения увеличивается – его значение в направлении прокатки уменьшается более интенсивно. Однако после прокатки с ε_h > 50 % анизотропия относительного удлинения практически исчезает. Независимо от температуры отжига образцы, прокатанные с большей степенью обжатия, имеют более высокие прочностные характеристики. Установлено, что с ростом температуры отжига пределы прочности и текучести снижаются, а относительное удлинение возрастает. При этом разупрочнение при повышении температуры термообработки происходит более интенсивно для образцов, прокатанных с меньшим обжатием. После отжига для всех анализируемых режимов характер распределения показателей анизотропии в плоскости листа не уменьшается и соответствует деформационному типу текстур. Более того, значение коэффициента плоскостной анизотропии уменьшается по сравнению с холоднокатаным образцом. При этом технологические свойства образцов, прокатанных с большей степенью деформации, после отжига выше, чем у образцов, прокатанных с меньшим обжатием, независимо от температуры отжига.

Ключевые слова: алюминиевый сплав В-1579, холодная прокатка, степень обжатия, температура, окончательный отжиг, механические свойства, технологические свойства, микроструктура.

Гречников Ф.В. – докт. техн. наук, акад. РАН, зав. кафедрой обработки металлов давлением (ОМД), СНИУ (44086, г. Самара, ул. Лукачева, 47); гл. науч. сотрудник СамНЦ РАН (443001, г. Самара, Студенческий пер., 3А). E-mail: gretch@ssau.ru.

Ерисов Я.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД, СНИУ. E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru.

Сурудин С.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ОМД, СНИУ. E-mail: innosam63@gmail.com.

Разживин В.А. – аспирант, инженер кафедры ОМД, СНИУ. E-mail: vasia.razzhivin@yandex.ru.

Для цитирования: *Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Сурудин С.В., Разживин В.А.* Исследование влияния степени обжатия при холодной прокатке и температуры окончательного отжига на свойства и микроструктуру листов из сплава системы Al–Mg–Sc. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 75–83. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-75-83.

Effect of reduction ratio during cold rolling and final annealing temperature on the properties and microstructure of Al–Mg–Sc alloy sheets

F.V. Grechnikov[1,2], **Ya.A. Erisov**[1], **S.V. Surudin**[1], **V.A. Razzhivin**[1]

[1] Samara National Research University n.a. acad. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

[2] Samara Federal Research Center of Russian Academy of Science, Samara, Russia

Received 05.05.2022, revised 24.05.2022, accepted for publication 30.05.2022

Abstract: The study covers the effect of the reduction ratio during cold rolling (ε_h) and the final annealing temperature of sheets rolled with different reduction ratios on the microstructure and the complex of mechanical and processing properties of cold-rolled sheets made of the

V-1579 aluminum alloy of the Al–Mg–Sc system. It was established that as ε_h increases, the nature of plastic anisotropy changes slightly, and an increase in tensile strength and yield strength with a decrease in relative elongation is observed. In this case, the ultimate strength and yield strength anisotropy is practically absent. As the reduction ratio increases to 30–40 %, the relative elongation anisotropy increases, and its value in the rolling direction decreases more rapidly. However, after rolling with ε_h > 50 %, the relative elongation anisotropy practically disappears. Regardless of the annealing temperature, samples rolled with a higher reduction ratio have better strength properties. It was found that as the annealing temperature increases, the ultimate strength and yield strength decrease, and the relative elongation increases. In this case, softening with an increase in the annealing temperature occurs more intensively for samples rolled with a lower reduction. After annealing, the distribution nature of anisotropy indices in the sheet plane does not decrease and corresponds to the deformation type of textures for all analyzed modes. Moreover, the value of the in-plane anisotropy coefficient decreases in comparison with a cold-rolled sample. At the same time, processing properties of samples rolled with a higher degree of deformation after annealing are higher than those of samples rolled with a lower reduction, regardless of the annealing temperature.

Keywords: V-1579 aluminum alloy, cold rolling, reduction ratio, temperature, final annealing, mechanical properties, processing properties, microstructure.

Grechnikov F.V. – Dr. Sci. (Eng.), Academician of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of metal forming, Samara National Research University n.a. acad. S.P. Korolev (Samara University) (44086, Russia, Samara, Lukacheva str., 47); Chief researcher of Samara Federal Research Center of Russian Academy of Science (443001, Russia, Samara, Studencheskii per., 3A). E-mail: gretch@ssau.ru.

Erisov Ya.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of metal forming, Samara University. E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru.

Surudin S.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of metal forming, Samara University. Email: innosam63@gmail.com.

Razzhivin V.A. – Graduate student, Engineer, Department of metal forming, Samara University. E-mail: vasia.razzhivin@yandex.ru.

For citation: *Grechnikov F.V., Erisov Ya.A., Surudin S.V., Razzhivin V.A.* Effect of reduction ratio during cold rolling and final annealing temperature on the properties and microstructure of Al–Mg–Sc alloy sheets. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2022. Vol. 28. No. 4. P. 75–83 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-75-83.

Введение

В течение длительного времени в качестве конструкционного материала для изделий космической техники применяли и продолжают использовать термически неупрочняемый сплав АМг6 системы Al—Mg, разработанный в 1950-х гг. под руководством С.М. Воронова и В.Н. Иорданского [1, 2]. Однако помимо преимуществ этот материал имеет значимый недостаток в виде низких прочностных свойств, в частности предела текучести, в отожженном состоянии. Нагартовка позволяет повысить прочность металла, но, как известно, эффект нагартовки устраняется под влиянием термического цикла сварки, и в зоне сварного шва прочность нагартованного металла приближается к его прочности в отожженном состоянии.

Возможность создания деформируемых сплавов системы Al—Mg с прочностью в отожженном состоянии, близкой к показателям наиболее распространенных термически упрочняемых алюминиевых сплавов в состоянии после упрочняющей термической обработки (ТО), появилась после того, как их стали легировать переходным металлом — скандием. Перспективность использования скандия в качестве легирующей добавки в деформируемые алюминиевые сплавы была предсказана В.И. Елагиным в конце 1960-х — начале 1970-х гг. [3, 4].

Примерно в это же время легировать алюминиевые сплавы скандием предложил американский исследователь L.A. Willey [5], однако в США эти работы не получили продолжения. Влияние добавки скандия на структуру и свойства алюминия, а также фазовые взаимодействия в системе Al—Mg—Sc изучали в 1970-х гг. в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова (г. Москва) [6—9]. Также созданием новых материалов системы Al—Mg—Sc занимались и другие организации: так, в институте «ВИАМ» (г. Москва) разработан термически неупрочняемый алюминиевый сплав марки В-1579, который имеет повышенные на 30—70 % показатели механических свойств при сохранении уровня свариваемости в сравнении с базовым сплавом АМг6 [10].

В настоящее время интерес к сплавам системы Al—Mg—Sc не уменьшается, и продолжается их исследование и совершенствование. Одним из направлений повышения их свойств является легирование и другими редкоземельными металлами, например цирконием [11—13].

Большое количество работ посвящено иссле-

дованию влияния химического состава сплава системы Al—Mg—Sc и режимов его обработки на формирование мелкозернистой структуры и способности к сверхпластичности [14, 15]. При этом для измельчения зерна используются различные подходы, но основным является интенсивная пластическая деформация [16—18]. С развитием аддитивных технологий появилось большое количество работ по селективному лазерному сплавлению данных материалов [19—21].

Слабоизученной является проблема анизотропии свойств сплавов системы Al—Mg—Sc. Как известно, одним из недостатков любых алюминиевых сплавов является их низкая технологичность при формообразовании изделий, которая является следствием формирования текстуры при прокатке и возникновения значительной анизотропии свойств, что влечет за собой повышенный расход металла, ограничение предельно допустимой деформации, искажение размеров деталей и т.д. [22, 23].

Однако, создавая в листах эффективную анизотропию свойств, можно обеспечить интенсификацию процессов формообразования заготовок и повышение эксплуатационных характеристик изделий [22, 24]. В частности, создание рациональной анизотропии пластических свойств может изменить соотношение между деформациями в пользу той, увеличение которой приведет к повышению предельных возможностей листов в процессах вытяжки, гибки и обтяжки [22].

Исследования показывают, что основной причиной формирования в листах из алюминиевых сплавов неблагоприятной анизотропии свойств являются, как правило, нерациональные термомеханические режимы прокатки [25, 26]. В связи с этим в настоящей работе исследовано влияние степени обжатия при холодной прокатке и температуры окончательного отжига на анизотропию механических характеристик, технологические свойства и микроструктуру листов из сплава системы Al—Mg—Sc.

Методика исследования

Исследования проводили на горячекатаных и отожженных заготовках из сплава В-1579 толщиной 4,2 мм, химический состав которого приведен в табл. 1. Горячую прокатку литых заготовок осуществляли при температуре 400 °С, после чего их подвергали отжигу при t = 360 °С в течение 3 ч.

Холодная прокатка и окончательный отжиг производились по режимам, приведенным на рис. 1. Прокатка осуществлялась с равными обжатиями по проходам (0,1—0,3 мм) на лабораторном одноклетьевом двухвалковом реверсивном стане 300 («DIMA Maschinen», Германия), а отжиг — в лабораторной печи ПЛ 20/12,5 (Россия). По завершении этих процессов отбирались образцы для определения механических свойств, коэффициентов поперечной деформации, микроструктуры, а также для проведения технологических испытаний.

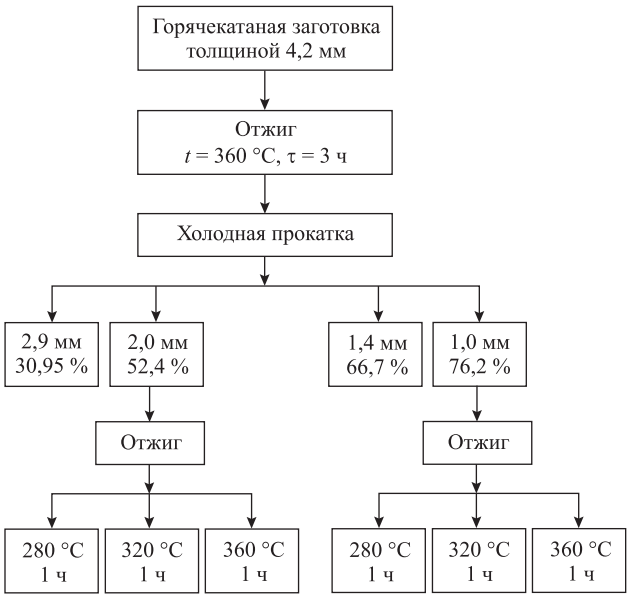


Рис. 1. Маршруты прокатки и отжига

Fig. 1. Rolling and annealing routes

Таблица 1. **Химический состав сплава В-1579**

Table 1. Chemical composition of V-1579 alloy

Содержание элементов, %									Примеси, %, не более		
Al	Mg	Sc	Mn	Zr	Zn	Cr	Fe	Ni	Cu	Si	Ti
Основа	5,3	0,2	0,6	0,1	0,6	0,07	0,13	0,1	0,1	0,03	0,02

Для изучения анизотропии механических свойств (предела прочности ($\sigma_в$), предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ)) образцы вырезали в трех направлениях под углами 0°, 45° и 90° к направлению прокатки (по 3 образца на каждое из них). Размеры образцов соответствовали ГОСТ 11701-84. Испытания проводили на электромеханической испытательной машине Testometric FS150AX (Англия); скорость растяжения составляла 5 мм/мин.

Для оценки анизотропии определяли коэффициенты поперечной деформации (показатели анизотропии — μ), представляющие собой отношение логарифмической деформации по ширине к деформации по длине образца при его испытании на растяжение, взятое со знаком минус [22]. Определение значений μ осуществляли при помощи бесконтактной системы измерения деформаций Vic-3D.

Кроме того, рассчитывали среднее в плоскости листа значение показателей анизотропии:

$$\mu_{ср} = \frac{\mu_0 + 2\mu_{45} + \mu_{90}}{4},$$

где μ_0, μ_{45} и μ_{90} — значения μ вдоль (0°), под углом 45° к направлению прокатки и вдоль поперечного направления (90°) соответственно.

Для оценки величины анизотропии в плоскости листа вычисляли показатель плоскостной анизотропии:

$$\Delta\mu = \frac{\mu_0 - 2\mu_{45} + \mu_{90}}{2}.$$

Также $\Delta\mu$ характеризует склонность металла к формированию фестонов при вытяжке под углами 0° и 90° ($\Delta\mu > 0$) и 45° ($\Delta\mu < 0$) к направлению прокатки [22].

Испытания на технологические свойства проводили на машине ZWICK/ROELL BUP 200 (Австрия). Определяли глубину лунки по Эриксену (ГОСТ 10510-80), предельный коэффициент отбортовки (ISO 16630) и максимальную высоту стаканчика при вытяжке (DIN EN ISO 20482).

Анализ микроструктуры предварительно подготовленных шлифов поперечного сечения листов осуществляли на оптическом микроскопе Axio Vert. A1 Mat («Carl Zeiss», Германия) с увеличением 500×. Обработку полученных изображений микроструктуры выполняли в специализированном программном комплексе SIAMS 800 (Россия). Также проводили измерения микротвердости на микротвердомере Matsuzawa MMT-X (Япония) при увеличении 400× и нагрузке 300 г.

Результаты и их обсуждение

Влияние степени обжатия

В табл. 2 и 3 показаны результаты оценки анизотропии механических свойств холоднокатаных образцов из сплава В-1579, прокатанных с различной степенью обжатия (ε_h). Как видно, с ее увеличением наблюдается рост пределов прочности и текучести и снижение относительного удлинения. При этом анизотропия $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$ практически отсутствует (наблюдаемый разброс их значений находится в доверительном интервале измеренных характеристик). С увеличением степени обжатия до 30—40 % анизотропия относительного удлинения возрастает — значение δ в направлении прокатки уменьшается более интенсивно. Однако после прокатки с $\varepsilon_h > 50$ % анизотропия этого показателя практически исчезает.

Анализ приведенных данных показал, что характер пластической анизотропии с ростом степени обжатия изменяется слабо. Минимальное

Таблица 2. **Механические свойства прокатанных образцов из сплава В-1579 в зависимости от степени обжатия**

Table 2. Mechanical properties of rolled V-1579 alloy samples depending on reduction ratio

ε_h, %	Угол вырезки образцов, град	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
0	0	365,1	194,8	18,9
	45	392,2	211,9	18,6
	90	400,2	219,2	14,6
30,9	0	463,3	189	4,3
	45	419,7	230,1	12
	90	429,6	266	10,85
52,4	0	441,3	315,5	3,2
	45	433,8	261,3	3,9
	90	466,8	335,6	8,3
66,7	0	507,3	391,9	7,8
	45	491	391	7,23
	90	457,6	403,3	4,99
76,2	0	537,5	489,4	5,4
	45	544,4	464,7	7,4
	90	543,4	464,2	5,7

Таблица 3. **Показатели анизотропии в зависимости от степени обжатия образцов из сплава В-1579 при холодной прокатке**

Table 3. Anisotropy indices depending on the reduction ratio of V-1579 alloy samples during cold rolling

ε_h, %	Угол вырезки образцов, град	μ	$\mu_{ср}$	Δμ
0	0	0,288	0,431	–0,179
	45	0,521		
	90	0,395		
30,9	0	0,280	0,471	–0,158
	45	0,550		
	90	0,504		
52,4	0	0,285	0,413	–0,088
	45	0,457		
	90	0,452		
66,7	0	0,316	0,478	–0,105
	45	0,531		
	90	0,535		
76,2	0	0,206	0,413	–0,138
	45	0,481		
	90	0,481		

значение показателя анизотропии во всех случаях соответствует направлению прокатки. В целом плоскостная анизотропия с увеличением обжатия снижается, но при $\varepsilon_h > 50$ % начинается ее рост. Во всех случаях величина $\Delta\mu < 0$, что свидетельствует о деформационном типе текстур и должно приводить при вытяжке к образованию фестонов под углом 45°.

Исходя из величин показателей анизотропии менее 0,5, что характерно для большинства алюминиевых сплавов, можно говорить о низких деформационных возможностях данного материала.

Влияние степени обжатия на технологические свойства оценивалось только по глубине лунки (испытание по методу Эриксена). Испытание на вытяжку и отбортовку не проводилось из-за низкой пластичности холоднокатаного материала. В целом с ростом степени обжатия глубина лунки уменьшается с 2,2 до 1,3 мм, что свидетельствует о снижении деформационных возможностей материала. При этом в начале процесса глубина лунки уменьшается более интенсивно, а при $\varepsilon_h > 65$ % — незначительно.

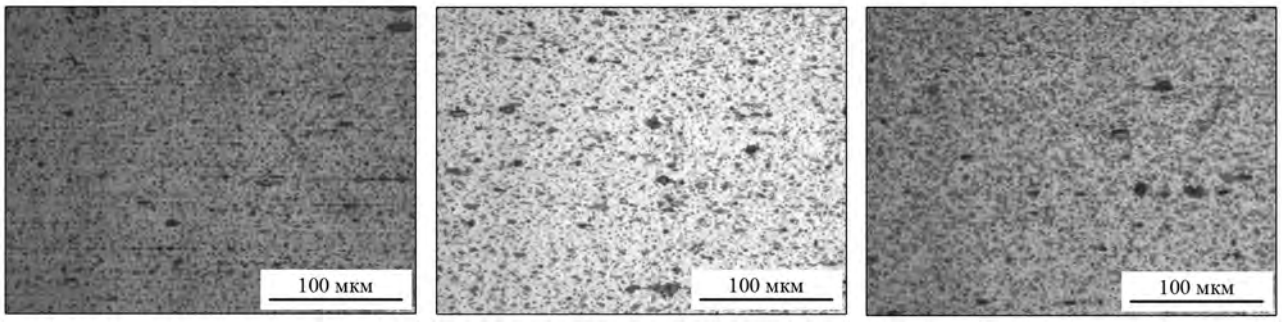
Как видно из рис. 2, с увеличением степени обжатия микроструктура сплава В-1579 почти не изменяется. В структуре присутствуют фазы — предположительно интерметаллиды типа Al_3Sc и AlMn (Ni, Fe), доля которых составляет около 18,3 % и практически не изменяется в ходе прокатки.

Микротвердость с ростом степени обжатия увеличивается практически линейно — с 125 до 145 HV, что согласуется с общим изменением механических свойств и, очевидно, происходит только за счет нагартовки матрицы.

Влияние температуры отжига

В табл. 4 и 5 приведены механические свойства и показатели анизотропии холоднокатаных листов из сплава типа В-1579, прокатанных с различной степенью обжатия (52,4 и 76,2 %) и отожженных при различной температуре ($t_{отж}$ = 280, 320 и 360 °С).

В целом независимо от температуры отжига образцы, прокатанные с большей степенью обжатия, имеют более высокие прочностные характеристики. С ростом $t_{отж}$ происходят уменьшение пределов



ε_h = 0 % ε_h = 52,4 % ε_h = 76,2 %

Рис. 2. Микроструктура образцов после холодной прокатки с различной степенью обжатия (×500)

Fig. 2. Microstructure of samples after cold rolling with different reduction ratios (×500)

Таблица 4. **Влияние температуры окончательного отжига на механические свойства образцов из сплава В-1579**

Table 4. Effect of final annealing temperature on mechanical properties of V-1579 alloy samples

ε_h, %	$t_{отж}$, °С	Угол вырезки образцов, град	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
52,4	280	0	399,9	304,3	13,5
		45	390,6	298,4	18
		90	413,4	319,3	14,8
	320	0	405,2	305,4	14
		45	391,4	303	16,1
		90	391	294	14,6
	360	0	363,4	264,9	13
		45	358,9	260	20,3
		90	370,1	272,4	15,8
76,2	280	0	398	324,9	11
		45	426,1	360,1	15,4
		90	446,7	371,7	13,5
	320	0	334,4	321,7	12,4
		45	387,7	318,7	17,1
		90	424,2	347,7	15,1
	360	0	449	340,1	16,2
		45	403,9	315,7	20,7
		90	432	333,8	19,3

Таблица 5. **Влияние температуры окончательного отжига образцов из сплава В-1579 на показатели анизотропии**

Table 5. Effect of final annealing temperature of V-1579 alloy samples on anisotropy indices

ε_h, %	$t_{отж}$, °С	Угол вырезки образцов, град	μ	$\mu_{ср}$	Δμ
52,4	280	0	0,273	0,450	–0,199
		45	0,550		
		90	0,429		
	320	0	0,266	0,433	–0,144
		45	0,505		
		90	0,455		
	360	0	0,280	0,440	–0,124
		45	0,501		
		90	0,473		
76,2	280	0	0,299	0,489	–0,224
		45	0,601		
		90	0,455		
	320	0	0,272	0,488	–0,201
		45	0,588		
		90	0,504		
	360	0	0,331	0,510	–0,246
		45	0,633		
		90	0,442		

прочности и текучести и увеличение относительного удлинения. При этом разупрочнение протекает более интенсивно для образцов, прокатанных с меньшим обжатием.

Кроме того, для данных образцов анизотропия механических свойств в плоскости листа практически отсутствует, так же как и у холоднокатаных. Однако после отжига образцов, прокатанных с обжатием 76,2 %, появляется ярко выраженная анизотропия характеристик с максимумом пределов прочности и текучести в поперечном направлении.

После отжига для всех анализируемых режимов характер распределения показателей анизотропии в плоскости листа не уменьшается и соответствует деформационному типу текстур. Более того, после отжига значение коэффициента плоскостной анизотропии уменьшается по сравнению с холоднокатаным образцом. При этом чем больше была степень обжатия, тем меньше значение Δμ. С другой стороны, если для образцов, прокатанных с ε_h = = 52,4 %, с повышением температуры отжига величина Δμ возрастает, оставаясь в области отрицательных значений, то для образцов, подвергнутых деформации с ε_h = 76,2 %, она уменьшается.

В целом большими деформационными возможностями обладает материал после прокатки со степенью 52,4 % и отжига, так как у него наболее высокие значения показателей анизотропии.

Результаты влияния температуры окончательного отжига на технологические характеристики (табл. 6) хорошо согласуются с полученными данными при механических испытаниях и показателями анизотропии. Так, с увеличением температуры отжига деформационные возможности материала возрастают, что сопровождается ростом глубины лунки ($h_э$), высоты стаканчика при вытяжке ($h_в$) и коэффициента отбортовки ($K_о$). При этом технологические свойства образцов, прока-

Таблица 6. **Влияние температуры окончательного отжига холоднокатаных образцов на технологические свойства**

Table 6. Effect of the final annealing temperature of rolled samples on processing properties

ε_h, %	$t_{отж}$, °C	$h_э$, мм	$h_в$, мм	$K_о$
52,4	280	3,45	4	1,18
	320	3,46	4,8	1,20
	360	4,47	5,6	1,25
76,2	280	4,27	10,8	–
	320	4,33	11	–
	360	4,02	10,1	–

Таблица 7. **Влияние температуры окончательного отжига холоднокатаных образцов на долю фаз в их структуре**

Table 7. Effect of the final annealing temperature of cold-rolled samples on the proportion of phases

ε_h, %	$t_{отж}$, °C	Содержание фаз, %
52,4	280	19,44
	320	26,61
	360	25,22
76,2	280	23,64
	320	22,99
	360	24,07

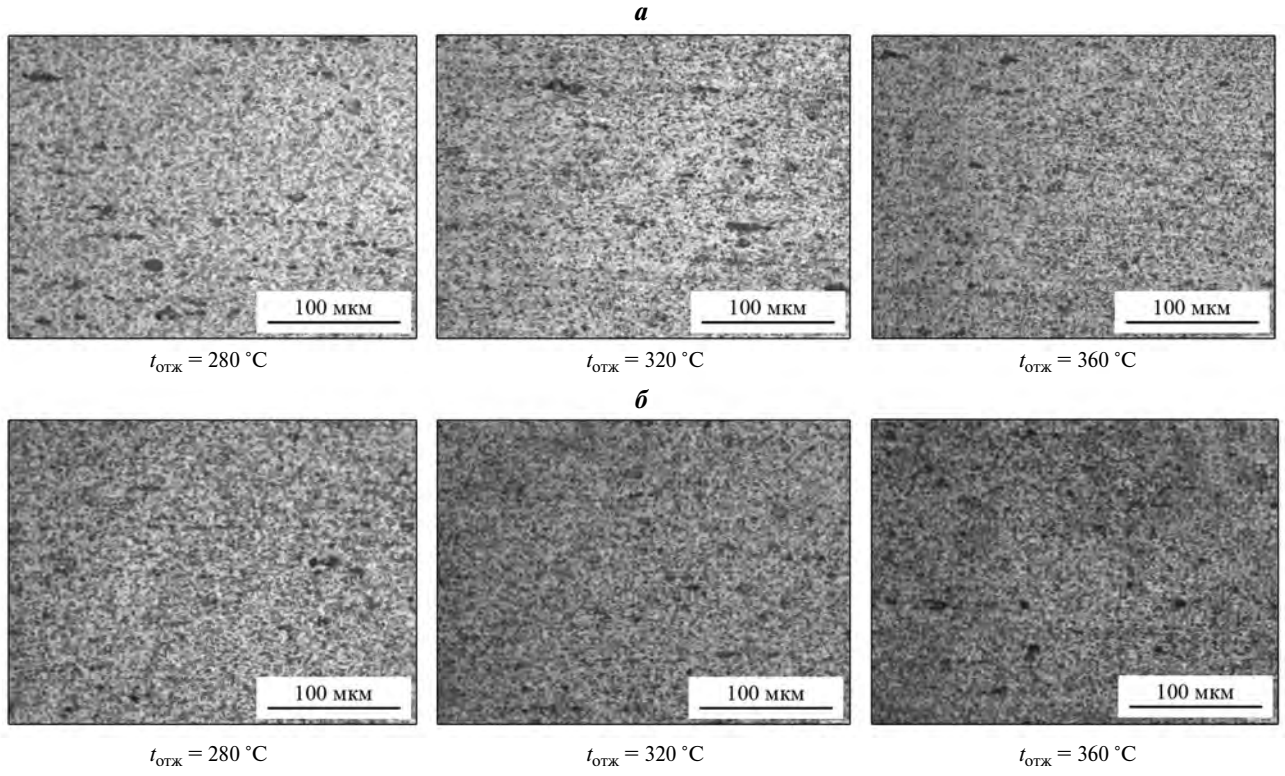


Рис. 3. Микроструктура холоднокатаных и отожженных образцов (×500)
а – обжатие при прокатке 52,4 %; ***б*** – 76,2 %

Fig. 3. Microstructure of cold-rolled and annealed samples (×500)
a – 52.4 % reduction during rolling; ***b*** – 76.2 % reduction during rolling

танных с большей степенью деформации, после отжига выше, чем у прокатанных с меньшим обжатием, независимо от температуры отжига.

Необходимо отметить, что исследуемые режимы прокатки и отжига не обеспечивают достаточных деформационных возможностей материала для осуществления вытяжки. Так, в ходе вытяжки образцов во всех случаях наблюдается отрыв дна стаканчика. Однако он происходит на разной глубине, что позволяет косвенно оценить способность к вытяжке.

Кроме того, даже по полученным образцам можно судить о фестонообразовании в процессе вытяжки — по искажению формы фланца. Так, при

вытяжке холоднокатаных со степенью деформации 76,2 % и отожженных образцов формируются явно выраженные фестоны под углом 45° к направлению прокатки. По образцам после прокатки с ε_h = 52,4 % определить характер фестонообразования не удалось из-за малости глубины стаканчика.

Как видно из рис. 3, с увеличением температуры отжига растет доля фаз в структуре. При этом более интенсивное их выделение происходит после прокатки с меньшим обжатием (табл. 7).

Заключение

Установлено, что с ростом степени обжатия при холодной прокатке листов из сплава В-1579 характер пластической анизотропии изменяется слабо и соответствует деформационному типу микроструктуры. Окончательный отжиг холоднокатаных листов из сплава В-1579 независимо от температуры не приводит к рекристаллизации микроструктуры. Скорее всего, присутствие выделений вторичной фазы Al_3Sc сдерживает протекание процесса рекристаллизации. Несмотря на это, с увеличением температуры отжига деформационные возможности материала растут, что подтверждается технологическими испытаниями. При этом технологические свойства образцов, прокатанных с большей степенью деформации до отжига, выше, чем у образцов, прокатанных с меньшим обжатием, независимо от температуры отжига.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10340).

Acknowledgments. *The research was funded by the grant of the Russian Science Foundation (Project № 20-79-10340).*

Литература/References

1. *Елагин В.И.* Научные труды С.М. Воронова по алюминиевым сплавам и их роль в современном металловедении. В кн.: *Металловедение и технология легких сплавов.* М.: ВИЛС, 2001. С. 5—15.
   Elagin V.I. Scientific works of S.M. Voronov on aluminum alloys and their role in modern metal science. In: *Metallovedeniye i tekhnologiya legkikh splavov.* Moscow: VILS, 2001. P. 5—15 (In Russ.).
2. *Кондратьева Н.Б., Золоторевский Ю.С.* Сплавы алюминия с магнием (магналии). В кн.: *Промышленные алюминиевые сплавы*: Справ. изд. (ред. Алиев С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др.). 2-е изд. перераб. и доп. М.: Металлургия, 1984. С. 37—51.
   Kondratieva N.B., Zolotorevsky Yu.S. Alloys of aluminum with magnesium (magnium). In: *Promyshlennye alyuminiyevye splavy*: Handbook (Eds. Aliyev S.G., Al't-man M.B., Ambartsumyan S.M. et al.). Moscow: Metallurgiya, 1984. P. 37—51 (In Russ.).
3. *Елагин В.И.* О легировании деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. В кн.: *Металловедение сплавов легких металлов.* М.: Наука, 1970. С. 51—59.
   Elagin V.I. On alloying wrought aluminum alloys with transition metals. In: *Metallovedeniye splavov legkikh metallov.* Moscow: Nauka, 1970. P. 51—59 (In Russ.).
4. *Елагин В.И.* Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975.
   Elagin V.I. Alloying of wrought aluminum alloys with transition metals. Moscow: Metallurgiya, 1975 (In Russ.).
5. *Willey L.A.* Aluminum—scandium alloy: Pat. No. 3619181 (US). 1971.
6. *Дриц М.Е., Каданер Э.С., Добаткина Т.В., Туркина Н.И.* О характере взаимодействия скандия с алюминием в богатой алюминием части системы Al—Sc. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1973. No. 4. С. 213—217.
   Drits M.E., Kadaner E.S., Dobatkina T.V., Turkina N.I. On the nature of the interaction of scandium with aluminum in the aluminum-rich part of the Al—Sc system. *Izv. AN SSSR. Metally.* 1973. No. 4. P. 213—217 (In Russ.).
7. *Дриц М.Е., Туркина Н.И., Каданер Э.С., Добаткина Т.В.* Структура и механические свойства сплавов алюминий—скандий. В кн.: *Редкие металлы в цветных сплавах*. М.: Наука, 1975. С. 160—167.
   Drits M.E., Turkina N.I., Kadaner E.S., Dobatkina T.V. Structure and mechanical properties of aluminum-scandium alloys. In: *Redkie metally v tsvetnykh splavakh*. Moscow: Nauka, 1975. P. 160—167 (In Russ.).
8. *Туркина Н.И., Кузьмина В.И.* Фазовые взаимодействия в системе Al—Mg—Sc. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1976. No. 4. С. 208—212.
   Turkina N.I., Kuzmina V.I. Phase interactions in the Al—Mg—Sc system. *Izv. AN SSSR. Metally.* 1976. No. 4. P. 208—212 (In Russ.).
9. *Каданер Э.С., Туркина Н.И.* Характер взаимодействия редкоземельных металлов с алюминием в двойных и тройных системах. В кн.: *Проблемы металловедения цветных сплавов*. М.: Наука, 1978. С. 71—76.
   Kadaner E.S., Turkina N.I. The nature of the interaction of rare earth metals with aluminum in binary and ternary systems. In: *Problemy metallovedeniya tsvetnykh splavov.* Moscow: Nauka, 1978. P. 71—76 (In Russ.).
10. *Рябов Д.К., Вахромов Р.О., Иванова А.О.* Влияние малых добавок элементов с высокой растворимостью

в алюминии на микроструктуру слитков и холоднокатаных листов из сплава системы Al—Mg—Sc. *Труды ВИАМ: Эл. науч.-техн. журн*. 2015. No. 9. Ст. 05. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 15.05.2017).

Ryabov D.K., Vakhromov R.O., Ivanova A.O. Influence of small additives of elements with high solubility in aluminum on the microstructure of ingots and cold-rolled sheets from an alloy of the Al—Mg—Sc system. *Trudy VIAM: Electronic journal*. 2015. No. 9. Art. 05. URL: http://www.viam-works.ru (accessed: 05.15.2017) (In Russ.).

11. *Kendig K.L., Miracle D.B.* Strengthening mechanisms of an Al—Mg—Sc—Zr alloy. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50 (16). P. 4165—4175.
12. *Ocenasek V., Slamova M.* Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al—Mg alloys. *Mater. Charact.* 2001. Vol. 47 (2). P. 157—162.
13. *Shen J., Chen B., Wan J., Shen J., Li J.* Effect of annealing on microstructure and mechanical properties of an Al—Mg—Sc—Zr alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. Vol. 838. Art. 142821.
14. *Lee S., Utsunomiya A., Akamatsu H., Neishi K., Furukawa M., Horita Z., Langdon T.G.* Influence of scandium and zirconium on grain stability and superplastic ductilities in ultrafine-grained Al—Mg alloys. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50 (3). P. 553—564.
15. *Gholinia A., Humphreys F.J., Prangnell P.B.* Production of ultra-fine grain microstructures in Al—Mg alloys by coventional rolling. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50 (18). P. 4461—4476.
16. *Akamatsu H., Fujinami T., Horita Z., Langdon T.G.* Influence of rolling on the superplastic behavior of an Al—Mg—Sc alloy after ECAP. *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44 (5). P. 759—764.
17. *Sitdikov O., Sakai T., Avtokratova E., Kaibyshev R., Tsuzaki K., Watanabe Y.* Microstructure behavior of Al—Mg—Sc alloy processed by ECAP at elevated temperature. *Acta Mater.* 2008. Vol. 56 (4). P. 821—834.
18. *Mathew R.T., Singam S., Ghosh P., Masa S.K., Prasad M.J.N.V.* The defining role of initial microstructure and processing temperature on microstructural evolution, hardness and tensile response of Al—Mg—Sc—Zr (AA5024) alloy processed by high pressure torsion. *J. Alloys Compd*. 2022. Vol. 901. Art. 163548.
19. *Li R., Wang M., Yuan T., Song B., Chen C., Zhou K., Cao P.* Selective laser melting of a novel Sc and Zr modified Al—6.2 Mg alloy: Processing, microstructure, and properties. *Powder Technol*. 2017. Vol. 319. P. 117—128.
20. *Ren Y., Dong P., Zeng Y., Yang T., Huang H., Chen J.* Effect of heat treatment on properties of Al—Mg—Sc—Zr alloy printed by selective laser melting. *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 574. Art. 151471.
21. *Zhu Y., Zhao Y., Chen B.* A study on Sc- and Zr-modified Al—Mg alloys processed by selective laser melting. *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. Vol. 833. Art. 142516.
22. *Гречников Ф.В.* Деформирование анизотропных материалов (Резервы интенсификации). М.: Машиностроение, 1998.

Grechnikov F.V. Deformation of anisotropic materials (Reserves of intensification). Moscow: Mashinostroyenie, 1998 (In Russ.).

23. *Mizeraa J., Drivera J.H., Jezierskab E., Kurzydlowski K.J.* Studies of the relationship between the microstructure and anisotropy of the plastic properties of industrial aluminum-lithium alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 1996. Vol. 212. No. 1. P. 94—101.
24. *Dittenber D.B., Ganga Rao H.S.V.* Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Pt. A: Appl. Sci. Manufact.* 2012. Vol. 43. No. 8. P. 1419—1429.
25. *Choia S.-H., Barlat F.* Prediction of macroscopic anisotropy in rolled aluminum-lithium sheet. *Scripta Mater.* 1999. Vol. 41. No. 9. P. 981—987.
26. *Longzhou M., Jianzhong C., Xiaobo Z.A.* A study on improving the cold-forming property of Al—Mg—Li alloy 01420. *Adv. Perform. Mater.* 1997. Vol. 4. P. 105—114.

ЕФИМ ПАВЛОВИЧ СЛАВСКИЙ ВЛАДИКАВКАЗСКИЙ ЭТАП БИОГРАФИИ

© 2022 г. **С.Р. Чеджемов**

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет) (СКГМИ (ГТУ)), г. Владикавказ, Россия

Северо-Осетинская государственная медицинская академия (СОГМА), г. Владикавказ, Россия

Аннотация: Описан начальный этап (с 1932 по 1940 г.) становления видного руководителя отечественной индустрии, организатора советского атомного производства Ефима Павловича Славского. Работая по распределению начальником металлургического цеха, а затем и директором завода «Электроцинк» (в те годы «Кавцинк», г. Владикавказ), он проявил незаурядные организаторские способности и по сути дела выступил инициатором творческого союза между учеными только что созданного Северо-Кавказского института цветных металлов (ныне – Северо-Кавказский горно-металлургический институт) и инженерами завода. Это явилось основой успешной деятельности предприятия – флагмана индустрии юга нашего Отечества. Автор считает необходимым продолжение исследований основных мероприятий советской власти по формированию оборонного потенциала нашей страны и воссоздания творческого облика Е.П. Славского – трижды Героя Социалистического Труда – высшей трудовой награды в СССР.

Ключевые слова: Е.П. Славский, Владикавказ, завод «Электроцинк», индустриализация, интеллигенция.

Чеджемов С.Р. – канд. ист. наук, докт. пед. наук, профессор кафедры теории и истории государства и права СКГМИ (ГТУ) (362004, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева,40), профессор кафедры организации здравоохранения СОГМА (362019, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Пушкинская, 40). E-mail: srchedgemov@mail.ru.

Введение

Ефим Павлович Славский родился 26 октября [7 ноября н. ст.] 1898 г. в селе Макеевка, в те годы находящемся в Области Всевеликого Войска Донского, а скончался 28 ноября 1991 г. в Москве и был похоронен на Новодевичьем кладбище.

С 1957 по 1986 г. он был министром (председателем Госкомитета) Министерства среднего машиностроения СССР. Именно под этим термином — не «малого» и не «большого», но машиностроения — Управление по охране государственных тайн в печати скрывало наименование ведомства, где проектировался и ковался атомный щит и меч нашей страны. Печать секретности и личная скромность во многом определили то обстоятельство, что трудовая биография, да и личная жизнь Е.П. Славского практически отсутствуют в научной литературе, за исключением лишь его собственной работы[1]. В мемуаристике о нем писали академики А.Д. Сахаров и В.А. Легасов, вскользь упоминает историк Ф. Киреев в своих краеведческих работах, а также И. Дзантиев в публицистических материалах.

В настоящей работе описан владикавказский период (1932—1940 гг.) деятельности Ефима Павловича, когда проявился его организаторский талант во время жизни в столице Северной Осетии — г. Владикавказе, ставшем в 1930-е годы «горным Кембриджем». Именно в то время, будучи руководителем крупнейшего металлургического предприятия, он добился тесной связи с только что открытым металлургическим вузом Северного Кавказа — Северо-Кавказским институтом цветных металлов (ныне — Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет) (СКГМИ (ГТУ)). Из его выпускников 47 человек стали лауреатами Ленинской и Государственной премий СССР (четверо из них — неоднократно), 12 человек получили звание Героя Социалистического Труда. Многие выпускники стали известными государственными и политическими деятелями, руководителями и ведущими специалистами крупнейших предприятий страны, а также видными и авторитетными учеными.

[1] *Славский Е.П.* Когда страна стояла на плечах ядерных гигантов. *Военно-исторический журнал*. 1993. № 9. С. 13—24.

Е.П. Славский

К сожалению, в республике сегодня почти ничего не напоминает о Е.П. Славском, разве что обветшалый бронзовый бюст у входа на некогда всемирно известный завод «Электроцинк». В советские времена его продукция была востребована почти в двух десятках государств. Один из некогда градообразующих заводов столицы Осетии—Алании, столь нелюбимый многими экологами, был закрыт в феврале 2019 г. после происшедшего при очень странных обстоятельствах пожара.

Так кем же был Ефим Славский?

Начало его трудовой биографии приходится на 1912 г., когда он в 14-летнем возрасте спустился в угольную шахту. После Октябрьской революции добровольно ушел в Красную армию в знаменитую конницу С.М. Буденного и почти 10 лет с шашкой наголо доблестно служил трудовому народу. В 1928 г. перед страной стояли грандиозные задачи первых пятилеток — индустриализация, кооперация, культурная революция. Все эти ипостаси социализма сошлись в биографии Ефима Павловича. Он поступил на обучение в Московскую горную академию, которая впоследствии стала основой для создания ряда специализированных вузов страны, в том числе Московского института цветных металлов и золота (ныне — НИТУ «МИСиС»). После его окончания в 1933 г. получил звание инженера по специальности «Золотодобыча и цветная металлургия» и был направлен в столицу Северной Осетии — г. Владикавказ, где шло становление нового предприятия «Электроцинк» на базе бывшего завода «Кавцинк».

В те годы — конец первой и начало второй пятилетки — в экономике Советского Союза происходили такие процессы, как плановость и директивность, а любой регион страны воспринимался как совокупность производительных сил в общегосударственной системе производственных отношений. Это замечание в полной мере характеризует положение дел в индустриальном развитии Северной Осетии. На заводе «Электроцинк» Ефим Славский пройдет все этапы кадрового роста — от начальника цеха до директора флагмана осетинской индустрии. Много времени и сил будет отдано делу всей его жизни — организации производства.

Однако помимо заслуженной славы не обошли его стороной и репрессии. В год принятия Сталинской конституции (1936 г.) некие «бдительные товарищи» узрели в подающем надежды начальнике

Бронзовый бюст Е.П. Славского у проходной бывшего завода «Электроцинк» во Владикавказе

троцкиста. Из анализа протокола заседания бюро Северо-Осетинского обкома ВКП(б) от 4 сентября 1936 г. становятся ясными не только абсурдность обвинения, но и то обстоятельство, что здесь молодой руководитель стал заводилой в полезных начинаниях национальной технической интеллигенции. В доносе ее назовут «националистической группой инженеров», перечисляя ее членов пофамильно, — Кулиев, Цирихов, Мамсуров, Гуриев, которые якобы проводили работу против руководства завода «Электроцинк» в лице его директора Е.И. Осепяна и секретаря парткома завода Ф.Г. Кокова. Это была часть прокатившихся по стране репрессий, которые были признаны самим И.В. Сталиным и советскими руководителями как «ежовские». Позднее их назовут «сталинскими репрессиями». Однако в целом советская государственная система работала успешно, хотя и не без огрехов. «Движение вверх» СССР по социально-экономическим показателям было несравнимым с другими странами, и был повышенный интерес к нашей стране во всем мире со стороны как трудящихся, так и интеллигенции, который потом мы подрастеряем под предлогом борьбы с советским прошлым.

В те далекие 1930—1940 годы в Северной Осетии Е.П. Славский добился определенной, как тогда говорили, смычки науки и производства. Одна из первых моделей этого была выстроена им на заводе: задачи индустриализации тесно переплетались с повышением культурного уровня сотрудников завода и их профессионального роста. Нам представляется, что именно этим и объясняется инкриминируемая ему дружба с якобы троцкистом — директором фабрично-заводского училища завода «Электроцинк» Н.П. Цириховым. В те годы среди рабочих завода имелось много малограмотных. Так, согласно переписи[1] 1928 г. только в столице республики их было 5300 человек.

Неграмотные рабочие были и на заводе, который в связи с расширением производства привлекал на работу многих выходцев из близлежащих осетинских сел (ныне — городов) Алагир, Ардон, Христиановское (ныне г. Дигора), Тулатово (ныне г. Беслан) и таких крупных селений, как Гизель, Заманкул, Карман-Синдзикау, Мизур, Садон, Сурх-Дигора, Хумалаг и некоторые другие. Именно они и определялись на обучение без отрыва от производства в заводское ФЗУ, благодаря чему в отчете чрезвычайной комиссии ликвидации неграмотности по Северной Осетии завод был признан одним из лучших по показателям грамотности сотрудников.

Завод «Электроцинк»

Несколько ранее (26 августа 1931 г.) Высший совет народного хозяйства СССР в целях необходимости удовлетворения потребностей цветной металлургии в инженерных кадрах предложил организовать во Владикавказе новый технический вуз и включить его в «титульные списки вузов под наименованием «Северо-Кавказский институт цветных металлов» (ныне — Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет) СК ГМИ (ГТУ)).

Нам представляется, что в решении об открытии такого вуза во Владикавказе немаловажную роль сыграл последний председатель ВСНХ СССР, видный деятель нашего государства Григорий Константинович Орджоникидзе, больше известный по революционному псевдониму Серго Орджоникидзе. Он не раз бывал в Северной Осетии, руководил установлением здесь советской власти вместе с С.М. Костриковым (Кировым). Они оба еще с дореволюционных времен знали нужды и чаяния местных жителей, равно и то, что передовая интеллигенция Северной Осетии начиная с 90-х годов XIX в. настойчиво добивалась открытия в крае высшего учебного заведения.

Вместе с тем в открытии вуза огромную роль сыграло и обращение руководства завода «Кавцинк» еще до приезда Е.П. Славского. Первый учебный год в Северо-Кавказском институте цветных металлов начался 1 октября 1931 г. с 12 сту-

[1] Культурное строительство в Северной Осетии. 1917—1941: Сб. документов в 2-х т. Орджоникидзе: Образование, 1974. Т. 1. Док. № 163.

дентами, переведенными сюда из Новочеркасского института. Они обучались по ускоренной программе, и в декабре 1932 г. состоялся первый выпуск инженеров по специальности «Металлургия цветных металлов». Профессорско-преподавательский состав института формировался за счет как местных кадров (Л.Н. Пламеневский, Г.В. Москаленко, В.Н. Федоров, М.Т. Беркович и др.), так и преподавателей из вузов Новочеркасска, Днепропетровска и Томска (профессора В.Г. Агеенков, А.М. Брезгунов, В.Я. Мостович, доценты С.М. Анисимов, М.П. Верховцев, А.А. Ульянов). В 1932 г. состоялся прием 170 первокурсников.

В 1932 г. в вузе была открыта специальность «Разработка рудных и россыпных месторождений». Тогда же институт стал выполнять заказы предприятий Народного комиссариата тяжелой промышленности, который возглавлял Серго Орджоникидзе, и реализовывать разработанную Е.П. Славским (тогда еще начальником цеха) технологию получения электролитного цинка из местного материала — рудников, находящихся на территории Алагирского района Северной Осетии.

Можно с уверенностью сказать, что в предвоенные годы завод «Электроцинк» выполнял не только производственные, но и специальные научно-исследовательские работы, имеющие особое значение для оборонной промышленности. Это была очень важная задача не только регионального, но и государственного уровня, поскольку поиск и добыча свинцово-цинковых месторождений в Северной Осетии — традиционно аграрном регионе, оказывали существенное влияние на общий уровень промышленного производства в условиях индустриализации страны. И конечно же, когда в 1934 г. на предприятии впервые в СССР был выплавлен чистый электролитный цинк с содержанием в нем 99,9 % металла, это стало ярким подтверждением успешной производственной деятельности Е.П. Славского как начальника цеха. Образец полученного электролитного цинка массой 30 кг с маркой «Севкавцинк» был доставлен в Москву и вручен заместителю председателя Совнаркома СССР В.В. Куйбышеву.

После этого авторитет молодого «капитана» металлургического производства стал достоянием широкой гласности на просторах великих строек индустриализации, а местное начальство, вместо того чтобы по достоинству оценить служебное рвение и энтузиазм своих сотрудников, скорее всего испугалось за свои должности, что, как нам кажется, и послужило причиной партийных взысканий Е. Славского. Инкриминировали ему и поддержку осетинской интеллигенции, в частности дружбу с А.Е. Гуриевым, впоследствии долгие годы проработавшим проректором и ректором СКГМИ. Ныне научно-педагогические традиции продолжает его внук С.М. Гуриев.

Отметим, что все вышеназванные «троцкисты» были осетинами. Создавая индустрию в Осетии, тогдашнее руководство страны было заинтересовано в создании и упрочении инженерно-управлен-

Центральный вход в Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)

ческого аппарата кадрами коренной национальности. Новаторские предложения инженеров во главе с Е.П. Славским, имеющих базовое техническое образование и опыт работы у сталелитейных печей, пришлись не по душе руководству завода в лице его директора В.И. Осепяна и пр. Не имея базового профессионального образования, они производственную деятельность отождествляли с чисто пропагандистскими функциями, что и вызывало справедливую критику специалистов-металлургов Ефима Славского и его коллег.

Это обстоятельство актуально и сегодня, когда вновь заговорили о значимости такого понятия, как «инженерная педагогика», и общество осознало необходимость не только гуманитарного, но и естественно-математического направления в научных изысканиях, чему было посвящено несколько научно-практических конференций и опубликованы результаты серьезных исследований на эту тему.

Необходимо использовать и отечественные наработки, которые тогда осуществлял Е.П. Славский на руководимом им предприятии в тандеме с Северо-Кавказским горно-металлургическим вузом и горно-металлургическим техникумом. Качественная работа завода требовала как психолого-педагогических навыков в управлении производственным коллективом, так и знаний техники и технологии металлургического производства не только высшего и среднего, но и начального уровней. Организованное при заводе по инициативе Е.П. Славского фабрично-заводское училище работало по плану, который очень напоминает современный уровень бакалавриата.

Резюмируя вышеизложенное, хочется отметить, что Ефим Павлович в 1930-е годы во Владикавказе по сути дела разработал и на практике применил концепцию профессиональной педагогики на примере сталелитейного производства. Позднее, спустя годы, многие практические инновации в области инженерной педагогики, внедряемые им в то время во Владикавказе на практическом уровне при подготовке специалистов для завода «Электроцинк», в СКГМИ будут перекликаться с теоретическими разработками таких выдающихся отечественных ученых в области психолого-педагогических наук, как Герой Советского Союза, академик АПН СССР, докт. пед. наук, проф. С.Я. Батышев и известный ученый, канд. фил. наук Г.П. Щедровицкий.

На заводе, как и в целом по стране, особое внимание уделялось оборонно-массовой работе. В предвоенной Осетии культивировалось более 20 видов спорта. Особенно большой популярностью пользовались лыжные секции, кавалерийские и аэроклубы, а также другие спортивные коллективы. Все они были созданы и действовали на предприятии. Помимо организационно-образовательной деятельности Е.П. Славский выступил

Старейший корпус СКГМИ (ГТУ)

Дворец культуры металлургов

инициатором организации производственной медицины. Созданная при нем специализированная городская больница в народе до сих пор именуется «Электроцинковская». Ныне это центральная клиническая больница скорой помощи. Она «выросла» из действовавшего при заводе «Кавцинк» здравпункта.

Е.П. Славский помимо строительства больницы для рабочих и служащих завода добился открытия в каждом цехе медицинского пункта. В них работали фельдшер и санитар, имелось все необходимое для оказания неотложной помощи при несчастных производственных случаях. В 1937 г. также за счет средств Народного комиссариата здравоохранения РСФСР, по инициативе Ефима Павловича и руководства республики, было открыто туберкулезное отделение больницы в Нузале для шахтеров, работающих на рудниках Алагирского района, сырье из которых поступало на переработку в «Электроцинк».

И конечно же, характеризуя социально-экономические инициативы директора Е.П. Славского, нельзя не отметить его вклад в культурно-массовую работу на вверенном ему производстве. До сих пор служит делу культурного просвещения капитальное и величественное здание — дворец культуры металлургов. Идея его строительства возникла еще до Октябрьской революции, но сделать его настоящим очагом культуры для завода удалось только во время директорства Ефима Павловича.

Кипучая детальность не только в производственной жизни, но и в обеспечении достойных социальных условий жизни рабочих и служащих завода — вот основные черты того «национализма» Е. Славского, в котором его упрекали в постановлении обкома ВКП(б). Его деятельность на деле означала заботу о подготовке национальных кадров, а упреки в троцкизме являлись обычной в те годы практикой шельмования неугодных лиц. Конечно же, Ефим Павлович ничего общего ни с Л.Д. Троцким, ни с его учением не имел. Он был государственник и патриот, и эти свойства его профессионального облика раскрылись уже на этапе его первой крупной административной должности директора завода во Владикавказе, а позднее не раз подтверждались на просторах нашей великой страны — СССР.

Перед самой войной опыт Е. Славского по организации качественной работы металлургического предприятия замечают в союзном министерстве и его назначают, как тогда было принято говорить «на укрепление», директором Днепровского алюминиевого завода в Запорожье. Но сколь бы стремительно не развивался дальнейший головокружительный карьерный рост Е.П. Славского, начинался он в Северной Осетии, и это наиболее неисследованная часть его биографии.

СЕРГЕЮ ВЛАДИМИРОВИЧУ МАМЯЧЕНКОВУ – 60 ЛЕТ

19 июля 2022 г. исполнилось 60 лет Сергею Владимировичу Мамяченкову — докт. техн. наук, ст. науч. сотруднику, зав. кафедрой металлургии цветных металлов Института новых материалов и технологий Уральского федерального университета (УрФУ, г. Екатеринбург).

С.В. Мамяченков в 1984 г. окончил Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова (ныне УрФУ) по специальности «Металлургия цветных металлов», после чего остался работать в институте на кафедре металлургии цветных металлов (МЦМ), где прошел путь от инженера до профессора и заведующего кафедрой МЦМ УрФУ (с 2018 г.). Защитил кандидатскую диссертацию в 1993 г., докторскую — в 2009 г.

Нужно отметить, что руководство кафедрой досталось Сергею Владимировичу в тяжелые «пандемийные» годы, когда нужно было срочно перестраивать учебный процесс, переводить все виды занятий на «удаленку», а сотрудников — на самоизоляцию. При этом важно было не растерять ни коллег, ни студентов, часть из которых — иностранцы, и обеспечить качество и бесперебойность образовательного процесса. Это испытание было им с честью выдержано, а коллектив кафедры приобрел новые навыки. Показатели научной и учебной деятельности кафедры в период 2018—2022 гг. существенно выросли: было защищено несколько кандидатских диссертаций и 3 докторских.

Научная деятельность С.В. Мамяченкова посвящена теории гидрометаллургических и электрохимических процессов, разработке технологий комплексной переработки первичного и техногенного сырья, экологизации производств цветной металлургии. Он является соавтором и научным редактором 2 монографий, учебника для вузов, 12 учебных пособий. Им опубликовано более 300 научных работ (статей, докладов, патентов). Результаты научной работы многократно были представлены на различных конференциях и конкурсах, отмечены премиями и дипломами.

С.В. Мамяченков подготовил более 40 инженеров, бакалавров и магистров. Он читает спецкурс «Комплексная переработка техногенных отходов цветных металлов», с удовольствием занимается со студентами, руководит аспирантами. Сергей Владимирович щедро делится с коллегами научными идеями, которые воплощаются в кандидатские и докторские диссертации, а также в реальные усовершенствования технологических процессов. Выпускники Сергея Владимировича востребованы на предприятиях цветной металлургии, занимают ответственные посты в структурах Русской медной компании (г. Екатеринбург) и Уральской горно-металлургической компании (г. Верхняя Пышма).

Следует отметить многолетнее плодотворное сотрудничество С.В. Мамяченкова с вузами Казахстана: чтение курсов лекций магистрантам, руководство подготовкой PhD-докторантов в университетах Алматы и Усть-Каменогорска. В настоящее время он обеспечивает взаимодействие УрФУ и Национального университета Улан-Батора в организации «двойной» магистратуры для студентов РФ и Монголии.

С 2014 г. Сергей Владимирович является активным членом редколлегии нашего журнала, в продвижение которого он внес существенный вклад.

За добросовестный труд С.В. Мамяченков награжден почетными грамотами министра образования и науки РФ (2015 г.), Министерства промышленности и науки Свердловской обл. (2010 г.), благодарственным письмом губернатора Свердловской обл. (2010 г., 2020 г.), почетной грамотой Уральской горно-металлургической компании (2005 г.), почетным знаком отличия «За заслуги перед Уральской горно-металлургической компанией» III степени (2014 г.), а также почетными грамотами УрФУ и благодарностями ректора.

Сергей Владимирович обладает энциклопедическими профессиональными знаниями, интеллигентностью и деликатностью, тонким чувством юмора, благожелательным отношением к коллегам и студентам, за что и пользуется их заслуженным уважением.

Коллеги, ученики и друзья сердечно поздравляют Сергея Владимировича с 60-летием, желают творческого долголетия, успехов во всех начинаниях, исполнения самых заветных желаний!

ПМиФП
ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

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 вызов, 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) ВИНИТИ.

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

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

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

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

В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса.
По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

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) 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), 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**