

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 29, № 1, 2023

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

IZVESTIYA
NON-FERROUS
METALLURGY

Vol. 29, No. 1, 2023

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 Issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Том 29, № 1 2023

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год <http://cvmet.misis.ru>

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней

Журнал включен в базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ

Учредитель



ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4
<http://www.misis.ru>

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов
д.т.н., академик РАЕН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Заместитель главного редактора

Владислава Анатольевна Игнаткина
д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Редакционная коллегия

Е.В. Агеев – д.т.н., ЮЗГУ, г. Курск
М.В. Ананьев – д.х.н., АО «Гиредмет», г. Москва
Н.А. Белов – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Е.В. Богатырева – д.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва
Г.М. Вольдман – д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ф.В. Гречников – д.т.н., акад. РАН, проф., СНИУ, г. Самара
Д.В. Гундеров – д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа
В.Б. Деев – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
В.М. Денисов – д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Д.В. Дробот – д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ю.П. Зайков – д.х.н., проф., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Р.Х. Залавутдинов – к.ф.-м.н., ИФХЭ РАН, г. Москва
С.В. Мамяченков – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
З.А. Мансуров – д.х.н., проф., Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан
Н.В. Немчинова – д.т.н., проф., ИРНТУ, г. Иркутск
К.В. Никитин – д.т.н., проф., СамГТУ, г. Самара
П.В. Поляков – д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Е.С. Прусов – к.т.н., доцент, ВлГУ, г. Владимир
В.Н. Рычков – д.х.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
Г.А. Салищев – д.т.н., проф., НИУ «БелГУ», г. Белгород
В.М. Сизяков – д.т.н., проф., СПГУ, г. Санкт-Петербург

Б.Б. Страумал – д.ф.-м.н., проф., ИФТТ РАН, г. Черноголовка
О.Ю. Ткачева – д.х.н., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Б.Б. Хина – д.ф.-м.н., доц., ФТИ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
Д.В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
D.V. Louzguine – Prof., Dr., Tohoku University, Japan
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Yücel Onuralp – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Редакция журнала

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1.
НИТУ МИСИС
Тел.: +7 (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.
Перерегистрация ПИ № ФС77-79229 от 25.09.2020 г.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»

Ведущий редактор – А.А. Кудинова
Выпускающий редактор – О.В. Соснина
Дизайн и верстка – Е.А. Легкая

Подписано в печать 13.02.2023. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5
Заказ 16756. Цена свободная

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17



© НИТУ МИСИС, Москва, 2023
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2023



Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives

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: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal)

Founder



National University of Science and Technology "MISIS"
Address: 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia
<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russia

Deputy Editor

Vladislava A. Ignatkina

Prof., Dr. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

Editorial Board

Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
E.V. Ageev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia
M.V. Ananyev – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia
N.A. Belov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
E.V. Bogatyreva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.B. Deev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Denisov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
D.V. Drobot – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
F.V. Grechnikov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia
D.V. Gunderov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia
B.B. Khina – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
D.V. Louzguine – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan
S.V. Mamyachenkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
Z.A. Mansurov – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
N.V. Nemchinova – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia
K.V. Nikitin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Samara State Technical University, Samara, Russia
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
P.V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

E.S. Prusov – Cand. Sci. (Eng.), Vladimir State University, Vladimir, Russia
V.N. Richkov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
G.A. Salishchev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Belgorod National Research University, Belgorod, Russia
D.V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Sizyakov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
B.B. Straumal – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region
O.Yu. Tkacheva – Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G.M. Vol'dman – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research "Demokritos", Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Onuralp Yücel – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
Yu.P. Zaikov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia
R.Kh. Zalavutdinov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Editorial Staff

Address: NUST MISIS, build 1, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

Phone: +7 (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. ФС77-79229 (25.09.2020)

Subscription: Ural-Press Agency

Leading Editor – A.A. Kudinova

Executive Editor – O.V. Sosnina

Layout Designer – E.A. Legkaya

Signed print 13.02.2023. Format 60×90 1/8.

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 10.5

Order 16756. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House

4 Leninskiy Prosp., Moscow, 119049 Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17



Обогащение руд цветных металлов

- 5 Лавриненко А.А., Лусинян О.Г., Кузнецова И.Н., Оленников В.Г.
Получение медного концентрата при обогащении железных руд

Металлургия цветных металлов

- 16 Новиков Д.О., Галкова Л.И., Мальцев Г.И.
Утилизация сульфидно-мышьяковистого кека
- 26 Булатов К.В., Жуков В.П., Братыгин Е.В., Томилов Н.А., Меньшиков В.А.
Исследование физических явлений в барботажной зоне плавильного агрегата «Победа» методом холодного моделирования. Сообщение 3. Гидрогазодинамика комбинированной продувки жидкости газом с помощью донной и боковой фурм

Литейное производство

- 39 Баженов В.Е., Баранов И.И., Лыскович А.А., Колтыгин А.В., Санников А.В., Кярамян К.А., Белов В.Д., Павлиннич С.П.
Исследование литейных, механических, коррозионных свойств и пожароопасности магниевых сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43

Металловедение и термическая обработка

- 56 Зорин И.А., Арышенский Е.В., Дриц А.М., Коновалов С.В., Комаров В.С.
Влияние гафния на литую микроструктуру в сплаве 1570
- 66 Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Калиева А.К., Жаканбаев Е.А., Мамырбаев А.К.
сформированные наночастицами сплавы V–Cd: получение, фазовый состав и структура
- 75 Разумовский М.И., Родин А.О., Бокштейн Б.С.
Взаимная диффузия в системах на основе тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой: титан–тантал и титан – многокомпонентный (высокоэнтропийный) сплав

Хроника

- 84 Памяти Владимира Александровича Лебедева

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 5 Lavrinenko A.A., Lucinian O.G., Kuznetsova I.N., Olennikov V.G.
Obtaining copper concentrate during iron ore processing

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 16 Novikov D.O., Galkova L.I., Maltsev G.I.
The disposal of sulfide-arsenic cake
- 26 Bulatov K.V., Zhukov V.P., Bratygin E.V., Tomilov N.A., Menshchikov V.A.
Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modeling method Part 3. The hydro-gas dynamics of combined blowing of liquid by gas using bottom and lateral lances

Foundry

- 39 Bazhenov V.E., Baranov I.I., Lyskovich A.A., Koltigin A.V., Sannikov A.V., Kyaramyan K.A., Belov V.D., Pavlinich S.P.
Investigation of castability, mechanical, corrosion properties and flammability of the ML-OPB and EWZ43 magnesium alloys

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 56 Zorin I.A., Aryshensky E.V., Drits A.M., Konovalov S.V., Komarov V.S.
Effect of hafnium on cast microstructure in alloy 1570
- 66 Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Kaliyeva A.K., Zhakanbayev E.A., Mamyrbayev A.K.
V–Cd nanoparticle-formed alloys: fabrication, phase composition and structure
- 75 Razumovsky M.I., Rodin A.O., Bokstein B.S.
Interdiffusion in refractory metal systems with a BCC lattice: titanium–tantalum and titanium–multicomponent (high-entropy) alloy

Chronicle

- 84 In memory of Vladimir Alexandrovich Lebedev

УДК 622.765

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-5-15>

Научная статья

Research article



Получение медного концентрата при обогащении железных руд

А.А. Лавриненко¹, О.Г. Лусинян¹, И.Н. Кузнецова¹, В.Г. Оленников²

¹ Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н.В. Мельникова РАН
111020, Россия, г. Москва, Крюковский тупик, 4

² ООО НПФ «Машгео»
300026, Россия, г. Тула, ул. Скуратовская, 105

✉ Анатолий Афанасьевич Лавриненко (lavrin_a@mail.ru)

Аннотация: Приведены данные по комплексной переработке железной руды одного из месторождений Республики Казахстан, которая предусматривает несколько операций мокрой магнитной сепарации с доизмельчением полученных черновых продуктов и последующую их перемешку с получением кондиционного железного концентрата, содержащего 65–66 % железа при извлечении 79–80 % Fe и 2,2–2,5 % Si. Установлено, что при магнитном обогащении исследуемой руды медные минералы концентрируются в хвостах магнитной сепарации и содержание меди в них повышается с 0,093 до 0,2 %. Разработана схема и реагентный режим получения кондиционного медного концентрата из хвостов магнитного обогащения. Для получения медного концентрата хвосты магнитной сепарации подвергаются доизмельчению в известковой среде до крупности 75 % класса –0,071 мм. После двух операций основной медной флотации с применением жидкого стекла, бутилового ксантогената и вспенивателя МИБК получают отвальные хвосты. Пенный продукт первой основной флотации дважды перечищается. В результате получается медный концентрат с содержанием, %: 15,2 Cu, 26,5 Fe, 17,5 S, 3,47 Si, 1,4 Al и 8,5 Zn, который соответствует марке КМ-7 (ГОСТ Р 52998–2008). Отвальные хвосты содержат, %: 0,08 Cu, 20,1 Fe, 0,25 S, 16,2 Si, 6,4 Al и 0,045 Zn. Рассмотрено влияние на процесс медной флотации ксантогенатов с различной длиной и строением углеводородного радикала, а также Хостафлотов и амилового аэрофлота. Подтверждена высокая эффективность бутилового ксантогената при флотации медных минералов.

Ключевые слова: мокрая магнитная сепарация, железная руда, бутиловый ксантогенат, аэрофлот, Хостафлоты, медный концентрат

Для цитирования: Лавриненко А.А., Лусинян О.Г., Кузнецова И.Н., Оленников В.Г. Получение медного концентрата при обогащении железных руд. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29 (1): 5–15. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-5-15>

Obtaining copper concentrate during iron ore processing

A.A. Lavrinenko¹, O.G. Lucinian¹, I.N. Kuznetsova¹, V.G. Olennikov²

¹ Institute of Complex Development of Mineral Resources n.a. Acad. N.V. Melnikov of the Russian Academy of Sciences
4 Kryukovsky impasse, Moscow, 111020, Russia

² LLC NPF “Mashgeo”
105 Skuratov str., Tula, 300026, Russia

✉ Anatolii A. Lavrinenko (lavrin_a@mail.ru)

Abstract: The data on the complex processing of iron ore from one of the deposits of the Republic of Kazakhstan, which involves several operations of wet magnetic separation with re-grinding of raw products and their subsequent refining to produce a conditioned iron concentrate

with 65–66 % iron containing 79–80 % Fe and 2.2–2.5 % Si, are presented. It was found that during the magnetic enrichment of the ore under study, the copper minerals concentrate in the magnetic separation tailings and the copper content in them increases from 0.093 to 0.2 %. A scheme and reagent system have been developed for the recovery of conditioned copper concentrate from magnetically enriched tailings. To obtain copper concentrate, magnetic separation tailings are subjected to regrinding in a lime medium to a fineness of 75 μ m of the –0.071 mm grade. After two operations of the main copper flotation with the use of water glass, butyl xanthate and frother MIBK, waste tailings are obtained. The froth product of the first basal flotation is cleaned twice. The result is a copper concentrate containing 15.2 % copper, 26.5 % iron, 17.5 % sulfur, 3.47 % silicon, 1.4 % aluminum and 8.5 % zinc, which corresponds to the KM-7 grade according to GOST R 52998-2008. Waste tailings contain: copper 0.08 %, iron 20.1 %, sulfur 0.25 %, silicon 16.2 %, aluminum 6.4 % and zinc 0.045 %. The influence of xanthates with different length and structure of hydrocarbon radical as well as hostaflots and amyl aeroflots on the process of copper flotation is studied. The high efficiency of butyl xanthate in the flotation of copper minerals has been confirmed.

Keywords: wet magnetic separation, iron ore, butyl xanthate, aeroflot, Hostaflots, copper concentrate

For citation: Lavrinenko A.A., Lucinian O.G., Kuznetsova I.N., Olennikov V.G. Obtaining copper concentrate during iron ore processing. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023; 29 (1): 5–15. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-5-15>

Введение

Возрастающая потребность промышленности в цветных металлах все острее выдвигает задачу вовлечения в комплексную переработку бедных руд и хвостов обогащения минерального сырья. Практика обогащения железных руд показывает, что в хвостах железорудных обогатительных фабрик достаточно часто содержится значительное количество минералов цветных металлов. Содержание этих компонентов обычно ниже, чем в одноименных рудах, и целесообразность их извлечения не всегда очевидна.

Переработка сырья с забалансовым содержанием ценных компонентов обычно происходит по комбинированным схемам, включающим обогатительные и металлургические методы [1–3]. Большую роль играет подготовка минерального сырья к обогащению [4–6], и часто требуется более тонкое измельчение по сравнению с исходным рудным сырьем для вскрытия сростков [7].

Разработка рациональных схем обогащения и выбор эффективного реагентного режима при флотации подготовленного (ранее измельченного) сырья (хвостов обогащения) позволяет вовлекать в переработку продукты с забалансовым содержанием ценных компонентов [8–12].

Цель настоящей работы заключалась в разработке технологии получения из железных руд не только железорудного концентрата, но и медного — из текущих хвостов магнитного обогащения.

Объекты и методы исследования

Исследования проводились на пробе руды с содержанием 44,6 % железа и 0,093 % меди. Состав основных элементов руды приведен ниже, %:

Ag	1,36 г/т	K	0,25
Al	1,96	Na	0,31
Ca	1,51	Zn	0,087
Cu	0,093	S	3,46
Fe	44,60	Si	7,2

Видно, что из драгоценных металлов в пробе присутствует серебро — около 1,4 г/т.

С применением рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) установлен следующий минеральный состав пробы руды, мас. %:

Магнетит	56,19
Гематит	3,3
Халькопирит	0,62
Пирит	6,19
Хлорит	0,95
Слюда	0,14
Полевой шпат	4,9
Асбест	0,71
Сфалерит	1,9
Амфибол	8,06
Пироксен	4,74
Кварц	6,42
Карбонат	1,1
Эпидот	2,77
Прочие: гипс, тальк, апатит, полиминеральные агрегаты	2,01
Сумма	100

Оптико-минералогический анализ показал, что главным рудным минералом является магне-

тит, который отмечается как в виде свободных зерен, так и в виде сростков с порообразующими минералами (рис. 1). Второстепенные минералы — гематит, пирит, полевой шпат, кварц, пироксен, амфибол и эпидот. Также в руде присутствуют

сфалерит, карбонат, хлорит и асбест. Остальные минералы представлены в знаковом количестве.

Изучение вещественного состава пробы показало, что основная переработка руды связана с технологией извлечения железосодержащих мине-

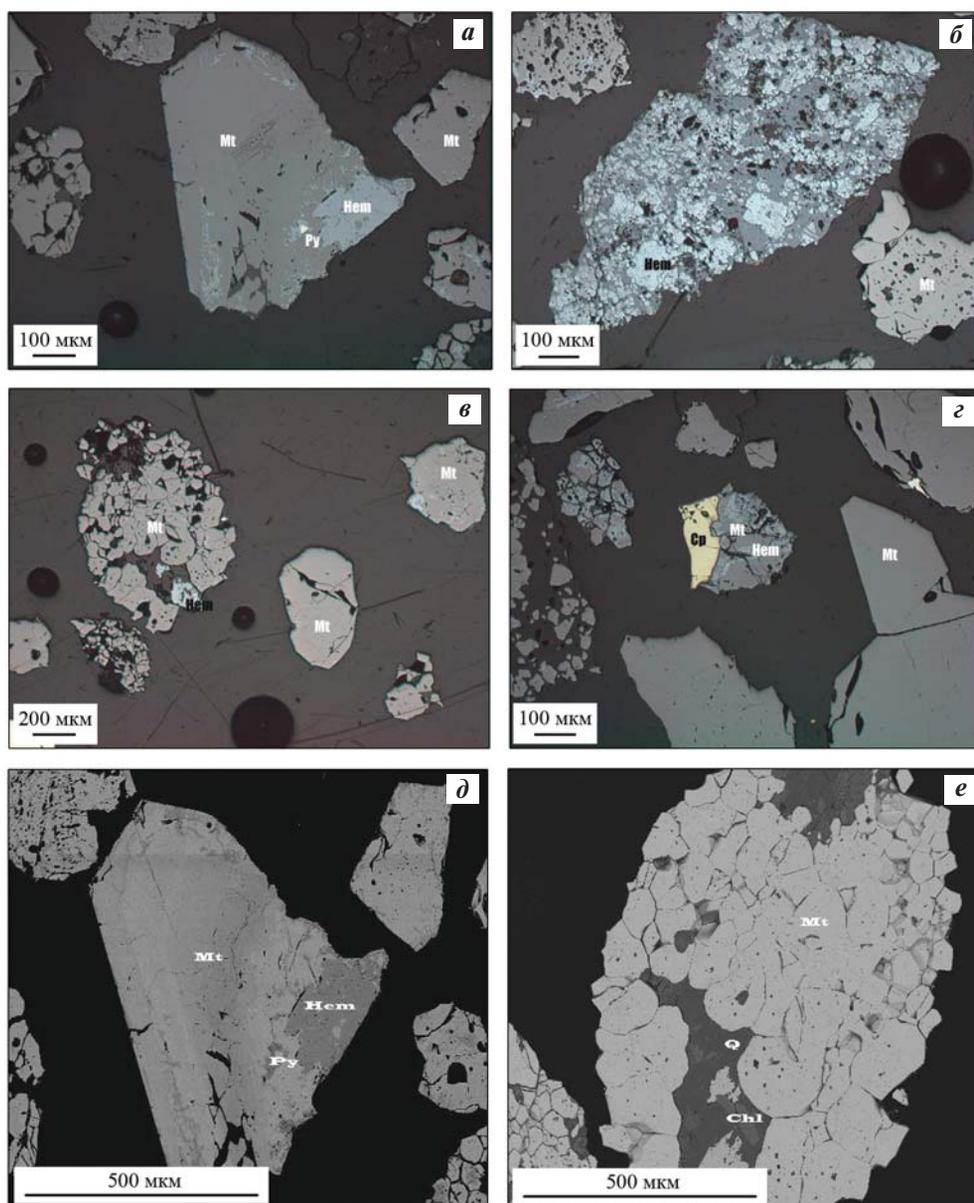


Рис. 1. Результаты оптико-минералогического анализа

a – фрагменты зерен магнетита, некоторые зерна подвержены гематитизации, отраженный свет, николи параллельны; *б* – фрагменты зерен магнетита, в различной степени подверженные гематитизации, и гематита, отраженный свет, николи параллельны; *в* – фрагменты зерен магнетита и гематита, отраженный свет, николи параллельны; *г* – сросток магнетита и халькопирита, отраженный свет, николи параллельны; *д* – сросток магнетита с гематитом и пиритом, изображение в обратно-рассеянных электронах; *е* – сросток магнетита с кварцем и клинохлором, изображение в обратно-рассеянных электронах

Fig. 1. Optical and mineralogical analysis results.

a – magnetite grains fragments, some grains are subject to hematization, reflected light, nicoli are parallel; *б* – magnetite, hematized to various degrees, and hematite grains fragments, reflected light, nicoli are parallel; *в* – magnetite and hematite grains fragments, reflected light, nicoli are parallel; *г* – magnetite and chalcopyrite aggregation, reflected light, nicoli are parallel; *д* – magnetite with hematite and pyrite aggregation, back-scattered electrons image; *е* – magnetite with quartz and clinoclhorite aggregation, back-scattered electrons image

ралов. Далее из хвостов магнитного обогащения целесообразно извлечь медь, что потребует решения определенных схемных задач.

При лабораторных технологических исследованиях дробление руды производилось в щековой дробилке ШКД 150×200, далее использовали дробилку КИД-100. Измельчение руды осуществлялось в рольганговой шаровой мельнице объемом 1 л. Для проведения сухой магнитной сепарации при разной напряженности магнитного поля использовался магнитный сепаратор ПБСЦ-22 с двумя барабанами переменной скорости вращения и постоянной магнитной индукцией, равной 0,15 и 0,25 Тл.

Для моделирования непрерывного процесса мокрой магнитной сепарации применялась установка, состоящая из мокрого магнитного сепаратора ММС-0,1 ПМ и насоса. Магнитная индукция барабана сепаратора составляет 0,15 Тл. Скорость вращения магнитной системы и производительность насоса регулируются. Флотационные исследования проводились в лабораторной флотационной машине ФМ2М с объемом камеры 150–500 см³. Использовали различные ксантогенаты (бутиловый, изобутиловый, амиловый, изоамиловый), Хостафлоты, амиловый аэрофлот, известь, жидкое стекло, МИБК. Хостафлоты содержали такие основные компоненты, как LVB E — натриевая соль диизобутилдитиофосфорной кислоты; Hostafлот 3403 — O,O-диизобутил дитиофосфат натрия; Hostafлот X-23 — O-этил-N-изопропилтионокарбамат; Hostafлот X 231 — O-N-изопропилэтилтиокарбамат.

Оперативное определение содержаний полезных компонентов проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе «Olympus X-5000» (США), а балансовое — на рентгенофлуоресцентном спектрометре «ARL Advant» (ThermoFisher Scientific, Швейцария).

Технологические исследования

Основные технологические исследования руды с целью разработки оптимальной схемы и технологии ее обогащения велись по двум направлениям: сухая, мокрая магнитная сепарация и флотация меди из хвостов магнитного обогащения.

Схема проведения лабораторных исследований по получению железного концентрата включала: дробление исходной руды до крупности –2+0 мм, две операции сухой магнитной сепарации (основная и контрольная), концентраты которых объе-

динялись. Крупность объединенного концентрата составляла 8 % класса –0,071 мм. Измельчение концентрата до содержания 63 % класса –0,071 мм и его сухая магнитная сепарация позволяют повысить качество железного концентрата с 52,8 до 57,3 %, при этом извлечение железа в концентрат остается стабильно высоким на уровне 82–83 %.

Дальнейшие исследования по повышению качества концентрата проводили с привлечением процесса мокрого магнитного обогащения. В результате была разработана оптимальная технологическая схема получения железорудного концентрата с мокрой магнитной сепарацией измельченного объединенного концентрата (рис. 2).

Переработка исследуемой руды с измельчением объединенного сухого концентрата до 63 % класса –0,071 мм и последующей мокрой магнитной сепарацией по предлагаемой схеме позволяет получить железорудный концентрат с содержанием, %: 65,4 Fe, 0,01 Cu, 0,42 S, 2,7 Si, 0,95 Al. Цинк в железном концентрате не обнаружен.

Для разработки окончательной схемы переработки руды с определением режимов и показателей обогащения были проведены исследования, позволяющие определить возможность и целесообразность флотационной переработки хвостов, образующихся после операций мокрой магнитной



Рис. 2. Схема получения железорудного концентрата с мокрой магнитной сепарацией

Fig. 2. Scheme of obtaining iron ore concentrate with wet magnetic separation

сепарации. Хвосты магнитной сепарации имеют следующий состав, %: 0,2 Cu, 0,14 Zn, 3,5 S, 21,0 Fe, 8,9 Al, 13,4 Si. Анализ показал, что в хвостах магнитной сепарации содержание меди повышается более чем в 2 раза и это может представлять экономический интерес.

Флотационные опыты по определению принципиальной схемы флотации и реагентных режимов осуществляли по схеме, включающей следующие операции: доизмельчение объединенных хвостов магнитной сепарации (сухой и мокрой); первая основная медная флотация с подачей извести, жидкого стекла, собирателя и вспенивателя. Во вторую основную флотацию подавали 40 % реагентов от их расхода в первую основную флотацию.

Предварительно была проведена флотация хвостов магнитной сепарации без доизмельчения (50 % содержания класса $-0,071$ мм) с применением в качестве собирателя бутилового ксантогената при его расходе 40 г/т в первую основную и 16 г/т во вторую основную операции и вспенивателя МИБК с расходом 40 и 16 г/т соответственно, при которой извлечение меди в объединенный концентрат составило 77 %. При измельчении до крупности 75 % класса $-0,071$ мм извлечение меди возросло до 83,3 %. Дальнейшее повышение тонины помола до 95 % класса $-0,071$ мм не привело к существенным изменениям технологических показателей флотации. Поэтому при дальнейших флотационных исследованиях был принят режим измельчения до крупности 75 % класса $-0,071$ мм.

Влияние расхода собирателя на результаты флотации при суммарном времени процесса 6 мин показано на рис. 3. Из представленных данных следует, что с увеличением расхода бутилового ксантогената до 40 г/т извлечение меди в концентрат достигает 88,3 % при выходе концентрата около 31 %. Дальнейшее увеличение расхода собирателя не оказывает существенного влияния на показатели флотации. Низкое содержание меди в концентрате связано с высоким выходом пирита, обусловленным его флотоактивностью.

Для депрессии пирита применялась известь — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Была изучена возможность ее подачи в разные точки технологического процесса. Введение реагента во флотационную пульпу не привело к удовлетворительным результатам флотации. Результаты исследования влияния подачи извести в процесс измельчения на результаты флотации приведены на рис. 4. Расход ксантогената при флотации составлял 40 г/т. В качестве вспенивателя

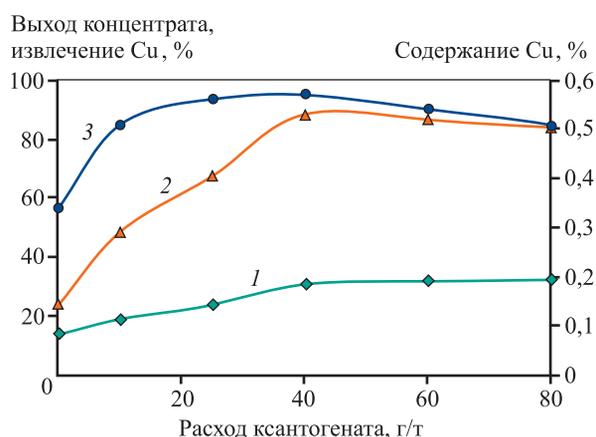


Рис. 3. Влияние расхода бутилового ксантогената на выход концентрата (I), извлечение меди в концентрат (II) и ее содержание в нем (III) ($\tau_{\text{фл}} = 6$ мин)

Fig. 3. Butyl xanthate consumption rate influence on concentrate yield (I), copper recovery (II) and its concentrate content (III) ($\tau_{\text{fl}} = 6$ min)

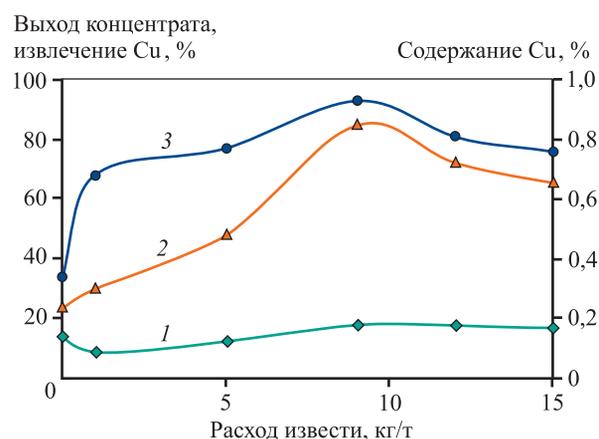


Рис. 4. Влияние расхода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при измельчении на выход концентрата (I), извлечение меди в концентрат (II) и ее содержание в нем (III) при флотации бутиловым ксантогенатом

Fig. 4. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at grinding consumption rate influence on yield concentrate (I), copper recovery rate (II) and its content in concentrate (III) at flotation with butyl xanthate

использовался МИБК при расходе 40 г/т. Из данных, представленных на рис. 4, следует, что подача извести в измельчение позволяет повысить качество концентрата. Оптимальным является ее расход 9 кг/т руды — в этом случае содержание меди в концентрате составило 0,93 % при ее извлечении около 85 %. Увеличение расхода извести приводит к уменьшению извлечения меди и ее содержания в концентрате. При этом следует отметить, что щелочная среда, создаваемая известью, способствует также отделению меди от оксида железа [13].

Исследование влияния жидкого стекла на депрессию минералов породы проводили при расходе ксантогената 40 г/т, извести — 800 г/т и МИБК — 40 г/т. С увеличением расхода жидкого стекла до 800 г/т выход концентрата снижается на 2 % (с 17,1 до 15,3 %), также на 2 % уменьшается извлечение меди (с 71,8 до 69,6 %), но ее содержание в концентрате остается практически на прежнем уровне. При этом извлечение алюминия падает на 5 %, извлечение кремния — на 6–7 %.

На рис. 5 показана кинетика флотации сульфида меди. Видно, что после 1-й минуты флотации содержание меди в концентрате составляет 3,5 % при извлечении 73 %. В течение первых 3-х минут флотации извлекается 83 % меди, но при этом происходит существенное понижение содержания меди в объединенном концентрате. Таким образом, было принято время первой основной флотации — 1 мин, второй основной — 2 мин.

Результаты проведенных исследований с применением ксантогенатов с различной длиной углеводородного радикала и строением при флотации в течение 1 мин представлены на рис. 6. Сравнение бутилового и амилового ксантогенатов показывает, что у амилового сильнее собирательные свойства, что можно объяснить большим размером углеводородного радикала. Но при этом снижается качество концентрата. Авторы [14] с помощью квантово-химических расчетов показали, что амиловый ксантогенат прочнее связывается на поверхности минерала с ионами меди по сравнению с другими ксантогенатами.

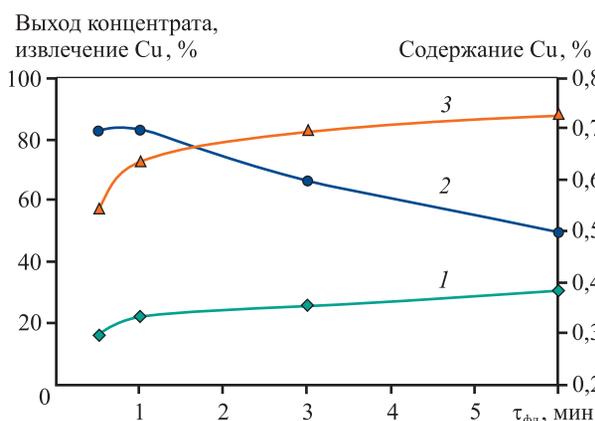


Рис. 5. Кинетика флотации бутиловым ксантогенатом
1 – выход концентрата, 2 – содержание Cu в концентрате, 3 – извлечение меди в концентрат

Fig. 5. Flotation with butyl xanthate kinetics
1 – concentrate yield; 2 – Cu content in concentrate; 3 – copper recovery in concentrate

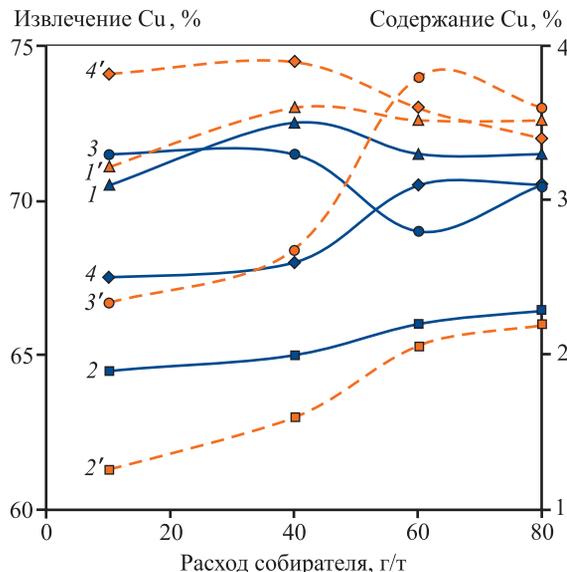


Рис. 6. Влияние различных ксантогенатов и их расхода на извлечение меди в концентрат и ее содержание в нем
1, 1' – бутиловый ксантогенат; 2, 2' – изобутиловый; 3, 3' – изоамиловый; 4, 4' – амиловый
Сплошные кривые – содержание, штриховые – извлечение

Fig. 6. Various xanthates and their consumption rate influence on copper extraction and its content in the concentrate

1, 1' – butyl xanthate; 2, 2' – isobutyl xanthate; 3, 3' – isoamyl xanthate; 4, 4' – amyl xanthate
Solid curves – content, dashed curves – extraction

Сравнением бутилового и изобутилового, а также амилового и изоамилового ксантогенатов установлено, что изостроение углеводородного радикала приводит к ухудшению собирательных свойств. Это согласуется с данными работы [15], авторы которой применительно к пириту пояснили: «Изомерия углеводородного радикала понижает флотационную активность пирита вследствие более низкой окисляемости собирателя». Авторы [16] при сравнении соединений с прямой цепью и разветвленной пришли к выводу, что высшие гомологи ксантогенатов с разветвленной цепью менее эффективны. Из представленных на рис. 6 данных следует, что наиболее эффективным собирателем является бутиловый ксантогенат с расходом 40 г/т. При его использовании достигается наибольшее содержание меди в концентрате.

Для повышения эффективности флотации широко используются тиофосфаты, тиофосфинаты, тиокарбаматы и др. Эти реагенты применяются для различных сульфидов в сочетании с ксантогенатами и самостоятельно [17–23]. Наши исследования флотации с различными собирателями (рис. 7) показали, что по сравнению с ксантогена-

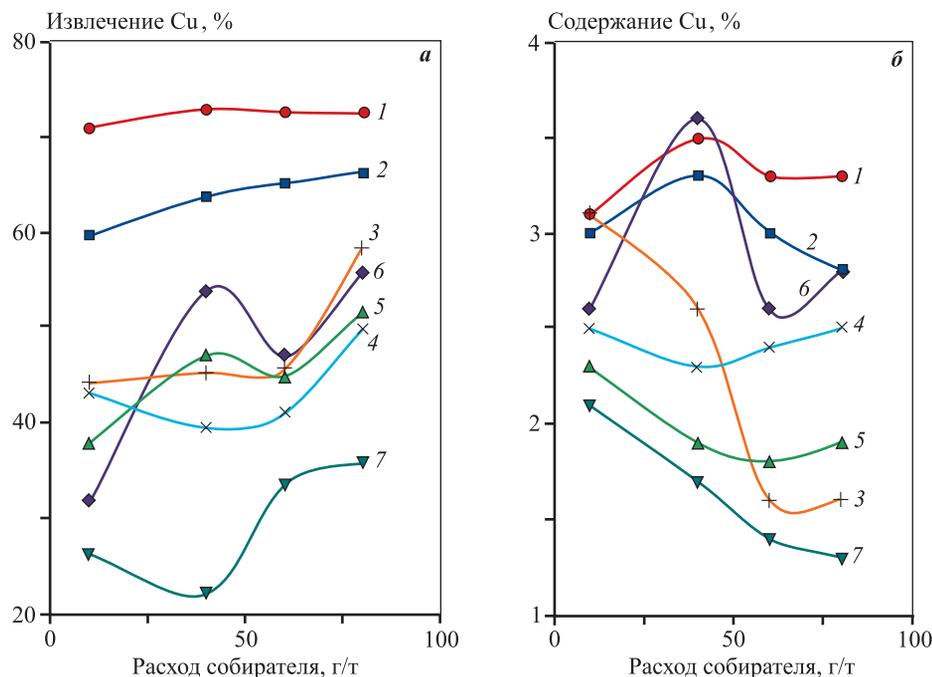


Рис. 7. Влияние различных собирателей и их расхода на извлечение меди в концентрат (а) и ее содержание в нем (б)
 1 – бутиловый ксантогенат, 2 – Аэрофлот, 3–7 – Hostafлот: 3 – 3403, 4 – LIB, 5 – X-023, 6 – X-231, 7 – 10093

Fig. 7. Various collectors and their consumption rate influence on copper recovery (a) and its content (b) in a concentrate
 1 – butyl xanthate, 2 – Aeroфлот, 3–7 – Hostafлот: 3 – 3403, 4 – LIB, 5 – X-023, 6 – X-231, 7 – 10093

том амиловый аэрофлот и Хостафлоты проявляют более слабые собирательные свойства. Из используемых Хостафлотов наиболее сильные собирательные качества показал Hostafлот X-231 — при расходе 40 г/т извлечение меди в концентрат составило 54 % при повышении ее содержания в концентрате до 3,6 %. Более сильные собирательные свойства по сравнению с Хостафлотами выявлены у амилового аэрофлота. Максимальное содержание меди 3,3 % при извлечении 63,8 % достигнуто при расходе аэрофлота 40 г/т. Увеличение расхода аэрофлота позволяет повысить извлечение, но падает качество концентрата. При аналогичном расходе (40 г/т) бутилового ксантогената извлечение меди в концентрат составило 73 % при содержании 3,5 %.

С целью улучшения эффективности флотации меди были проведены исследования с применением сочетания ксантогената с амиловым аэрофлотом, так как эти коллекторы продемонстрировали самые сильные собирательные свойства (см. рис. 7). При использовании одного аэрофлота извлечение меди понижается на 9 %, а ее содержание — на 0,2 % (рис. 8). Сравнение результатов флотации одним ксантогенатом, одним аэрофлотом и их комбинацией показывает, что пред-

почтительной является флотация только одним ксантогенатом. Поэтому дальнейшее изучение руды проводилось с использованием в качестве собирателя бутилового ксантогената при его расходе 40 г/т.

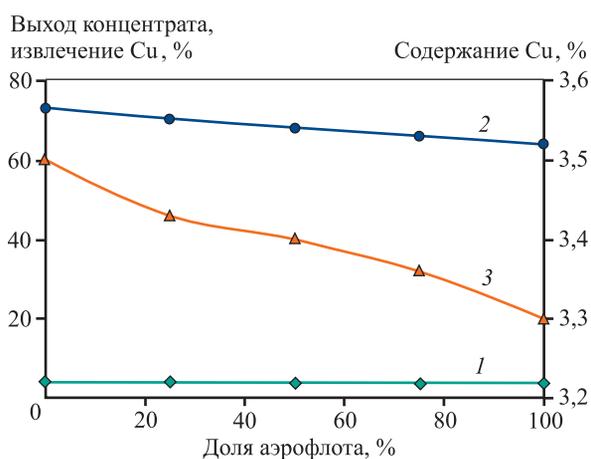


Рис. 8. Влияние амилового аэрофлота в смеси с ксантогенатом на выход концентрата (1), извлечение меди в концентрат (2) и ее содержание в нем (3)

Fig. 8. Amyl aerofлот in a mixture with xanthate influence on concentrate yield (1), copper extraction (2) and its content in concentrate (3)

Балансовые показатели обогащения исследуемой руды

Balance indicators of investigated ore enrichment

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Fe	Cu	Fe	Cu
Железный концентрат	54,60	65,4	0,01	80,0	5,9
Медный концентрат	0,33	26,5	15,2	0,2	54,0
Отвальные хвосты	45,07	20,0	0,08	19,8	40,1
Исходная руда	100,00	44,7	0,093	100,0	100,0

На основании результатов флотации по определению оптимальных расходов реагентов были выполнены флотационные исследования в направлении повышения качества медного концентрата с применением перечистных операций по схеме, представленной на рис. 9. При этом выбраны следующие параметры реагентного режима:

— первая основная флотация: жидкое стекло — 800 г/т, бутиловый ксантогенат и МИБК — по 40 г/т, рН перед флотацией — 11,7, $\text{CaO}_{\text{своб}}$ — 0,47 г/л, время флотации — 1 мин;

— вторая основная флотация: расход реагентов — 40 % от расхода в первой основной флотации,

рН перед флотацией — 11,5, $\text{CaO}_{\text{своб}}$ — 0,35 г/л, время флотации — 2 мин;

— перечистная флотация (1-я и 2-я): известь — 330 г/т, $\text{CaO}_{\text{своб}}$ — 0,14 г/л, время флотации — 15 с.

Крупность хвостов магнитной сепарации после доизмельчения с известью (9 кг/т) составляла 75 % класса —0,071 мм. В результате основной и контрольной флотаций получали отвальные хвосты. Пенный продукт основной флотации дважды перечищался. Хвосты первой перечистки и пенный продукт контрольной флотации возвращались в основную медную флотацию, а камерный продукт второй перечистки поступал на первую перечистку. Пенный продукт второй перечистки представлял из себя медный концентрат с содержанием в нем меди 15,2 % (марка КМ-7 по ГОСТ Р 52998-2008, группа А32).

Таким образом, по результатам исследований флотации хвостов магнитной сепарации железосодержащей руды были разработаны схема (рис. 9) и реагентный режим цикла флотации для получения медного концентрата и отвалных хвостов. Медный концентрат содержит, %: 15,2 Cu, 26,5 Fe, 17,5 S, 3,47 Si, 1,4 Al и 8,5 Zn, что соответствует марке КМ-7 (ГОСТ Р 52998-2008, группа А32). Отвальные хвосты имеют следующее содержание основных компонентов, %: 0,08 Cu, 20,1 Fe, 0,25 S, 16,2 Si, 6,4 Al и 0,045 Zn.

Балансовые показатели обогащения исследуемой руды приведены в таблице.

Выводы

1. Использование мокрой магнитной сепарации при глубоком доизмельчении железной руды позволяет получать железорудные концентраты с содержанием железа 65–66 % при его извлечении 79–80 %. При этом содержание Si не превышает 2,2–2,5 %.

2. При магнитном обогащении исследуемой

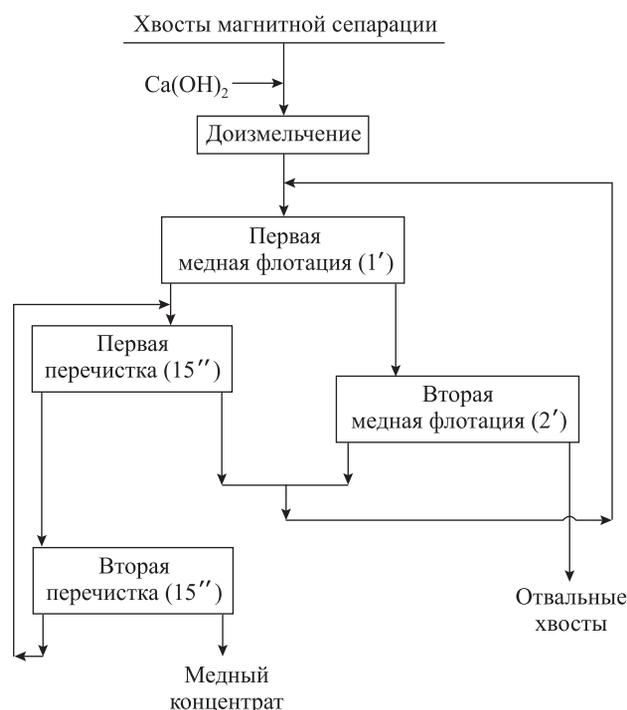


Рис. 9. Схема получения медного концентрата из хвостов магнитной сепарации железной руды

Fig. 9. Scheme of obtaining copper concentrate from magnetic separation tailings of iron ore

руды медные минералы концентрируются в хвостах и содержание меди в них возрастает с 0,093 до 0,2 %.

3. Применение флотационного способа обогащения хвостов магнитной сепарации с предварительным их измельчением и использованием бутилового ксантогената позволяет получать кондиционный медный концентрат марки КМ-7 с содержанием в нем меди 15,2 %. При этом подтверждена высокая эффективность бутилового ксантогената при флотации медных минералов.

Список литературы/References

1. Каримова Л.М. Комбинированный метод переработки забалансовой медной сульфидной руды. *Вестник МГТУ им. Носова*. 2014; (2): 11–15.
Karimova L.M. Combined method for processing off-balance copper sulfide ore. *Vestnik MGTU im. Nosova*. 2014; (2): 11–15. (In Russ.).
2. Горлова О.Е., Юн А.Б., Синьянская О.М., Медяник Н.Л. Разработка и опытно-промышленные испытания комбинированной технологии переработки отвала труднообогатимых смешанных медных руд месторождения Таскора. *Цветные металлы*. 2018; (12): 14–20.
Gorlova O.E., Yun A.B., Sinyanskaya O.M., Medyanik N.L. Combined processing of dumped complex copper ores of the Taskora deposit: process development and field trials. *Tsvetnye Metally*. 2018; (12): 14–20. (In Russ.).
3. Jonović R., Avramović L., Stevanović Z., Jonović M. Technological investigations of sulphide oxidation from flotation tailings in order to increase the degree of copper leaching. *Mining and Metallurgy Engineering Bor*. 2014; (3): 153–160. DOI: 10.5937/mmebl403153j.
4. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Ростовцев В.И. Интенсификация процессов рудоподготовки и сорбционного извлечения металлов из техногенного сырья. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2007; (3): 129–139.
Bochkarev G.R., Pushkareva G.I., Rostovtsev V.I. Intensification of ore preparation and sorption extraction of metals from technogenic raw materials. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2007; (3): 129–139. (In Russ.).
5. Чантурия В.А., Бунин И.Ж. Нетрадиционные высокоэнергетические методы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2007; (3): 107–128.
Chanturiya V.A., Bunin I.Zh. Non-traditional high-energy methods of disintegration and opening of finely dispersed mineral complexes. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2007; (3): 107–128. (In Russ.).
6. Коростовенко В.В., Стрекалова Т.А., Коростовенко Л.П., Капличенко Н.М. Электрофизические методы в комбинированных схемах основного обогащения сульфидных руд. *Успехи современного естествознания*. 2018; (6): 84–89.
Korostovenko V.V., Strekalova T.A., Korostovenko L.P., Kaplichenko N.M. Electrophysical methods in combined schemes of the main enrichment of sulfide ores. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2018; (6): 84–89. (In Russ.).
7. Gao M., Holmes R., Pease J. The latest developments in fine and ultrafine grinding technologies (Plenary). In: *XXIII International Mineral Processing Congress* (Istanbul, Turkey, 3–8 Sept. 2006). 2006; 1: 30–37.
8. Лавриненко А.А., Саркисова Л.М., Шрадер Э.А., Чихладзе В.В., Шимкунас Я.М. Исследование возможности флотационного извлечения сульфидов из хвостов обогащения медно-никелевых руд. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2013; (2): 98–102.
Lavrinenko A.A., Sarkisova L.M., Shrader E.A., Chikhladze V.V., Shimkunas Ya.M. Investigation of the possibility of flotation extraction of sulfides from tailings of copper-nickel ores enrichment. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*. 2013; (2): 98–102. (In Russ.).
9. Юн А.Б. Восполнение сырьевой базы Жезказганского региона за счет применения новых методов добычи и переработки забалансовых и бедных руд. В сб.: *Труды Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан*. Алматы, 2013. С. 335–348.
10. Кондратьев С.А. Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012; 187–202.
11. Лашхия В.Ю., Руднев Б.П. Способ обогащения бедных и забалансовых серебросодержащих сульфидных руд и хвостов обогащения. Пат. 2555280 (РФ). 2015. <https://patent.ru/patent/RU2555280C1.pdf>.
12. Bhaskar Raju G., Khangaonkar P.R. Electro-flotation of chalcopyrite fines. *International Journal of Mineral Processing*. 1982; 9 (2): 133–143.
13. Rao S.R., Finch J.A. Base metal oxide flotation using long chain xanthates. *International Journal of Mineral Processing*. 2003; 69 (1–4): 251–258.
[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00130-8](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00130-8)
14. Bag B., Das B., Mishra B.K. Geometrical optimization of xanthate collectors with copper ions and their response to flotation. *Minerals Engineering*. 2011; 24 (8): 760–765.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.01.006>

15. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Дьячков Ф.Г. Исследование собирательных свойств диизобутилового дитиофосфината при флотации сульфидных минералов из колчеданных руд. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2013; (5): 138–146.
Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Dyachkov F.G. Study of the collecting properties of diisobutyl dithiophosphate during the flotation of sulfide minerals from pyrite ores. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2013; (5): 138–146. (In Russ.).
16. Ackerman P.K., Harris G.H., Klimpel R.R., Aplan F.F. Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite. III. Effect of xanthate chain length and branching. *International Journal of Mineral Processing*. 1987; 21 (1–2): 141–156.
[https://doi.org/10.1016/0301-7516\(87\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90011-1)
17. Hangone G., Bradshaw D., Ekmekci Z. Flotation of a copper sulphide ore from Okiep using thiol collectors and their mixtures. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2005. 105: 199–206.
18. Jianhua Chen, Zhenghe Xu, Ye Chen. Electronic structure and surfaces of sulfide minerals. In: *Density functional theory and applications*. 2020. P. 181–236.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817974-1.00005-3>
19. Noirant G., Benzaazoua M., Kongolo M., Bussière B., Frenette K. Alternatives to xanthate collectors for the desulphurization of ores and tailings: Pyrite surface chemistry. *Colloids and Surfaces A*. 2019; 577: 333–346.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.086>
20. Mehdi Bazmandeh, Abbas Sam. Improvement of copper sulfide flotation using a new collector in an optimized addition scheme. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2021; 57 (6): 71–79.
<https://doi.org/10.37190/ppmp/142503>
21. Tjsseling L.T., Dehaine Q., Rollinson G.K., Glass H.J. Flotation of mixed oxide sulphide copper-cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors. *Minerals Engineering*. 2019; 138: 246–256.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.022>
22. Walter Amos Ngobeni, Gregory Hangone. The effect of using sodium di-methyl-dithiocarbamate as a co-collector with xanthates in the froth flotation of pentlandite containing ore from Nkomati mine in South Africa. *Minerals Engineering*. 2013; 54: 94–99.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.027>
23. Corin K.C., Bezuidenhout J.C., O'Connor C.T. The role of dithiophosphate as a co-collector in the flotation of a platinum group mineral ore. *Minerals Engineering*. 2012; 36–38: 100–104.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.02.019>

Информация об авторах

Анатолий Афанасьевич Лавриненко — д.т.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья, Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н.В. Мельникова РАН (ИПКОН РАН).
<https://orcid.org/0000-0002-7955-5273>

E-mail: lavrin_a@mail.ru

Оганес Георгиевич Лусинян — к.т.н., ведущий инженер лаборатории комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья, ИПКОН РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-5655-1747>

E-mail: lusinyan.oganes@yandex.ru

Ирина Николаевна Кузнецова — к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья, ИПКОН РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-5980-8472>

E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru

Владимир Григорьевич Оленников — директор ООО НПФ «Машгео».

<https://orcid.org/0000-0003-1548-520X>

E-mail: ovg2007@mail.ru

Information about the authors

Anatolii A. Lavrinenko — Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Head of the Laboratory of Complex Processing of Mineral Raw Materials of Non-Traditional of Institute of Complex Development of Mineral Resources n.a. acad. N.V. Melnikov of the Russian Academy of Sciences (IPKON RAS).
<https://orcid.org/0000-0002-7955-5273>

E-mail: lavrin_a@mail.ru

Oganes G. Lucinian — Cand. Sci. (Eng.), Leading Engineer of Laboratory of Complex Processing of Mineral Raw Materials of Non-Traditional, IPKON RAS.

<https://orcid.org/0000-0002-5655-1747>

E-mail: lusinyan.oganes@yandex.ru

Irina N. Kuznetsova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of Laboratory of Complex Processing of Mineral Raw Materials of Non-Traditional, IPKON RAS.

<https://orcid.org/0000-0002-5980-8472>

E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru

Vladimir G. Olennikov — Director of LLC NPF “Mashgeo”.

<https://orcid.org/0000-0003-1548-520X>

E-mail: ovg2007@mail.ru

Вклад авторов

А.А. Лавриненко — формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

О.Г. Лусинян — проведение расчетов, испытаний образцов, подготовка текста статьи.

И.Н. Кузнецова — проведение экспериментов, обработка результатов исследований, написание текста.

В.Г. Оленников — анализ результатов исследований, корректировка текста и выводов.

Contribution of the authors

A.A. Lavrinenko — formation of the main concept, goal and objectives of the study, writing the text, formulation of the conclusions.

O.G. Lucinian — conducting the calculations, testing the samples, preparing the text of the article.

I.N. Kuznetsova — conducting the experiments, processing of the research results, writing the text.

V.G. Olennikov — analysis of the research results, correction of the text and conclusions.

Статья поступила в редакцию 18.05.2022, доработана 29.07.2022, принята к публикации 02.08.2022

The article was submitted 23.03.2022, revised 29.04.2022, accepted for publication 11.05.2022

УДК 669.778 : 504.064

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-16-25>

Научная статья

Research article



Утилизация сульфидно-мышьяковистого кека

Д.О. Новиков, Л.И. Галкова, Г.И. Мальцев

Институт металлургии УрО РАН

620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

✉ Дмитрий Олегович Новиков (dm93nvk@gmail.com)

Аннотация: При переработке сульфидных медно-цинковых концентратов на медеплавильных заводах образуются сульфидно-мышьяковистые кеки, подлежащие утилизации. Для решения глобальной экологической проблемы мышьяка в металлургической и горнодобывающей отраслях промышленности он должен быть надежно сконцентрирован и иммобилизован в технологических потоках с последующим удалением отходов. Сплавление мышьяковистого кека с элементарной серой приводит к образованию стекловидных сульфидов, которые менее токсичны в сравнении с дисперсным порошкообразным кеком, однородны и обладают компактной формой. Продукт сплавления представлен нестехиометрическим сульфидом мышьяка, близким по составу к As_2S_5 . Высокая химическая устойчивость стеклообразных сульфидов мышьяка подтверждается результатами выщелачивания по методике TCLP. Продукты сплавления имеют в 100 раз меньшую растворимость по сравнению с исходным кеком. Достижение растворимости мышьяка в сплаве ниже пороговой концентрации (5 мг/дм^3) позволяет рекомендовать утилизацию мышьяковистого кека способом сплавления его с элементарной серой. Продукты сплавления относятся к неопасным отходам и пригодны для длительного хранения. Изучены состав и структура сплавов кека с железным порошком. В сплавленных образцах выявлены новые соединения переменного состава: арсениды и сульфиды железа, сульфиды мышьяка и арсениды. Исследования показали, что продукты сплавления с железом обладают растворимостью в 10–15 раз меньшей, чем соединения мышьяка в исходном кеке, но выше пороговой концентрации по методике TCLP. Поэтому сплавление с железом не может быть рекомендовано к практическому использованию для утилизации мышьяковистых кеков.

Ключевые слова: мышьяк, сера, железо, арсениды, сульфиды, оксиды, структура, состав, спекание, выщелачивание, кек, химический анализ, концентрация

Благодарности: Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Урал-М».

Для цитирования: Новиков Д.О., Галкова Л.И., Мальцев Г.И. Утилизация сульфидно-мышьяковистого кека. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29 (1): 16–25. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-16-25>

The disposal of sulfide-arsenic cake

D.O. Novikov, L.I. Galkova, G.I. Maltsev

Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

101 Amundsen str., Ekaterinburg, 620016, Russia

✉ Dmitrii O. Novikov (dm93nvk@gmail.com)

Abstract: When processing sulfide copper-zinc concentrates at copper smelters, sulfide-arsenic cakes are formed, which are subject to disposal. To solve the global environmental problem of arsenic in the metallurgical and mining industries, it must be reliably concentrated and fixed in technological flows with subsequent waste disposal. The fusion of arsenic cake with elemental sulfur leads to the formation of vitreous sulfides, which are less toxic in comparison with dispersed powdered cake, homogeneous and compact in shape. The fusion product is represented by non-stoichiometric arsenic sulfide, similar in composition to As_2S_5 . The high chemical stability of glassy arsenic sulfides is confirmed by the results of leaching by TCLP method. The fusion products have 100 times lower solubility compared to the initial cake. Achieving the solubility of arsenic in the alloy below the threshold concentration (5 mg/dm^3) makes it possible to recommend the disposal of arsenic cake by fusing it with elemental sulfur. The fusion products belong to non-hazardous waste and are suitable for long-term storage. The composition and structure of cake fusions with iron powder have been studied. New compounds of variable composition were identified in the fused samples: arsenides and sulfides of iron, arsenic sulfides and arsenopyrites. Studies have shown that the products of fusion with iron have a solubility

©2023 г. Д.О. Новиков, Л.И. Галкова, Г.И. Мальцев

10–15 times lower than the arsenic compounds in the initial cake but above the threshold concentration as per TCLP method. Therefore, fusion with iron cannot be recommended for practical use for the disposal of arsenic cakes.

Key words: arsenic, sulfur, iron, arsenides, sulfides, oxides, structure, composition, sintering, leaching, cake, chemical analysis, concentration

Acknowledgments: The work was performed under the Comprehensive Program of Fundamental Research of UrB RAS (project No. AAAA-A18-118012590113-6) using the equipment of Collective Use Center “Ural-M” under IMET of the UrB RAS.

For citation: Novikov D.O., Galkova L.I., Maltsev G.I. The disposal of sulfide-arsenic cake. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023; 29 (1): 16–25. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-16-25>

Введение

При переработке сульфидных медно-цинковых концентратов на медеплавильных заводах образуются сульфидно-мышьяковистые кеки, подлежащие утилизации. Для решения глобальной экологической проблемы мышьяка в металлургической и горнодобывающей отраслях промышленности он должен быть надежно сконцентрирован и иммобилизован в технологических потоках с последующим удалением отходов. Сочетание недорогих и селективных методов физико-химической обработки — таких, как ионный обмен, выщелачивание, осаждение, фильтрация и адсорбция, наряду с биологическими методами, может быть безопасной альтернативой для удаления мышьяка из жидких и твердых продуктов, подлежащих очистке [1]. Стадия иммобилизации мышьяка может быть выполнена гидрометаллургическими и пирометаллургическими методами. Начальным этапом фиксации мышьяка является окисление As(III) как для удаления мышьяка, так и для стабильности его конечных остатков. Обычно As(V) осаждается с использованием гидрометаллургических процессов, состоящих из нейтрализации известью, осаждения сульфидов, совместного осаждения мышьяка ионами железа, в том числе скородита $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В пирометаллургических методах мышьяк и сера улавливаются с помощью фиксирующего агента — солей кальция и железа — для получения стабильного остатка [2].

Выделение мышьяка из твердой фазы возможно окислительным выщелачиванием под щелочным давлением (2,5 моль/дм³ NaOH, $p(\text{O}_2) = 0,5$ МПа, $t = 120$ °С, Ж : Т = 4, $\tau = 3$ ч) и восстановлением в растворе арсената AsO_4^{3-} до арсенита AsO_2^- диоксидом серы на ~93 % (рН = 4, $t = 30$ °С, $Q(\text{SO}_2) = 60$ см³/мин, $\tau = 2,5$ ч) [3]. Возможно выщелачивание As_2O_3 на 89 % раствором 100 г/дм³ Na_2S при Ж : Т = 6, $t = 80$ °С вместе с его осаждением $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, когда 99,93 % мышьяка удаляется в виде аморфного арсената железа при рН = 4,8, молярном соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{As} = 5$ и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{As} = 4$ [4]. Исследования на

границе «осадок—вода» позволяют предположить, что удаление As из поверхностных и глубоких слоев связано с адсорбцией As(V) оксидами Fe и образованием осадка и/или адсорбцией сульфидами Fe соответственно [5]. Мышьяк, адсорбированный на гидратированном оксиде железа (НФО), может вновь перейти в раствор в результате биореактивированного восстановительного растворения НФО при почти нейтральном рН с соответствующим окислением органического вещества [6]. Арсенаты кальция также нестабильны и подвержены трансформации. При нейтрализации CaO с различными соотношениями Ca/As при рН = 7–12 в присутствии атмосферного CO₂ образуются различные типы кристаллического арсената кальция, определяющие устойчивость $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. При повышении значений рН с 8 до 10–12 растворимость мышьяка возрастает [7].

При сульфатировании богатых гематитом кальцинов (56–62 % Fe₂O₃) серной кислотой получен раствор сульфата железа (13,4 г/дм³ Fe и 2,3 г/дм³ As), использованный для осаждения мышьяка на ~99,8 % из сточных вод (с 1583,4 до 5,3 мг/дм³ As). Носителями мышьяка являлись арсенат/арсениты железа (алюминия) или кальция (до 72,8 % As), а также оксигидроксиды железа [8]. Аморфный, в большей степени, чем кристаллический, трисульфид мышьяка (As_2S_3) нестабилен в щелочных и окислительных условиях. Выделение мышьяка в форме арсенита, который впоследствии окисляется до арсената, и серы в виде тиосульфата с переходом в сульфат путем окисления и диспропорционирования возрастает с повышением рН, концентрации растворенного кислорода и температуры [9].

Выщелачивание мышьяка из хвостов Zn—Pb-шахт усиливалось в большей степени в кислых, чем в щелочных, условиях и возрастало при увеличении соотношения Ж : Т и продолжительности контакта хвостов с водой, достигая максимума для образцов с размерами частиц 500–600 и

150–250 мкм [10]. Для выделения из возгонов свинцового завода 98,2 % мышьяка использовалось кислотное выщелачивание в сочетании с окислением под давлением ($100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $p(\text{O}_2) = 2,5 \text{ МПа}$, $t = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, Ж : Т = 10, $\tau = 2,5 \text{ ч}$, $\omega = 500 \text{ об/мин}$) [11]. Впрыск адсорбента на основе кальция в дымовые газы может обеспечить высокую эффективность удаления мышьяка. Дальнейшее развитие перспективных адсорбентов, устойчивых к высокотемпературному спеканию и дезактивации, вызванной конкурентной адсорбцией кислых газов, имеющих большую удельную площадь поверхности, недорогих, отделяемых и пригодных для вторичной переработки, должно стать основным направлением будущих исследований [12].

Арсенат мышьяка (2 мг/дм^3) на ~85 % сорбируется из водных растворов на $0,3 \text{ г/дм}^3 \text{ CuFe}_2\text{O}_4$ в течение 90 мин при $\text{pH} = 7$ [13]. Недорогое химическое соединение — гидроксил-яичная скорлупа (ES-OH) — удаляет мышьяк из водных растворов менее чем за 15 мин с описанием процесса моделью псевдотортого порядка и максимальной адсорбцией As в 529 мг/дм^3 по изотерме Ленгмюра. Механизм удаления As с помощью ES-OH обусловлен осаждением владимирита $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, за которым следуют слабые электростатические взаимодействия между осадком и арсенат-ионами [14].

Пирометаллургический метод обжига использован для обработки пыли с добавлением серной кислоты и битума, для восстановления As(V) и окисления сульфидов мышьяка (расход $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,2 \div 0,3 \text{ г/г}$, 5 % угля, $t = 300 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \div 3 \text{ ч}$). Около 98 % As возгонялось, содержание As в остатке снизилось до 0,57 %. В конечном итоге мышьяк был извлечен в виде As_2O_3 с высокой чистотой ~99,1 % [15].

Физическое и химическое выветривание обогащенных мышьяком промышленных отходов может привести к мобилизации и рассеиванию загрязненных отложений в окружающих производственных зонах жилых районах с риском хронического воздействия мышьяка на людей. В отложениях ртутного рудника (фракция $\leq 250 \text{ мкм}$) содержание мышьяка составляет 114–678 мг/кг [16]. Самая высокая биологическая доступность As (19–32 %) установлена для фракции мелких частиц ($< 53 \text{ мкм}$), представленных, в основном, кристаллическими (30–73 %) и аморфными (9–59 %) оксигидроксидами Fe/Al [17]. Метаболическая активность микроорганизмов была основной причиной трансформации и мобилизации мышьяка в

составе отходов на полигонах. Арсенат восстанавливается до арсенита и дополнительно метилируется до моно- (ММА) и диметиларсина (DMA), что снижает общее содержание мышьяка в процессе захоронения отходов, но облегчает его выход в жидкую фазу в форме арсенита, ММА и DMA [18]. Исследованы отложения в пруду для сброса отходов металлургического производства. Определено содержание соединений мышьяка, растворимых в воде, HCl и NaOH. Установлено, что окисление As(III) и процессы сорбции и осаждения As(V) протекают при растворении. Содержание водорастворимого As не превышает 7,4 % от общего As в осадках, As(III) ниже 7,4 % от содержания извлеченного As. Основная масса соединений мышьяка (~78 % As) растворяется в 2 М HCl, As(V) составляет ~94 % экстрагированного мышьяка [19].

Для стабилизации As использовали две различные добавки, а именно комбинацию кальцита и сульфата железа (CC + Fe(III)) и побочный продукт, полученный при переработке шлаков соли алюминия (BP— AlO_x). При выщелачивании отмечено снижение концентрации растворенного As на 95–98 и 52–79 % соответственно, что приемлемо для хранения отходов шахт на контролируемых полигонах [20]. Для стабилизации в течение года мышьяково-кальциевого остатка (ACR), образующегося при очистке сточных вод, содержащих As, его обрабатывают посредством $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$. В результате при выщелачивании концентрация As уменьшается с 162 до $1,2 \text{ мг/дм}^3$. Растворение As стабилизировано образованием устойчивых комплексов Fe—O—As ($\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$) [21]. Поверхность нанокремнезема (~18 нм) была модифицирована силановым связующим агентом, содержащим меркаптогруппу и соль железа (II), для получения органическо-неорганического гибрида, содержащего функциональную группу —S—Fe—S (RNS-SFE). При дозировке 3,0 мас.% RNS-SFE он может иммобилизовать биодоступные Pb, Cd и As на 97,1, 85,0 и 80,1 % соответственно. Элементы образуют нерастворимые соединения меркаптометаллов (—S—Pb—S— и —S—Cd—S—) и менее растворимый арсенат железа ($\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, FeAsO_4), осаждающийся на поверхности нанокремнеземных частиц. Иммобилизованные продукты Pb, Cd и As обладают хорошей устойчивостью к кислотному выщелачиванию [22].

Несмотря на ранее выполненные исследования, остается необходимость разработки новых, относительно недорогих и эффективных способов иммобилизации мышьяка, содержащегося в про-

межуточных продуктах и промышленных отходах. Цель настоящей работы — обоснование метода термической обработки сульфидно-мышьяковистого кека с элементарной серой и железом для снижения растворимости мышьяка в условиях длительного хранения и утилизации.

Методики и материалы

Химический состав исходных материалов и продуктов взаимодействия определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре «Spectroflame Modula S» (Spectro Analytical Instruments GmbH, Германия). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проведен на растровом электронном микроскопе EVO 40 XVP (Carl Zeiss, Германия) и энергодисперсионном рентгеновском спектрометре «INCA Energy 350 X-max 80» (Oxford Instruments, Великобритания). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцованных продуктов выполнен на дифрактометре «Дрон 2.0» (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с высокотемпературной приставкой УВД-2000 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, фокусировка по Брэггу—Брентано, интервал углов $2\theta = 15,0 \div 80,0^\circ$, шаг съемки $0,02^\circ$, выдержка 2 с). Для расшифровки рентгенограмм использована база данных ICDD PDF-4 [23].

Для характеристики токсичности отходов использована методика тестирования «Toxicity characteristic leaching procedure» (TCLP) [24, 25], разработанная Агентством по охране окружающей среды США (EPA). Метод основан на выщелачивании твердого образца в условиях, имитирующих нахождение его в отвалах. Выщелачивание вели на платформе перемешивающего устройства в буферном растворе ацетата натрия ($\text{pH} = 4,93$) при соотношении Т : Ж = 1 : 20, скорости перемешивания 30 об/мин и температуре 25°C в течение 18 ч. После фильтрации в растворе определяли концентрацию мышьяка, которую сопоставляли с таблицей, представленной EPA, содержащей максимальные концентрации токсичного вещества. В настоящее время пороговая концентрация TCLP для мышьяка составляет 5 мг/дм^3 .

Объектом исследования являлся сульфидно-мышьяковистый кек сернокислотного производства ОАО «СУМЗ» (г. Ревда, Свердловская обл.) состава, %: 55,3 As; 33,6 S; 2,58 Pb; 0,58 Zn; 0,18 Sb; 0,18 Se; 0,16 Cd; 0,097 Cu; 0,064 Fe; 0,034 Si; 0,21 Na [26]. Эксперименты проведены путем сплавления смеси сульфидно-мышьяковистого кека с добав-

ками элементарной серы и железа. В качестве железосодержащего материала использовали минерал пирротин (кусок), сплавленное железо (кусок) и порошкообразное восстановленное железо. Оборудование для сплавления шихты: печь сопротивления с углеграфитовым нагревателем (печь Таммана), трубчатая печь СНОЛ и муфельная печь. Режим сплавления: температура $370\text{—}500^\circ\text{C}$, продолжительность $0,25\text{—}2,0$ ч. Для поддержания инертной атмосферы в печь на поверхность шихты подавали аргон или азот с расходом $\sim 2 \text{ дм}^3/\text{ч}$. Расход элементарной серы составил $5\text{—}50\%$, а железа (порошка) — $50\text{—}200\%$ от массы кека. Шихту тщательно перемешивали и помещали в фарфоровый тигель с крышкой, который устанавливали в разогретую печь. После нагрева шихты до заданной температуры и выдержки в течение контролируемого промежутка времени печь отключали, охлаждали и вынимали тигель. Продукты взвешивали, измельчали до крупности менее 1 мм, анализировали методами рентгенофазового анализа, электронно-микроскопического и рентгеноспектрального микроанализа, а также определяли растворимость As в воде и буферном растворе по методике TCLP.

Результаты и их обсуждение

Результаты наших исследований микроструктуры и фазового состава сульфидно-мышьяковистого кека подробно описаны ранее [26]. По результатам РФА кек представлен рентгеноаморфным дисперсным сульфидом мышьяка (As_2S_3), выявлены рефлексы сульфата свинца — PbSO_4 и оксида мышьяка — As_2O_3 . Микроанализ частиц кека показал их неоднородность как по структуре, так и по составу. По данным РСМА, в кеке выявлены индивидуальные сульфаты и сульфиды свинца и цинка. В точках локального зондирования установлены фазы, характеризующие агрегаты сложного состава, содержащие сульфиды железа и свинца, мышьяк, цинк, медь, оксид кремния и др. Значительная часть агрегатов содержит нестехиометрические сульфиды мышьяка вида As_2S_x , где $x = 3,1 \div 3,8$, с малыми включениями оксидов мышьяка и меди.

Проверка кека на растворимость свидетельствует, что содержание форм мышьяка, растворимых в кислоте, составляет $19\ 166 \text{ мг/кг}$, водорастворимых форм — 132 мг/кг . Выщелачивание кека в воде/буферном растворе (по методике TCLP) показало, что в жидкой фазе содержится, мг/дм^3 : $170/334 \text{ As}$;

1200/1240 S; 150/180 Zn; 3,1/0,4 Pb. Полученные данные многократно превышают ПДК мышьяка.

С целью предварительного выбора режима переработки кека проведено термодинамическое моделирование (ТДМ) фазовых превращений при нагреве кека. Расчеты выполнены на 100 кг массы рабочего тела, содержащего, %: 90 As₂S₃, 8,7 PbSO₄ и 1,3 CuS, близкого по составу к основе мышьяковистого кека. Результаты ТДМ указывают на существенное влияние температуры на фазовый состав. Происходит трансформация исходных соединений, изменяется форма нахождения металлов. В частности, большая часть As₂S₃ переходит в другие сульфиды и оксид мышьяка. При достижении температуры 370–380 °С наиболее значимыми из сформированных фаз являются: AsS, PbS, CuS, As₂S₃, As₂S₂. Сера распределяется по соединениям металлов, медь и мышьяк выявлены в одноименных низших сульфидах. В интервале температур 25–500 °С идет последовательный переход As₂S₃ в AsS, As₂S₂, As₂O₃, As, As₄S₄. Повышение количества As₂O₃ можно пояснить взаимодействием



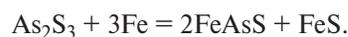
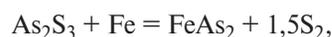
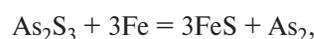
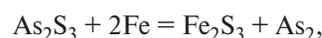
Оценку фазообразования при нагреве рабочего тела в смеси с элементарной серой проводили при ее добавке в количестве 5, 50 и 200 %. При термообработке шихты часть серы переходит в газовую фазу, а другая — реагирует с сульфидом мышьяка при температуре 120–150 °С:



В процессе нагрева шихты наблюдаются снижение количества As₂S₃, появление и рост доли других сульфидов — AsS, As₂S₂. Увеличение количества вводимой элементарной серы с 5 до 50 % практически не меняет картину, а при ее добавке в

200 % увеличивается переход серы в газовую фазу и снижается количество вновь образованных сульфидов мышьяка. Результаты термодинамического прогноза показали, что оптимальная добавка элементарной серы составляет не менее 5–10 %, что позволяет количественно связать мышьяк в малорастворимое нетоксичное соединение.

Термообработка системы, состоящей из шихты с железом, показала, что железо реагирует с сульфидом мышьяка с образованием вторичных сульфидов. Некоторые из вероятных взаимодействий имеют следующий вид:



Количество соединений Fe₂S₃, FeS₂, FeAs при прогнозируемых температурах обработки кека 400–450 °С снижается. Соединения FeAs₂, FeS и AsS к указанным температурам количественно увеличиваются, образуются также нестехиометрический сульфид Fe_{0,877}S и арсенипит FeAsS. По результатам ТДМ оптимальное добавление железа (~14 мас.%) приводит к трансформации мышьяк-содержащих фаз кека в арсениды и арсенипиты — минеральные формы, соответствующие критериям химической инертности. Технологические эксперименты по термообработке смеси кека с добавками показали, что после сплавления с серой при температуре 420 °С кек переходит в компактное стеклообразное состояние (рис. 1).

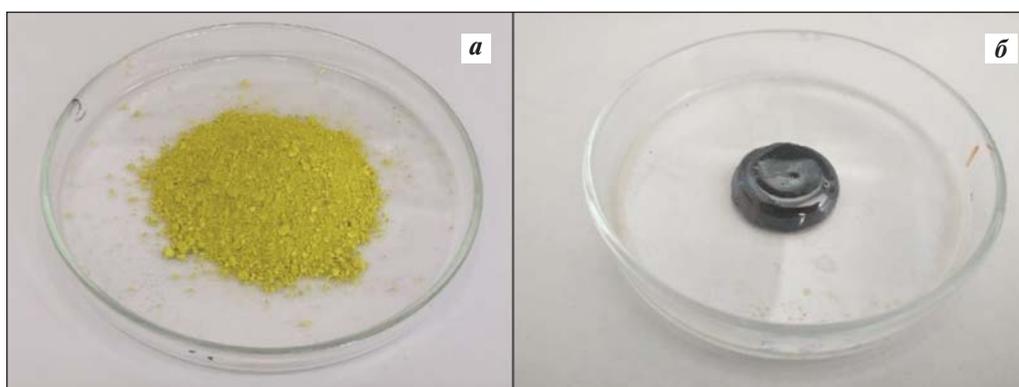


Рис. 1. Вид кека до (а) и после (б) сплавления с серой

Fig. 1. The view of the cake before (a) and after (b) the fusion with sulfur

Таблица 1. Состав фаз образца после сплавления кека с 20 % S (по рис. 2)

Table 1. The composition of the phases of the sample after fusion of the cake with 20 % S (as per Fig. 2)

№ точки	Содержание, мас.%					Состав фаз
	As	S	O	Pb	Zn	
1	50,87	49,13	–	–	–	As ₂ S _{4,6}
2	48,98	50,52	–	–	0,5	As ₂ S _{4,6}
3	–	11,98	20,79	67,23	–	PbSO ₄
4	–	12,84	14,97	71,55	0,64	PbS _{1,2} O _{2,7}
5	50,55	49,45	–	–	–	As ₂ S _{4,6}
6	22,19	28,48	–	49,33	–	PbAs _{1,2} S _{3,8}

Согласно выполненным расчетам можно предположить, что с увеличением количества добавленной серы при сплавлении происходит изменение формы существования мышьяка от исходного As₂S₃ до As₂S₅ и As₂S₇, что согласуется с результатами термодинамического анализа и РСМА. В точках локального зондирования (рис. 2, табл. 1) выявлены фазы нестехиометрического сульфида мышьяка As₂S_{4,6} и сульфата свинца, в том числе нестехиометрического состава.

Проверка сплавов на токсичность по методике TCLP показала (табл. 2), что небольшая добавка серы (5 %) уменьшает растворимость мышьяка на порядок, а увеличение серы до 20 % снижает растворимость мышьяка ниже пороговой концентрации (3,7–3,3 мг/дм³), что позволяет проводить захоронение сплавов без специальных мероприятий.

Для сплавления сульфидно-мышьяковистого кека с железом предварительными опытами установлена температура 400–440 °С, позволяющая

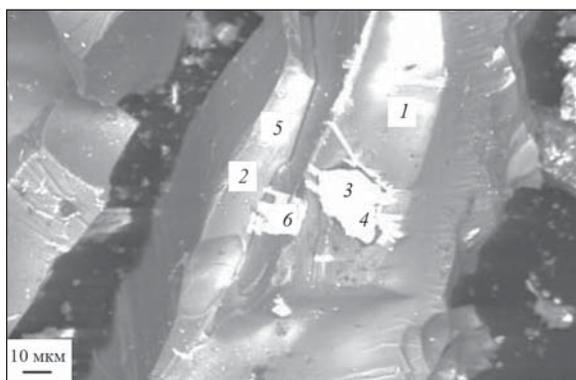


Рис. 2. Микроструктура сплава кека

Fig. 2. The microstructure of cake fusion

предотвратить потери с возгонами. Термообработку с железом, представленным в разных вариантах, проводили при температуре 400 °С в течение 2 ч. Соотношение железо/кек составило 0,6/1,0, но в опыте с порошковым железом на поверхность реакционной смеси был добавлен слой железа (300 % от смеси).

При термообработке кека в смеси с сульфидом железа Fe₇S₈ (пирротин) на границе с последним (табл. 3) выявлены фазы нестехиометрического

Таблица 2. Результаты выщелачивания образцов после сплавления с серой

Table 2. The results of leaching of samples after fusion with sulfur

Добавка серы, %	Концентрация в растворе, мг/дм ³	
	As	S
0	70,0	117,0
5	7,2	51,2
20	3,7	52,9
40	3,6	54,7
50	3,3	52,1

Таблица 3. Состав фаз сплава на границе с сульфидом железа

Table 3. The composition of fusion phases at the interface with iron sulfide

Фаза	S, %	Fe, %	Состав фаз
1	41,6	58,4	Fe ₇ S _{8,7}
2	42,19	57,81	Fe ₇ S ₉
3	43,53	56,47	Fe ₇ S _{9,5}

Таблица 4. Химический состав (%) фаз сплава кека с железом

Table 4. The chemical composition (%) of the phases of cake fusion with iron

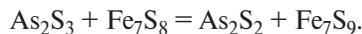
Фаза	S	Cu	Fe	As	Pb	O	Состав фаз
1	22,63	–	–	19,45	43,3	8,51	PbAsS ₃ O ₃
2	23,47	–	7,37	9,86	53,85	–	FeAsS PbS
3	29,77	–	70,23	–	–	–	FeS
4	22,88	1,58	9,81	14,42	23,79	16	As ₂ S ₄ O ₃ PbFeO ₃
5	24,96	4,2	4,78	14,31	–	27,9	As ₄ O ₆

Таблица 5. Результаты по сплавлению кека с порошковым железом

Table 5. The results of cake fusion with iron powder

Расход железа, %	Убыль массы, %	Концентрация As в растворе, мг/дм ³	Доля после выщелачивания, мас.%	
			As	S
0	4,9	110	–	–
80	8,2	38	47,35	40,5
120	6,6	76	49,66	39,1
170	3,9	90	47,30	38,5
200	9,6	81	51,00	37,1

го сульфида Fe₇S_x, где x = 8,7; 9,0; 9,5. Наблюдается насыщение исходного Fe₇S₈ серой. Вероятно, протекает взаимодействие



Методом РСМА поверхности кека после термообработки с плавным железом определен химический состав фаз в точках зондирования (табл. 4)

В продуктах сплавления выявлены соединения переменного состава: сульфиды свинца, железа и мышьяка, оксисульфиды железа и серы, арсенопириты FeAsSz и др.

Эксперименты по сплавлению кека с порошковым железом проводили при его расходе от 50 до 200 % от массы кека (табл. 5, 6). Полученные сплавы проверены на токсичность. Растворимость мышьяка в буферном растворе снижается, по сравнению с исходным кеком, на порядок при расходе железа ~60–80 %, но его концентрация в растворе остается высокой и значительно превышает пороговую.

В продуктах сплавления кека с железом порошком выявлены новые соединения переменного состава: сульфиды свинца и железа вида Fe_xS_y, где x = 1÷2, y = 1÷3; сульфиды мышьяка As_mS_n, где m и n варьируются от 1 до 4; оксисульфиды железа и серы вида FeS₂O₄ и FeS₃O₅, а также мышьяка и серы As₂S₂O₅; арсенаты Fe_pAs_q, где p и q изменя-

Таблица 6. Химический состав (%) в точках зондирования сплава кека с порошковым железом (по данным РСМА)

Table 6. Chemical composition (%) at the points of probing of cake fusion with iron powder (according to XSM data)

№ точки	O	S	Fe	Pb	As
1	6,46	21,35	48,58	12,39	5,86
2	28,56	13,10	5,19	7,61	33,48
3	10,16	20,48	53,95	2,41	11,54
4	11,93	26,06	52,65	–	8,46

ются в пределах 1–2; арсенопириты FeAsS_z, где z = 1÷4. Обнаружено также кислородное соединение — FeAsO₄, одно из самых устойчивых соединений мышьяка. Установлено, что состав продуктов сплавления меняется в широких пределах. Известно о возможности связывания мышьяка в труднорастворимые соединения (арсенопириты, FeAsO₃, FeAsO₄ и др.) в автоклавных процессах. Образование малорастворимых соединений в процессе сплавления кека с железом может способствовать снижению его растворимости и переводу кека из категории опасных отходов в разряд неопасных.

Заключение

Сплавление мышьяковистого кека с элементной серой приводит к образованию стекловидных сульфидов, которые менее токсичны по сравнению с дисперсным порошкообразным кеком, однородны и обладают компактной формой. Продукт сплавления представлен нестехиометрическим сульфидом мышьяка, близким по составу к As_2S_5 . Высокая химическая устойчивость стеклообразных сульфидов мышьяка подтверждается результатами выщелачивания по методике TCLP. Продукты сплавления имеют в 100 раз меньшую растворимость по сравнению с исходным кеком. Достижение растворимости мышьяка в сплаве ниже пороговой концентрации (5 мг/дм^3) позволяет рекомендовать утилизацию мышьяковистого кека путем перевода мышьяка в малорастворимые соединения способом сплавления с элементной серой. Продукты сплавления относятся к неопасным отходам и пригодны для длительного хранения.

Изучены состав и структура сплавов кека с железом. В сплавленных образцах выявлены новые соединения переменного состава: арсениды и сульфиды железа, сульфиды мышьяка и арсениды и др. Эксперименты по сплавлению кека с железом показали возможность перевода мышьяка в малорастворимые соединения (арсениды и арсениды), которые приводят к снижению растворимости сплава и его токсичности. В условиях экспериментов достигнуто уменьшение растворимости продуктов сплавления в 10–15 раз по отношению к исходному кеку с тестируемой концентрацией мышьяка в растворе выше пороговой. На выполненном этапе железосодержащие реагенты не могут быть рекомендованы для технологии утилизации мышьяковистого кека путем перевода в малорастворимые соединения.

Список литературы/References

1. Singh P., Borthakur A., Singh R., Bhadouria R., Singh V.K., Devi P. A critical review on the research trends and emerging technologies for arsenic decontamination from water. *Groundwater for Sustainable Development*. 2021; 14: 100607. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100607>
2. Nazari A.M., Radzinski R., Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. *Hydrometallurgy*. 2017; 174: 258–281. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.011>
3. Liu W., Huang C., Han J., Qin W. Removal and reuse of arsenic from arsenic-bearing purified residue by alkaline pressure oxidative leaching and reduction of As(V). *Hydrometallurgy*. 2021; 199: 105541. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105541>
4. Shahnazi A., Firoozi S., Haghshenas Fatmehsari D. Selective leaching of arsenic from copper converter flue dust by Na_2S and its stabilization with $Fe_2(SO_4)_3$. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020; 30 (6): 1674–1686. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65329-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65329-8)
5. Duan L., Song J., Yin M., Yuan H., Li X., Zhang Y., Yin X. Dynamics of arsenic and its interaction with Fe and S at the sediment-water interface of the seasonal hypoxic Changjiang Estuary. *Science of the Total Environment*. 2021; 769: 145269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145269>
6. Raju N.J. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*. 2022; 203: 111782. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111782>
7. Zhang D., Wang S., Wang Y., Gomez M.A., Jia Y. The longterm stability of calcium arsenates: Implications for phase transformation and arsenic mobilization. *Journal of Environmental Sciences*. 2019; 84: 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.017>
8. Mendes H.L., Caldeira C.L., Ciminelli V.S.T. Arsenic removal from industrial effluent: In-situ ferric sulfate production and arsenic partitioning in the residues. *Minerals Engineering*. 2021; 169: 106945. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106945>
9. Mirazimi M., Mohammadi M., Liu W. Kinetics and mechanisms of arsenic and sulfur release from crystalline orpiment. *Minerals Engineering*. 2021; 170: 107032. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107032>
10. Akhavan A., Golchin A. Estimation of arsenic leaching from Zn–Pb mine tailings under environmental conditions. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 295: 126477. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126477>
11. Li W., Han J., Liu W., Jiao F., Wang H., Qin W. Separation of arsenic from lead smelter ash by acid leaching combined with pressure oxidation. *Separation and Purification Technology*. 2021; 273: 118988. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118988>
12. Wang Y., Yu J., Wang Z., Liu Y., Zhao Y. A review on arsenic removal from coal combustion: Advances, challenges and opportunities. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 414: 128785. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128785>
13. Huang Y., Li X., Zhang C., Dai M., Zhang Z., Xi Y., Quan B., Lu S., Liu Y. Degrading arsenic acid and adsorbing the released inorganic arsenic simultaneously in aqueous media with $CuFe_2O_4$ activating peroxymonosulfate system:

- Factors, performance, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 424: 128537.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128537>
14. Ribeiro I.C.A., Vasques I.C.F., Teodoro J.C., Guerra M.B.B., Carneiro J.S.S., Melo L.C.A., Guilherme L.R.G. Fast and effective arsenic removal from aqueous solutions by a novel low-cost eggshell byproduct. *Science of the Total Environment*. 2021; 783: 147022.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147022>
 15. Zhang W., Che J., Xia L., Wen P., Chen J., Ma B., Wang C. Efficient removal and recovery of arsenic from copper smelting flue dust by a roasting method: Process optimization, phase transformation and mechanism investigation. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 412: 125232.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125232>
 16. O'Connor K.P., Montgomery M., Rosales R.A., Whiteman K.K., Kim C.S. Wetting/drying cycles increase arsenic bioaccessibility in mine-impacted sediments. *Science of the Total Environment*. 2021; 774: 145420.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145420>
 17. Bari A.S.M.F., Lamb D., Choppala G., Seshadri B., Islam M.R., Sanderson P., Mohammad P., Rahman M. Arsenic bioaccessibility and fractionation in abandoned mine soils from selected sites in New South Wales, Australia and human health risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2021; 223: 112611.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112611>
 18. Hu L., Nie Z., Wang W., Zhang D., Long Y., Fang C. Arsenic transformation behavior mediated by arsenic functional genes in landfills. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 403: 123687.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123687>
 19. Lihareva N. Arsenic solubility, mobility and speciation in the deposits from a copper production waste storage. *Microchemical Journal*. 2005; 81(2): 177–183.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.12.006>
 20. Álvarez-Ayuso E., Murciego A. Stabilization methods for the treatment of weathered arsenopyrite mine wastes: Arsenic immobilization under selective leaching conditions. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 283: 125265.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125265>
 21. Li E., Yang T., Wang Q., Yu Z., Tian S., Wang X. Long-term stability of arsenic calcium residue (ACR) treated with FeSO₄ and H₂SO₄: Function of H⁺ and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 420: 126549.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126549>
 22. Cao P., Qiu K., Zou X., Lian M., Liu P., Niu L., Yu L., Li X., Zhang Z. Mercapto propyltrimethoxysilane- and ferrous sulfate-modified nano-silica for immobilization of lead and cadmium as well as arsenic in heavy metal-contaminated soil. *Environmental Pollution*. 2020; 266(3): 115152.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115152>
 23. Powder Diffraction File (PDF), produced by the International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA. URL: <http://www.icdd.com/index.php/pdfsearch> (accessed: 05.07.2019).
 24. Bluteau M.C., Demopoulos G.P. The incongruent dissolution of scorodite—solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*. 2007; 87 (3–4): 163–177.
 25. Davis S. Regulated metals: the rule of 20. Pollution Prevention Institute, Kansas SBEAP, 2001.
 26. Selivanov E.N., Novikov D.O., Galkova L.I. Structure of arsenic sulfide cake and solubility of its alloys with sulfur. *Metallurgist*. 2021; 65 (1): 228–236.

Информация об авторах

Дмитрий Олегович Новиков — к.т.н., младший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов Института металлургии (ИМЕТ) УрО РАН.
<https://orcid.org/0000-0001-9201-4044>
E-mail: dm93nvk@gmail.com

Людмила Ивановна Галкова — к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов ИМЕТ УрО РАН.
<https://orcid.org/0000-0002-0133-9079>
E-mail: galkowa@mail.ru

Геннадий Иванович Мальцев — д.т.н., к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов ИМЕТ УрО РАН.
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>
E-mail: maltsewg@yandex.ru

Information about the authors

Dmitrii O. Novikov — Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Laboratory of Non-Ferrous Metals Pyrometallurgy of the Institute of Metallurgy (IMET) of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (UrB RAS).
<https://orcid.org/0000-0001-9201-4044>
E-mail: dm93nvk@gmail.com

Lyudmila I. Galkova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Non-Ferrous Metals Pyrometallurgy of IMET of the UrB RAS.
<https://orcid.org/0000-0002-0133-9079>
E-mail: galkowa@mail.ru

Gennadii I. Maltsev — Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Non-Ferrous Metals Pyrometallurgy of the IMET of the UrB RAS.
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>
E-mail: maltsewg@yandex.ru

Вклад авторов

Д.О. Новиков – обеспечение ресурсами, подготовка эксперимента, проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Л.И. Галкова – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов. обработка результатов исследований, проведение расчетов.

Г.И. Мальцев – анализ результатов исследований, подготовка текста статьи.

Contribution of the authors

D.O. Novikov – provision of the resources, preparation and management of the experiments, conducting the experiments, formation of the main concept, goal and objectives of the study; writing the text, formulation of the conclusions.

L.I. Galkova – scientific guidance, correction of the text and conclusions, processing of the research results, conducting the calculations.

G.I. Maltsev – analysis of the research results, writing the text.

Статья поступила в редакцию 28.02.2022, доработана 17.05.2022, подписана в печать 19.05.2022

The article was submitted 28.02.2022, revised 17.05.2022, accepted for publication 19.05.2022



Исследование физических явлений в барботажной зоне плавильного агрегата «Победа» методом холодного моделирования

Сообщение 3. Гидрогазодинамика комбинированной продувки жидкости газом с помощью донной и боковой фурм

К.В. Булатов¹, В.П. Жуков¹, Е.В. Братыгин¹, Н.А. Томилов¹, В.А. Меньщиков²

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

620063, Россия, г. Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 17

✉ Владимир Петрович Жуков (zhukov.v.p@mail.ru)

Аннотация: Методом холодного моделирования в интервалах величин критерия Архимеда для бокового ($Ar_6 = 12 \div 120$) и донного ($Ar_d = 5 \div 60$) дутья применительно к условиям работы барботажного плавильного агрегата «Победа» (ПАП) исследованы гидрогазодинамические закономерности комбинированной продувки жидкости газом. Продувку осуществляли одновременно донной фурмой, установленной вертикально по центру реактора, и боковой, расположенной под углом 5° к горизонтальной оси. Проведена количественная оценка мгновенной и средней (V_{cp}) скоростей циркуляции элементов потока жидкости на разных участках ванны в зависимости от местонахождения зоны продувки и критериев Архимеда. Определена траектория движения жидкости. Вблизи поверхности жидкости и корпуса реактора обнаружена вихревая зона, где мгновенная скорость движения элемента потока жидкости изменяется от 69,9 до 183,1 мм/с и $V_{cp} = 123,8$ мм/с. В объеме жидкости циркуляционные потоки затухают, и V_{cp} уменьшается от 123,8 до 47,0 и 54,1 мм/с. Показано, что в общем случае скорость циркуляции зависит от интенсивности продувки на фурмах и становится выше для области наложения боковой и донной струй. Определены динамические условия продувки, обеспечивающие непосредственный контакт бокового и донного факелов, приводящий к слиянию потоков и повышенному брызгообразованию. Приведена характеристика 3 видов колебаний поверхности раздела фаз «чистая жидкость – газожидкостный слой» и дана оценка влияния бокового и донного дутья на разновидность возникающих колебаний. Отмечено, что ввод донного дутья ($Ar_d = 5$) приводит, наряду с поперечными колебаниями 1-го типа, к появлению волнообразного движения жидкости (2-й тип), а при более высоких значениях $Ar_d = 25$ – к угловым колебаниям (3-й тип). Показано, что при комбинированной продувке наличие бокового факела уменьшает углы раскачивания ванны к горизонту до $8\text{--}12^\circ$. Для оценки интенсивности колебаний введена величина $\Delta h_{ж} = (h_{ж})_{max} - (h_{ж})_{min}$, т.е. разность между максимальной ($(h_{ж})_{max}$) и минимальной ($(h_{ж})_{min}$) высотой жидкости за полный цикл колебаний (τ). Построены зависимости высоты жидкости ($h_{ж}$) от τ , Ar_6 и Ar_d , на основании которых определены величины $\Delta h_{ж}$, варьируемые при моделировании в интервале 7,7–69,5 мм. Для различных областей ванны и динамических условий продувки установлена взаимосвязь между скоростью циркуляции жидкости и величиной колебаний ($\Delta h_{ж}$). Рассмотрено влияние всех видов колебаний на возможный эрозивный износ футеровки ПАП и полноту усвоения шихтовых материалов вблизи поверхности ванны.

Ключевые слова: комбинированная продувка, боковая фурма, донная фурма, критерий Архимеда, плавильный агрегат «Победа», циркуляция жидкости, мгновенная скорость циркуляции, средняя скорость циркуляции, область продувки, координаты, колебания границы раздела фаз

Для цитирования: Булатов К.В., Жуков В.П., Братыгин Е.В., Томилов Н.А., Меньщиков В.А. Исследование физических явлений в барботажной зоне плавильного агрегата «Победа» методом холодного моделирования. Сообщение 3. Гидрогазодинамика комбинированной продувки жидкости газом с помощью донной и боковой фурм. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29 (1): 26–38. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-26-38>

Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modeling method

Part 3. The hydro-gas dynamics of combined blowing of liquid by gas using bottom and lateral lances

K.V. Bulatov¹, V.P. Zhukov¹, E.V. Bratygin¹, N.A. Tomilov¹, V.A. Menshchikov²

¹ JSC “Ural Research and Design Institute of Mining Processing, Metallurgy, Chemistry, Standartization”

87 Khokhryakova str., Ekaterinburg, 620063, Russia

² Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin

17 Mira str., Ekaterinburg, 620002, Russia

✉ Vladimir P. Zhukov (zhukov.v.p@mail.ru)

Abstract: Hydro-gas regularities of liquid combined blowing by gas were studied using cold modeling method at Archimedes criterion for lateral $Ar_l = 12\div 120$ and bottom blowing $Ar_b = 5\div 60$ simulating Pobeda bubbling unit. The blowing was performed simultaneously by bottom lance vertically fixed in centre of reactor and by the lateral lance which was attached at an angle 5° to the horizontal axis. The quantitative estimation of instantaneous and average circulation velocities (V_{av}) of liquid flow elements in different bath areas, depending on the location of blowing zone and Archimedes criterion, was performed. The liquid motion trajectory was determined. A vortex zone was revealed near the liquid surface and the reactor shell, where instantaneous velocity of the liquid flow elements changes from 69.9 to 181.1 mm/s and $V_{av} = 123.8$ mm/s. The circulation flows fade in the bulk of liquid and V_{av} decreases from 123.8 to 47.0 and 54.1 mm/s. It was shown that, in general, circulation velocity depends on the blowing intensity and appears to be higher for the zone of overlapping of lateral and bottom streams. The dynamic blowing conditions, which ensure the direct contact of lateral and bottom jets leading to their interflow and increased spatter formation, were identified. The characteristics of 3 types of surface oscillations for interface phases “pure liquid- gas-liquid layer”, as well as the estimation of the lateral and bottom blowing impact on the type of oscillation were provided. It has been noted that the introduction of the bottom blowing ($Ar_b = 5$) causes the wave-like motion of liquid (the 2nd type) along with the transverse oscillations of the 1st type, and at higher values of $Ar_b = 25$ the angular oscillations of the 3rd type develop. It has been shown that the presence of a lateral jet at the combined blowing decreases angles of bath swinging to $8\text{--}12^\circ$ to horizontal axis. For the estimation of oscillation intensity, $\Delta h_l = (h_l)_{\max} - (h_l)_{\min}$ value, which means the difference between maximum $(h_l)_{\max}$ and minimum $(h_l)_{\min}$ height of liquid for the full-wave oscillations (τ), was introduced. The height of liquid (h_l) was plotted as a function of τ , Ar_l , Ar_b , Δh_l was determined on the basis of obtained graph values, which varied upon modeling over the range of 7.7–69.5 mm. The relation between the liquid circulation velocity and the oscillation value (Δh_l) was established for different bath zones and dynamic conditions of the blowing. The impact of all oscillations types on potential erosive lining wear of Pobeda bubbling unit and the completeness of adoption of charging material nearby the bath surface was investigated.

Keywords: combined blowing, lateral lance, bottom lance, Archimedes criterion, Pobeda melting unit, liquid circulation, instantaneous circulation velocity, average circulation velocity, blowing zone, coordinate, interphase oscillation

For citation: Bulatov K.V., Zhukov V.P., Bratygin E.V., Tomilov N.A., Menshchikov V.A. Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modeling method. Part 3. The hydro-gas dynamics of combined blowing of liquid by gas using bottom and lateral lances. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023; 29 (1): 26–38. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-26-38>

Введение

Ранее исследованы закономерности гидродинамики отдельных — боковой и донной — продувок жидкости с использованием одиночной фурмы в защитной газовой оболочке [1–3]. Целью данной работы является оценка физических явлений при совместном истечении газа в жидкость через боковое и донное сопла. Комбинированная продувка за счет рассредоточенного дутья позволяет интегрально воздействовать на расплав несколькими струями и, соответственно, влиять на физико-

химические закономерности металлургических реакций.

В настоящее время большинство публикаций посвящено автогенным процессам, в которых рассматривается работа агрегатов с погружной вертикальной фурмой, а также различным комбинациям донного или бокового дутья с верхним дутьем применительно к технологии сталеплавильного производства [4–21]. Вместе с тем для каждого сочетания дутьевых устройств характерны оп-

тимальные геометрические и газодинамические параметры. Известно, что производительность плавки сульфидного медного концентрата в плавильном агрегате «Победа» (ПАП) зависит от соотношения расходов нижнего и бокового дутья [5]. Геометрия взаимного расположения фурм и ориентация струй в расплаве оказывают различное воздействие на интенсивность перемешивания ванны. Математическое описание гидрогазодинамических явлений применительно к барботажным условиям и решение полной системы дифференциальных уравнений для расчета истинной скорости течений в двух и трех направлениях представляют значительные трудности. Поэтому определение скорости циркуляции расплава осуществляли экспериментально с использованием метода холодного моделирования.

Методика эксперимента

Опыты проводили с помощью боковой и донной фурм, установленных в реакторе лабораторной установки, используемой в предыдущих работах [1–3]. Расположение фурм относительно осей сопел и реактора показано на рис. 1. Донная фурма 1 ориентирована вертикально по центру реактора, а боковая 2 — под углом $\alpha = 5^\circ$ к горизонтальной оси. Фурмы размещены в одной плоскости поперечного сечения установки на расстоянии $h =$

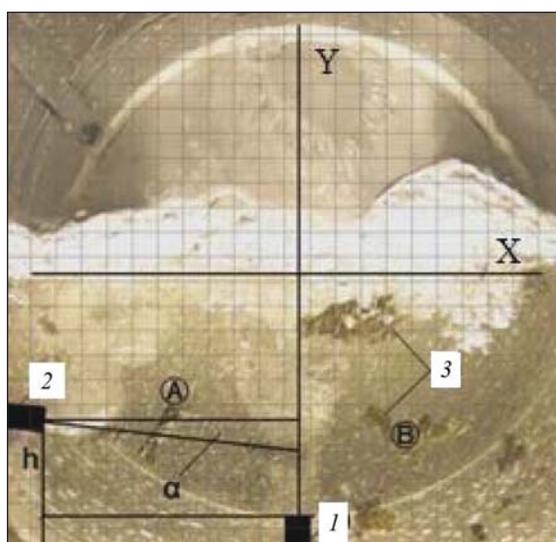


Рис. 1. Положение фурм относительно осей поперечного сечения реактора с условной координатной сеткой

Fig. 1. The position of lance in relation to the axes of the cross-section of the reactor with a conditional coordinate grid

$= 42$ мм между центрами наконечников боковой и донной фурм. В ходе моделирования контролировали изменение координат местоположения отдельных частиц-индикаторов 3 за текущее время продувки τ_i , осуществляли построение линий тока и рассчитывали скорость циркуляции жидкости.

Объектом исследований являлась гидродинамическая обстановка между боковой и донной струями в условной области A и за границей действия донной струи в зоне B . При обработке данных использовали кинофрагменты, на которых можно визуализировать последовательное перемещение конкретного индикатора в поле изучаемых областей ванны. За общее расстояние (S) криволинейного пути движения индикатора принимали сумму абсолютных величин длин отрезков (S_i), на которые перемещается его центр в каждой i -й точке n фотографий:

$$S = \sum_{i=1}^n |S_i|. \quad (1)$$

В декартовой системе координат расстояние между точками равно

$$S_i = \sqrt{(x_{i+1} - x_i)^2 + (y_{i+1} - y_i)^2}, \quad (2)$$

где i — номер снимка в серии; x_i, y_i — координаты индикатора на i -м снимке; x_{i+1}, y_{i+1} — координаты на следующем снимке через время $\Delta t = \tau_{i+1} - \tau_i$.

Мгновенное (V_i) и среднее (V_{cp}) значения скорости движения индикатора рассчитывали по уравнениям

$$V_i = S_i / \Delta t, \quad (3)$$

$$V_{cp} = S / (n \Delta t), \quad (4)$$

где Δt — промежуток времени между кадрами, по условиям эксперимента равный 0,143 с.

Приведенный на рис. 2 пример иллюстрирует методологию определения траектории и расчета величин V_i, V_{cp} движения метки-индикатора в жидкости между боковой и донной струями при анализе 6 фрагментов кинограммы, представленной на рис. 3. В системе координат (рис. 2) горизонтальная ось X направлена по срезу донного сопла, а вертикальная ось Y проходит через его центр. Рассматриваем двумерное сечение ванны с плоскостью симметрии по середине сечения, принимая, что условия перемешивания в других сечениях не влияют на данное поле скоростей. Нахождение текущего местоположения частиц также осуществляли с использованием программы «Paint.net» [1]. При сопоставлении координат в системе измере-

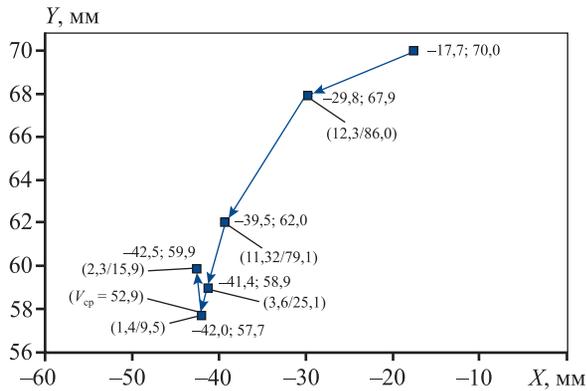


Рис. 2. Текущие координаты и траектория перемещения индикатора через $\Delta t = 0,143$ с

В скобках числитель – длина отрезка (S_i , мм), знаменатель – мгновенная скорость (V_i , мм/с)

Fig. 2. The current coordinates and the trajectory of the indicator movement in $\Delta t = 0.143$ s

In brackets the numerator is the length of the segment (S_i , mm), the denominator is the instantaneous velocity (V_i , mm/s)

ния снимка с реальными координатами учитывали положение осей и масштаб изображения.

Движение жидкости в зоне продувки происходит за счет энергии поступательного движения газовой струи, определяемой величиной ее импульса. При использовании оболочковой фурмы полный импульс количества движения (i_o), передаваемый жидкости кольцевой ($i_{об}$) и круглой ($i_{ц}$) струями, согласно закону сохранения момента количества движения, равен сумме этих величин [6]:

$$i_o = i_{об} + i_{ц}. \quad (5)$$

По условиям эксперимента [1] площади сечения кольцевого ($f_{об}$) и круглого ($f_{ц}$) сопел равны, поэтому эквивалентный размер кольцевого сопла $d_э = (4f_{об}/\pi)^{1/2}$ и $d_э = d_{об} = d_{ц}$. Поскольку импульс струи в общем виде определяется по уравнению

$$i = \rho_r \omega_r^2 f_c, \quad (6)$$

где ρ_r – плотность газа, кг/м³; ω_r – скорость исте-

чения газа из сопла, м/с; f_c – площадь сечения сопла, м², а критерий Архимеда равен

$$Ar = \frac{\rho_r \omega_r^2}{\rho_{ж} g d_c}, \quad (7)$$

где d_c – диаметр сопла, м, то с учетом выражения (5) получаем

$$Ar_o = Ar_{об} + Ar_{ц}, \quad (8)$$

где Ar_o – общий критерий Архимеда; $Ar_{об}$, $Ar_{ц}$ – его значения для истечения газа через оболочку и центральное сопло соответственно.

Аддитивный характер уравнений (5), (8) свидетельствует о возможности моделирования физических явлений в исследуемых областях ванны, используя для продувки только одно цилиндрическое сопло с подачей газа при величине Ar_o , эквивалентной значениям $Ar_{об}$, $Ar_{ц}$.

Обработку жидкости боковой и донной струями проводили при расходе дутья через круглое сопло, соответствующем критериям Архимеда для бокового и донного ввода газов $Ar_б = 12 \div 120$ и $Ar_д = 5 \div 60$. Последние находятся в интервале значений Ar_o уравнения (8) и согласуются с динамическими условиями ранее выполненного холодного моделирования с отдельной подачей газа в межтрубную и центральную полости фурмы [1–3].

Результаты моделирования и их обсуждение

На рис. 4 показана схема движения жидкости в лабораторном реакторе внутренним радиусом $R = 135$ мм и приведены величины V_i , $V_{сп}$ для каждого вектора скорости в соответствующей точке координат.

Как следует из данных рис. 4, геометрия линий тока и величина скорости циркуляции жидкости зависят от условий продувки и координат точек потока в ванне. Вблизи поверхности жидкости и корпуса реактора образуется вихревая зона ши-

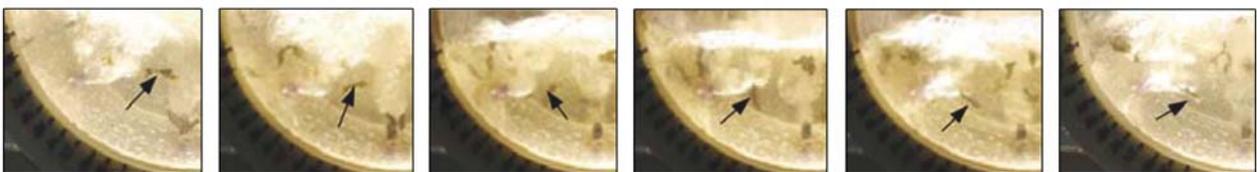


Рис. 3. Кинограмма последовательного движения индикатора (указан стрелкой) в области барботаж (А) с шагом $\Delta t = 0,143$ с

Fig. 3. The film record of the indicator successive movement (marked by the arrow) in the bubbling area (A) with the interval of $\Delta t = 0.143$ s

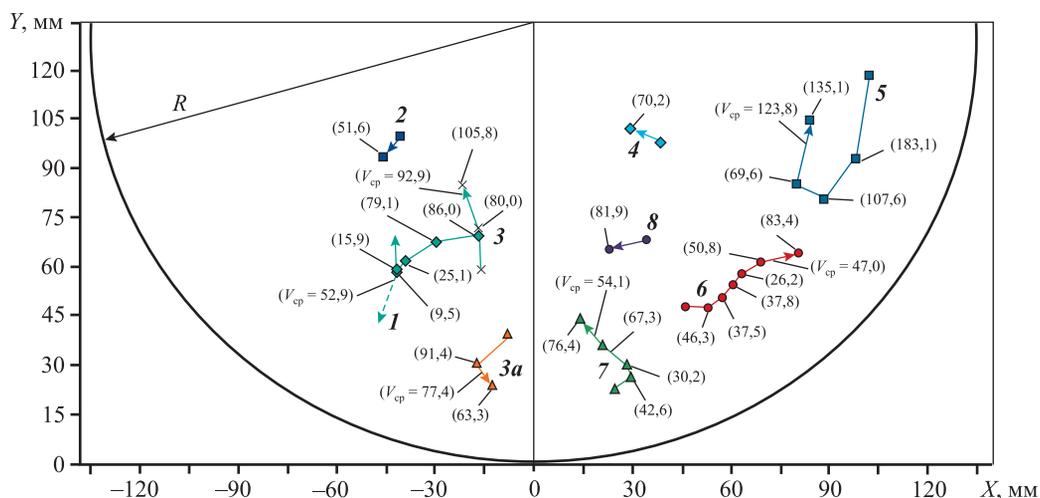


Рис. 4. Схема движения жидкости и поле скоростей в зависимости от условий продувки и координат области барботажа

Для совместного бокового и донного дутья – кривые 1, 4, 6–8 ($Ar_b = Ar_d = 25$) и 3 ($Ar_b = 25, Ar_d = 5$); 3a – отдельная боковая продувка ($Ar_b = 25$); 2, 5 – только донная продувка ($Ar_d = 25$)

Fig. 4. The scheme of liquid motion and velocity field depending on the blowing conditions and the coordinates of the bubbling area

For combined lateral and bottom blowing – curves 1, 4, 6–8 ($Ar_l = Ar_b = 25$) and 3 ($Ar_l = 25, Ar_b = 5$); 3a – separate lateral blowing ($Ar_l = 25$); 2, 5 – only bottom blowing ($Ar_b = 25$)

риной 22,0 мм и высотой 37,9 мм, ограниченная экстремальными значениями x (79,9–101,9 мм) и y (80,6–118,5 мм) и удаленная от внутренней поверхности корпуса на расстояние 27 мм (кр. 5). Мгновенная скорость движения элемента потока жидкости здесь изменяется от 69,9 до 183,1 мм/с при средней скорости 123,8 мм/с. В объеме жидкости циркуляционные потоки затухают, и значения V_{cp} уменьшается от 123,8 мм/с (кр. 5) до 47,0 и 54,1 мм/с (кр. 6 и 7 соответственно). Различие в скоростях может объясняться волновым характером колебаний газожидкостной системы на поверхности, обусловленным факторами гидродинамической неустойчивости жидкого объема вследствие пульсационного режима истечения газа [1, 2]. Приближение реакционной зоны к факелу дутья повышает величины V_i с 70,2 до 81,9 мм/с (кр. 4, 8) и, наоборот, уменьшает их от 76,4 до 30,2 и с 46,3 до 26,2 мм/с (кр. 7 и 6). Дальнейшее увеличение скорости до 42,6 и 83,4 мм/с происходит за счет смещения потока в сторону поверхности корпуса реактора, что является также причиной изменения траектории движения (кр. 5–7).

Определенный интерес представляет область продувки А, где совместно на жидкость воздействуют боковой и донный факелы. Сравнение величин V_i для сопоставимых координат в областях А и В свидетельствует о более высокой скорости

циркуляции при совместном воздействии струй на жидкость, например 86,0 мм/с (кр. 1) и 81,9 мм/с (кр. 8). Более наглядно кр. 1 показана на рис. 2, из которого видно, что по мере приближения к зоне действия боковой струи в точке с координатами (–42,0; 57,7 мм) изменяется направление потока (штрихом показано гипотетически возможное продолжение траектории движения) и мгновенная скорость возрастает с 9,5 до 15,9 мм/с (см. рис. 4). Заметим, что даже при более низкой интенсивности продувки (кр. 3) значения V_i и V_{cp} составляют 105,8 и 92,9 мм/с, что существенно выше аналогичных величин большинства областей рассматриваемого поля скоростей. В зоне циркуляции жидкости, создаваемой только боковым факелом (кр. 3a), величина $V_{cp} = 77,4$ мм/с оказывается больше соответствующего значения 54,1 мм/с (кр. 7) области донной струи. При этом мгновенная скорость, развиваемая жидкостью на одинаковом удалении от корпуса реактора, при боковой продувке составляет 91,4 мм/с, а вблизи донного факела равна 30,2 мм/с. Это может объясняться дополнительным закручиванием потока жидкости в пристеночной области за счет ввода дутья под углом наклона к горизонту (см. рис. 1).

Схема потоков жидкости при более высоких значениях критерия Архимеда показана на рис. 5, из которого следует, что обнаруженные ранее за-

кономерности движения жидкости в целом сохраняются. Вместе с тем скорость циркуляции в рассматриваемых областях ванны (*A*, *B*) возрастает — например, величина V_{cp} , по данным рис. 4, составляет в области *A* — 52,9 и 92,9 мм/с, в области *B* — 47,0 и 54,1 мм/с, а при больших числах Ar (рис. 5) V_{cp} повышается до 121,3 и 112,0 мм/с соответственно. Сравнивая траектории движения элементов жидкости (кр. 2 и 3 на рис. 5), видно, что значение V_i при сопоставимых координатах точек (–43,3; 72,3 и 42,2; 78,5) больше для области совместного воздействия струй (153,4 мм/с), чем в окрестности донного факела (90,9 мм/с).

Интенсивность циркуляционных движений в жидкости связана с энергетическим воздействием струй на соответствующие области жидкости и определяется динамическим критерием Архимеда на выходе из сопла [12]. Поэтому с повышением величины Ar скорость циркуляции возрастает, что особенно заметно проявляется в области наложения потоков боковой и донной струй (зона *A*). Геометрические размеры этой зоны зависят от дальнобойности бокового и ширины донного факела, которые вследствие пульсации струй постоянно изменяются.

На рис. 6 показаны фрагменты реакционной зоны между боковым и донным факелами в момент

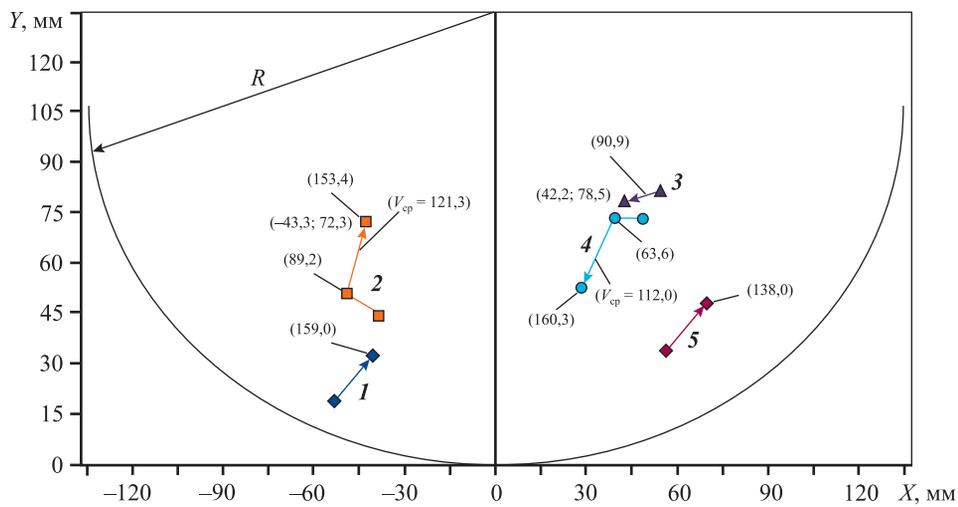


Рис. 5. Линии тока и поле скоростей движения жидкости в зависимости от критерия Ar

1, 4, 5 – $Ar_b = Ar_d = 60$; 2, 3 – $Ar_b = 120$; $Ar_d = 60$

Fig. 5. Streamlines and the field of liquid motion velocities depending on Ar criterion

1, 4, 5 – $Ar_b = Ar_d = 60$; 2, 3 – $Ar_b = 120$; $Ar_d = 60$

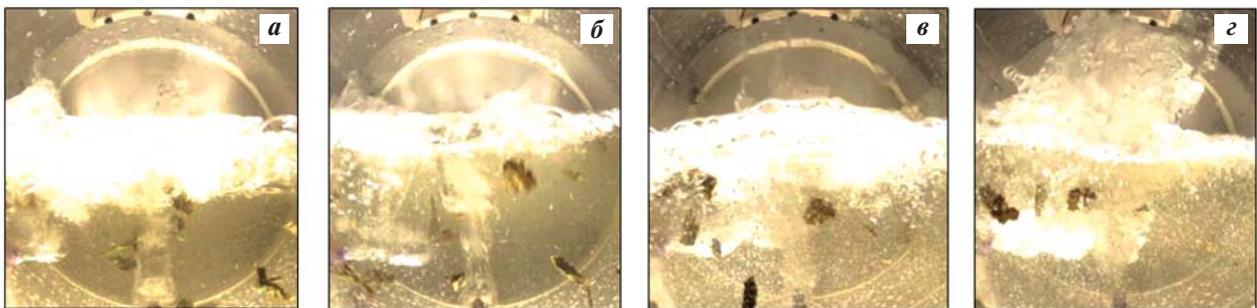


Рис. 6. Кинофрагменты реакционной зоны в зависимости от размеров факела и критерия Архимеда при достижении экстремальных границ дальнобойности боковой струи

a, *б* – $Ar_b = Ar_d = 60$; *в*, *з* – $Ar_b = 120$; $Ar_d = 60$

a, *в* – минимальная дальнобойность боковой струи; *б*, *з* – максимальная

Fig. 6. The film fragments of the reaction zone depending on the size of the jet and Archimedes criterion upon reaching the extreme limits of the lateral stream range

a, *б* – $Ar_b = Ar_d = 60$; *в*, *з* – $Ar_b = 120$; $Ar_d = 60$

a, *в* – minimum lateral stream range; *б*, *з* – the maximum one

достижения минимальной (a , ϵ) и максимальной (b , z) дальности боковой струи. Из фотографии на рис. 6, z видно, что при относительном постоянстве геометрических размеров донной струи, обусловленной $Ar_d = \text{const}$, боковой факел в условиях $Ar_6 = 120$ контактирует с донной струей. При менее интенсивной продувке между боковой и донной струями наблюдается (рис. 6, b) некоторая свободная от взаимодействия струй область жидкости. Сопоставление кинофрагментов (рис. 6, b и z) показывает также, что непосредственный контакт дутьевых факелов и слияние их газовых объемов одновременно сопровождаются повышенным брызгообразованием. Кроме того, высокое значение критерия Ar_d и, соответственно, длина донной струи могут приводить к образованию «пробоя» ванны [2], в результате которого снижается степень усвоения кислорода дутья и увеличивается вынос расплава с брызгами. Согласно макрокартине продувки (рис. 6, z), такой режим возможен при $Ar_d = 60$, $Ar_6 = 120$, поэтому интерес представляет оценка скорости циркуляционных потоков для переменных значений Ar_d и Ar_6 .

В таблице представлены данные по скоростям движения жидкости на различных участках ванны, привязанных к системе координат (рис. 4, 5), в зависимости от значений Ar_d , Ar_6 при $Ar_d \neq Ar_6$.

В результате анализа данных таблицы выявлены наиболее близкие координаты точек и определены соответствующие им величины Ar_d , Ar_6 , V_i , V_{cp} . Классификация данных выполнена с использованием алгоритма « k средних» (k -means) [22] и стандартной библиотеки кластеров «Scikit-learn» [23]. Горизонтальной чертой в таблице выделены строки, характеризующие траекторию движения конкретного индикатора. Это позволяет оценить среднюю скорость циркуляции по всей длине линии тока S . Минимальное расхождение координат точек обнаружено в строках 1, 21; 11, 24; 13, 26; 16, 28; 4, 24; 8, 26, где значение скорости в наименьшей степени зависит от местоположения потока и определяется другими факторами. Сопоставление данных таблицы (строки 11, 24; 13, 26; 16, 28) показывает, что увеличение интенсивности донной продувки при $Ar_6 = \text{const}$ снижает скорость циркуляции жидкости. Повышение Ar_6 при $Ar_d = \text{const}$ приводит к росту мгновенной и средней скоростей (строки 1, 21). Отмеченные закономерности объясняются следующим образом. В общем случае перемешивание ванны осуществляется за счет силового воздействия на жидкость циркуляционных потоков и турбулентных пульсаций [6].

Скорость циркуляции жидкости при продувке через боковое и донное сопла в зависимости от местоположения потока и критериев Архимеда

Liquid circulation velocity upon blowing through the lateral and bottom nozzles depending on the location of the flow and Archimedes criteria

Критерий Архимеда		Координаты, мм		Скорость, мм/с		Строка
Ar_d	Ar_6	X	Y	V_i	V_{cp}	
1	2	3	4	5	6	7
5	25	-16,5	71,2	80,0	—	1
		-21,8	85,4	105,8	92,9	2
		-29,5	64,4	135,7	—	3
		-25,4	53,8	79,6	—	4
		-25,1	25,8	195,6	137,0	5
		12,4	90,3	58,9	—	6
		15,2	83,9	48,3	—	7
		18,8	64,3	139,1	—	8
		17,4	34,2	210,2	114,1	9
25	60	-37,8	43,5	82,0	—	10
		-30,9	37,0	66,1	—	11
		-22,1	37,0	63,0	70,4	12
		26,2	34,4	101,2	—	13
		38,6	42,1	102,1	—	14
		45,0	46,5	55,1	86,1	15
		101,0	102,8	50,6	—	16
		93,8	80,6	163,0	—	17
		95,5	70,0	76,7	—	18
107,9	78,2	104,2	98,6	19		
5	60	-21,3	61,1	88,1	—	20
		-14,4	54,9	64,8	76,4	21
		-59,9	35,9	4,31	—	22
		-45,5	29,0	111,2	—	23
		-28,7	29,5	117,6	77,7	24
		29,3	59,8	60,3	—	25
		18,8	34,8	189,1	—	26
		29,5	31,7	78,1	109,2	27
		102,4	95,6	143,2	—	28
		88,0	99,6	104,0	—	29
96,3	121,0	160,1	135,8	30		

Тогда наблюдаемая скорость движения жидкости (V_i , V_{cp}) складывается из циркуляционной ($V_{ц}$) и пульсационной ($V_{п}$) составляющих скорости. Поэтому различное влияние бокового и донного дутья может быть обусловлено возникновением в газожидкостном двухфазном потоке турбулент-

ных пульсаций, появление которых вызывает колебания ванны.

Результаты визуализации (рис. 7, 8) свидетельствуют о том, что в зависимости от Ar_d , Ar_b и текущего времени продувки возникают 3 основных вида колебаний поверхности раздела фаз — газо-жидкостного и жидкого слоев ванны. К первому относится вертикальное перемещение горизонтальной плоскости основного массива жидкости на величину $\Delta h_{ж}$ (рис. 7, а, б). Колебания 2-го типа формируют вблизи поверхности ванны волнообразное движение жидкости (рис. 7, в). В этом случае $\Delta h_{ж}$ определяется как разность средних горизонтальных линий между уровнями основных

массивов чистой жидкости. Колебания 3-го вида (рис. 8, а–в) характеризуются противоположными углами наклона поверхности раздела фаз к линии горизонта (например, 5°, 8°). Этот вид колебаний вызывает на внутренней поверхности реактора краевые вертикальные перемещения жидкости различной величины $\Delta h_{ж}$. Все указанные 3 вида колебаний могут встречаться на одной кинограмме.

Для оценки влияния каждого вида дутья на общую макрокартину колебаний рассматривали состояние жидкой ванны при аналогичных динамических условиях раздельной продувки для боковой и донной струй. На рис. 9 показаны фрагменты

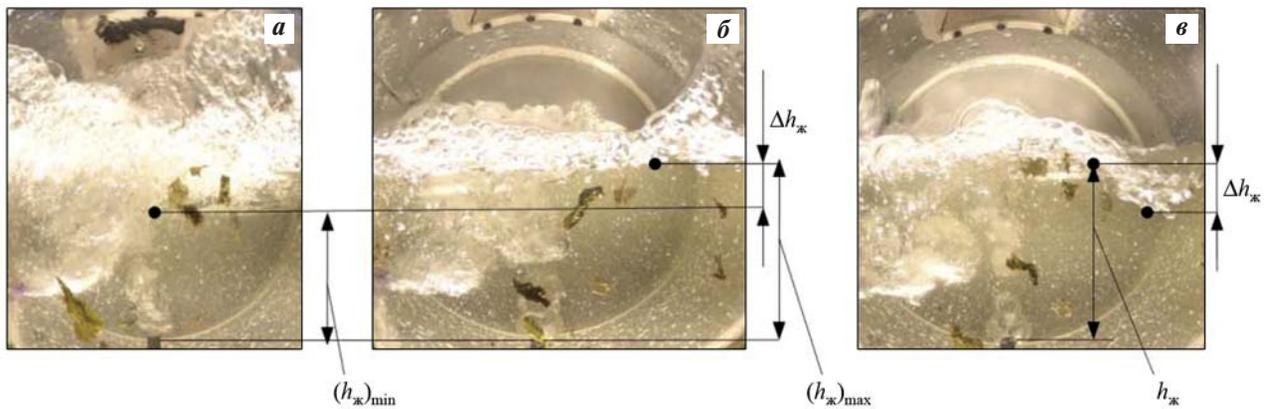


Рис. 7. Кинофрагменты видов поперечного (а, б) и волнообразного (в) колебаний жидкости при $Ar_b = 60$, $Ar_d = 5$
 $\Delta h_{ж}$ — среднее изменение уровня жидкости

Fig. 7. Film fragments of transverse (а, б) and wave-like (в) oscillations of the liquid at $Ar_b = 60$, $Ar_d = 5$
 Δh_l — average change in the liquid level

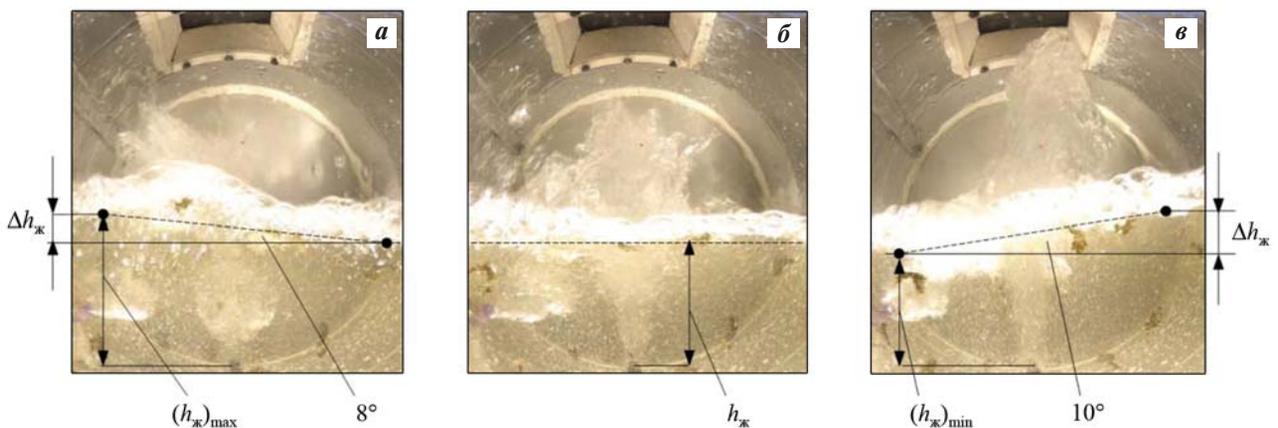


Рис. 8. Кинофрагменты последовательного изменения усредненной линии границы раздела газо-жидкостного и жидкого слоев ванны в зависимости от текущего времени продувки (τ_i) при $Ar_b = 60$, $Ar_d = 25$
 τ_i , с: а — 0,143; б — 0,286; в — 0,429

Fig. 8. The film fragments of successive changes in the averaged line of the interface between the gas-liquid and liquid layers of the bath depending on the current blowing time (τ_i) at $Ar_b = 60$, $Ar_d = 25$
 τ_i , s: а — 0.143; б — 0.286; в — 0.429

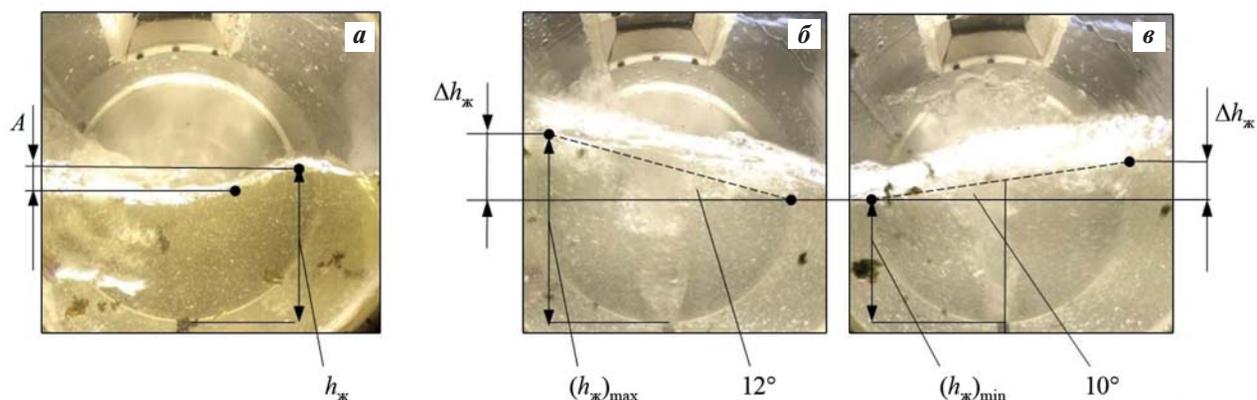


Рис. 9. Разновидности колебаний в зависимости от вида отдельной продувки при различных значениях критерия Архимеда

a – боковая продувка, $Ar_b = 60$; *б, в* – донная, $Ar_d = 25$; штрихом показана средняя линия границы раздела фаз

Fig. 9. The types of oscillations depending on the type of separate blowing at different values of Archimedes criterion
a – the lateral blowing, $Ar_l = 60$; *б, в* – the bottom blowing, $Ar_b = 25$; the dashed line indicates the middle line of the phase boundary

кинограмм барботажа жидкости одиночными соплами. Из рис. 9, *a* видно, что волнообразный, близкий к синусовому с амплитудой A , 2-й тип колебаний более отчетливо проявляется при подаче бокового дутья. Более сильное раскачивание ванны с углами 12° и 10° по 3-му типу происходит в случае донной продувки (рис. 9, *б, в*). Поэтому при комбинированной продувке парциальный вклад каждого вида дутья различным образом влияет на общую интенсивность и тип колебаний жидкой ванны. Умеренный ввод донного дутья ($Ar_d = 5$), наряду с колебаниями 1-го типа (см. рис. 7, *a, б*), приводит к появлению волнообразного движения жидкости (рис. 7, *в*), а при более высоких значениях $Ar_d = 25$ – угловых колебаний (рис. 8). При этом величина $\Delta h_{ж}$ по мере приближения области барботажа к геометрическому центру реактора постепенно уменьшается. На практике данное обстоятельство означает, что перемешивание ванны по 3-му типу в меньшей степени охватывает объем расплава около центра ПАП, а преимущественно сосредоточено на периферии вблизи кладки агрегата. Это может приводить к дополнительному эрозивному износу футеровки в области фурм. Волнообразные колебания по 2-му типу характеризуются меньшей амплитудой колебаний и величиной $\Delta h_{ж}$, поэтому в пристеночной зоне могут оказывать меньшее воздействие на кладку. Перемешивание расплава в поверхностном слое за счет любых колебаний способствует растворению и усвоению шихтовых материалов жидкой ванной агрегата. Дальнейшее повышение интенсивности продувки только донной фурмой увеличивает

углы раскачивания жидкости до $18\text{--}15^\circ$ (рис. 10). Комбинированная продувка за счет бокового факела снижает интенсивность и меняет картину угловых колебаний жидкости, уменьшая углы наклона с $18\text{--}15^\circ$ до $8\text{--}10^\circ$ (рис. 9, *б, в*; рис. 10; рис. 8, *a, в*). В промышленных условиях этот вид колебаний может приводить к дополнительному размыву кладки ПАП.

Было исследовано влияние колебаний поверхности раздела фаз на скорость циркуляции жидкости в различных точках реакционной зоны и разных условиях продувки. Величину колебаний оценивали как разность между максимальной и минимальной высотой жидкости: $\Delta h_{ж} = (h_{ж})_{\max} - (h_{ж})_{\min}$ за полный цикл колебаний (τ_i). Место контроля экстремальных значений высоты чистой жидкости ($h_{ж}$) в текущий момент времени τ_i опре-

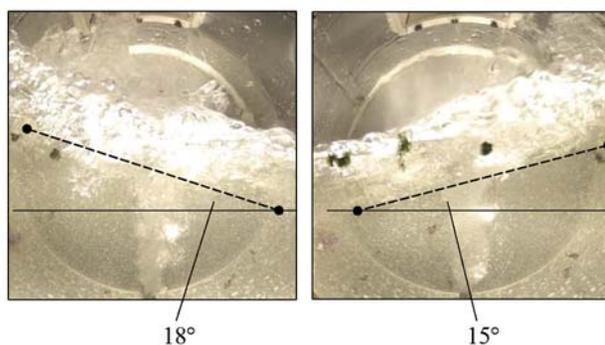


Рис. 10. Фрагменты кинограммы при продувке жидкости донной фурмой при $Ar_d = 60$

Fig. 10. The film fragments when the liquid is blown by the bottom lance at $Ar_b = 60$

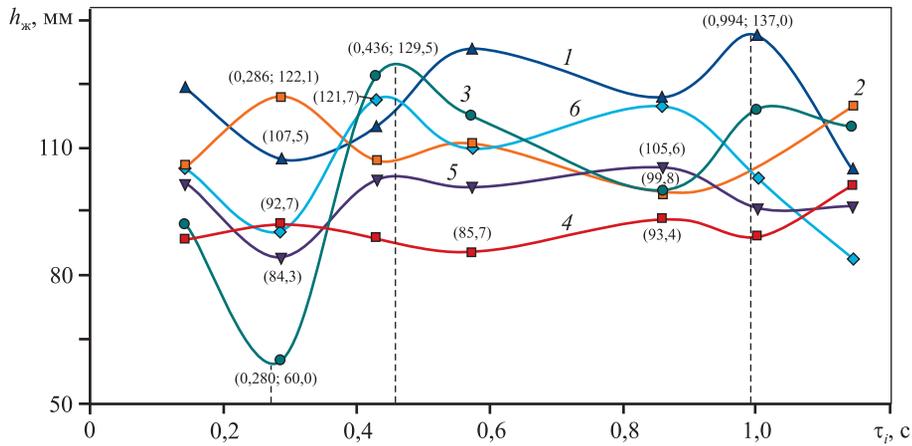


Рис. 11. Высота слоя жидкости в зависимости от текущего времени комбинированной продувки и критерия Архимеда $1 - Ar_б = 60, Ar_д = 5$; $2 - Ar_б = Ar_д = 25$; $3 - Ar_б = 120, Ar_д = 60$; $4 - Ar_б = 25, Ar_д = 5$; $5 - Ar_б = 60, Ar_д = 25$; $6 - Ar_б = Ar_д = 60$

Fig. 11. The height of the liquid layer depending on the current time of the combined blowing and Archimedes criterion $1 - Ar_б = 60, Ar_д = 5$; $2 - Ar_б = Ar_д = 25$; $3 - Ar_б = 120, Ar_д = 60$; $4 - Ar_б = 25, Ar_д = 5$; $5 - Ar_б = 60, Ar_д = 25$; $6 - Ar_б = Ar_д = 60$

деляли визуально, исходя из минимальных включений газа. При наличии колебаний 1-го типа за $h_ж$ принимали значение, соответствующее горизонтальной линии жидкости (рис. 7, а, б; рис. 8, б); 2-го вида — в точке амплитуды волны (рис. 7, в; рис. 9, а); 3-го типа — вблизи стенки реактора в точке экстремума (рис. 8, а, в; рис. 9, б, в).

На рис. 11 представлены результаты измерений величин $h_ж$ на границе с газожидкостным слоем в зависимости от критериев Архимеда и текущего времени продувки τ_i . Координаты точек экстремума кривых 1, 3 определены на основании функций аппроксимации. Вид кривых рис. 11 показывает, что колебания поверхности имеют сложный характер с различными значениями экстремальных величин $h_ж$ и времени их достижения.

Результаты математической обработки данных рис. 11 (кр. 3, 4) свидетельствуют, что изменение уровня поверхности жидкой ванны ($\Delta h_ж$) составляет 7,7–69,5 мм и зависит от критериев Архимеда бокового и донного дутья. Повышение общей интенсивности комбинированной продувки при $Ar_б = Ar_д$ увеличивает $\Delta h_ж$ с 21,3 до 29,0 мм (рис. 11, кр. 2, б). Для этих условий, как было отмечено ранее, возрастает величина средней скорости циркуляции жидкости. Изменение $\Delta h_ж$ с 21,3 до 29,5 мм (рис. 11, кр. 5 и 1) для $Ar_д = 25$ и 5 повышает в области А значение V_i с 66,1 до 117,6 мм/с (см. таблицу, строки 11 и 24) и $V_{ср}$ с 70,4 до 77,7 мм/с (в таблице строки 12 и 24). В области В в этих условиях V_i также возрастает с 50,6 до 143,2 мм/с (в таблице строки 16 и 28), а $V_{ср}$ — с 98,6 до 135,8 мм/с (см. таблицу, строки 19 и 30). Изменение $Ar_б$ с 25 до 60 ($Ar_д =$

$= 5 = \text{const}$) повышает величину $\Delta h_ж$ с 7,7 до 29,5 мм (рис. 11, кр. 4 и 1). При этом V_i для области А увеличивается с 79,6 до 88,1 мм/с (см. таблицу, строки 4 и 20). В зоне взаимодействия только донной струи (В) величина $V_{ср}$ также растет с 104,2 до 114,1 мм/с (см. таблицу, строки 19 и 9). Таким образом, скорость циркуляции жидкости взаимосвязана с пульсационной составляющей движения потока и возрастает с увеличением амплитуды колебаний на границе раздела фаз.

Заключение

В области значений $Ar_б = 12 \div 120, Ar_д = 5 \div 60$ осуществлено холодное моделирование гидродинамики барботируемой ванны ПАП при совместной продувке жидкости боковой и донной фурмами. Проведена количественная оценка скорости циркуляции жидкой ванны в зависимости от критериев Архимеда и местоположения потока. Обнаружено 3 вида колебаний (пульсаций) границы раздела фаз «чистая жидкость — газожидкостный слой». Выполнен анализ возникновения каждого вида пульсаций при различных условиях продувки. Показано, что скорость циркуляции жидкости зависит от интенсивности колебаний, определяемой как разность ($\Delta h_ж$) между максимальной и минимальной высотой чистой жидкости за полный цикл колебаний. С позиций стойкости кладки ПАП, интенсивности перемешивания приповерхностного слоя и усвоения шихтовых материалов ванной рассмотрено влияние каждого вида колебаний на скорость циркуляции жидкости.

Список литературы/References

1. Булатов К.В., Жуков В.П., Братыгин Е.В., Томилов Н.А., Меньшиков В.А. Исследование физических явлений в барботажной зоне плавильного агрегата «Победа» методом холодного моделирования. Сообщение 1. Исследование гидрогазодинамических закономерностей продувки жидкости газом с помощью боковой фурмы в защитной газовой оболочке. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021; 27 (3): 15–23.
Bulatov K.V., Zhukov V.P., Bratygin E.V., Tomilov N.A., Menshikov V.A. Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modeling method. Part 1. Investigation of fluid and gas dynamics of bubbling using a side-blowing gas-protected lance. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2021; 27 (3): 15–23. (In Russ.).
2. Булатов К.В., Жуков В.П., Братыгин Е.В., Томилов Н.А., Меньшиков В.А. Исследование физических явлений в барботажной зоне плавильного агрегата «Победа» методом холодного моделирования. Сообщение 2. Гидрогазодинамика продувки жидкости газом с помощью донной фурмы в защитной газовой оболочке. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022; 28 (1): 4–14.
Bulatov K.V., Zhukov V.P., Bratygin E.V., Tomilov N.A., Menshikov V.A. Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modelling method. Part 2. Hydro-gas dynamics of liquid blowing with gas using bottom gas-protected lance. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2022; 28 (1): 4–14. (In Russ.).
3. Bulatov K.V., Zhukov V.P., Bratygin E.V., Tomilov N.A., Menshikov V.A. Investigation of Pobeda furnace bubbling zone physics using cold modelling method. Part 2. Hydro-gas dynamics of liquid blowing by gas using bottom gas-protected lance. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022; 63 (2): 113–120.
4. Nakanishi K., Fujii T., Szekely J. Possible relationship between energy dissipation and agitation in steel-processing operations. *Ironmaking & Steelmaking*. 1975; 2 (3): 193–197.
5. Булатов К.В., Якорнов С.А., Ибрагимов А.Ф., Исхаков И.И. Промышленные испытания плавки сульфидного концентрата в ПАП на кислородном дутье с использованием донных фурм. *Металлург*. 2020; (8): 36–40.
Bulatov K.V., Yakornov S.A., Ibragimov A.F., Iskhakov I.I. Industrial tests of sulphide copper concentrate melting in smelter «Pobeda» on oxygen blow using bottom tuyeres. *Metallurgist*. 2020; (8): 36–40. (In Russ.).
6. Сурин В.А., Назаров Ю.Н. Массо- и теплообмен, гидрогазодинамика металлургической ванны. М.: Металлургия, 1993.
7. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Современная технология производства стали. М.: Теплотехника, 2007.
8. Fluid Flow, Duan Zhang, Lifeng Thomas, Brian Conejo. Dissolution, and mixing phenomena in argon-stirred steel ladles. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2018; 49: 2722–2743.
9. Gajjar Prince, Haas T.N., Kwaku Boateng Owusu, Moritz Eickhoff, Pruet Kowitzarangkul, Herbert Pfeifer. Physical study of the impact of injector design on mixing, convection and turbulence in ladle metallurgy. *Engineering Science and Technology*. 2019; 22: 538–547.
10. Роготовский А.Н., Шипельников А.А., Бобылева Н.А., Роготовский В.Н. Моделирование движения расплава в промежуточном ковше машины непрерывного литья заготовок с различными модификаторами потока. *Вестник Липецкого государственного технологического университета*. 2018; 37 (3): 87–94.
Rogotovskii A.N., Shipelnikov A.A., Bobyleva N.A., Rogotovskii A.N. Modeling of the melt movement in the tundish of a continuous casting machine with the presence of flow modifiers. *Lipetsk State Technical University*. 2018; 37 (3): 87–94. (In Russ.).
11. Пантейков С.П. Технология комбинированной продувки кислородом сверху и неактивными газами через днище в конвертерах. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2017; (7): 55–67.
Panteikov S.P. Technology of combined bottom blowing with oxygen and inactive gases in converters. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2017; (7): 55–67. (In Russ.).
12. Чернатевич А.Г., Молчанов Л.С., Сигарев Е.Н., Дудченко С.А., Вакульчук В.В., Юшкевич П.О., Чубин К.И., Похвалитый А.А., Чубина Е.А. Видеофиксация физико-химических процессов в полости конвертера при верхней продувке ванны с использованием различных конструкций кислородных фурм. Сообщение 1. Установки и методика проведения исследований. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2021; 77 (8): 969–976.
Chernatevich A.G., Molchanov L.S., Sigarev E.N., Dudchenko S.A., Vakul'chuk V.V., Yushkevich P.O., Chubin K.I., Pokhvalityi A.A., Chubina E.A. Video recording of physical and chemical processes in the converter cavity during the top blowing of the bath using various designs of oxygen lances. Part 1. Installations and methodology for conducting research. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2021; 77 (8): 969–976. (In Russ.).

13. Чернятевич А.Г., Сигарев Е.Н., Молчанов Л.С. Картина продувки конвертерной ванны с использованием двухъярусной кислородной фурмы. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2017; (12): 39–45.
Chernyatevich A.G., Sigarev E.N., Molchanov L.S. A picture of blowing a converter bath using a two-tier oxygen lance. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2017; (12): 39–45. (In Russ.).
14. Jiang X., Cui Z., Chen M., Zhao B. Mixing behaviors in the horizontal bath smelting furnaces. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019; 50 (1): 173–180.
15. Jiang X., Cui Z., Chen M., Zhao B. Study of plume eye in the copper bottom-blown smelting furnace. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019; 50: 765–778.
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01516-0>
16. Shijie Wang, William Davenport. Coppersmelting: world copper smelter data. *Copper*. 2016; 3: 29–31.
17. Liam J., Joel P.T. The 2019 copper smelting survey. In: *Pyrometallurgy. Smelting operation: Proceedings Copper 2019 – Cobre International Conference* (Montreal, Quebec, Canada). 2019; 4 (1): 10.
18. Matusevic R.W., Baldock B.R., Robert J.S. Ausmelt technology recycling of computer board and other high value materials. In: *European Metallurgical Conference EMC* (Friedrichshafen, Germany). 2001; 2: 151–163.
19. Baldock B.R., Short W.E. Australian technology on the world scene. Update on Ausmelt plants and projects. In: *MINREX 2000: International Congress on mineral processing and extractive metallurgy* (Melbourne, Australia). 2000. P. 164–169.
20. Yusupkhodjaev A.A., Matharimov S.T., Nosirhodjaev S.K. Wirkungen Technologien in der Kupferpyrometallurgien. `Deutschland: Lambert Academic Publishing, 2019.
21. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev S.T., Berdyarov D.O. Technology of processing slags of copper production using local secondary technogenic formations. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*. 2019; 9 (1): 5461–5472.
<https://doi.org/10.35940/ijitee.A4851119119.119119>
22. MacQueen J. Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In: *Proceedings 5th Berkeley Symposium on mathematical statistics and probability*. 1967; 281–297.
23. Мюллер А., Гвидо С. Введение в машинное обучение с помощью Python: Рук-во для специалистов по работе с данными. М.: О’Reilly, 2017.

Информация об авторах

Константин Валерьевич Булатов – к.т.н., генеральный директор ОАО «Уральский научно-исследовательский и проектный институт горного дела, обогащения, металлургии, химии, стандартизации» (ОАО «Уралмеханобр»).
<https://orcid.org/0000-0001-8474-598X>
E-mail: Bulatov_KV@umbr.ru

Владимир Петрович Жуков – д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории окускования и физико-механических испытаний (ОиФМИ), ОАО «Уралмеханобр».
<https://orcid.org/0000-0002-3030-0077>
E-mail: zhukov.v.p@mail.ru

Евгений Владимирович Братыгин – к.т.н., заведующий лабораторией ОиФМИ, ОАО «Уралмеханобр».
<https://orcid.org/0000-0003-4049-3797>
E-mail: bev@umbr.ru

Николай Алексеевич Томилов – инженер лаборатории ОиФМИ, ОАО «Уралмеханобр».
<https://orcid.org/0000-0002-2869-2892>
E-mail: tomilov.n@yahoo.com

Викентий Алексеевич Меньшиков – к.т.н., инженер кафедры металлургии цветных металлов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.
<https://orcid.org/0000-0002-5474-8829>
E-mail: kvadron@yandex.ru

Information about the authors

Konstantin V. Bulatov – Cand. Sci. (Eng.), General Director of the JSC “Ural Research and Design Institute of Mining Processing, Metallurgy, Chemistry, Standartization” (JSC “Uralmexanobr”).
<https://orcid.org/0000-0001-8474-598X>
E-mail: Bulatov_KV@umbr.ru

Vladimir P. Zhukov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Leading Researcher of the Laboratory of Sintering and Physical and Mechanical Tests (LSPMT), JSC “Uralmexanobr”.
<https://orcid.org/0000-0002-3030-0077>
E-mail: zhukov.v.p@mail.ru

Evgenii V. Bratygin – Cand. Sci. (Eng.), Chief of Laboratory LSPMT, JSC “Uralmexanobr”.
<https://orcid.org/0000-0003-4049-3797>
E-mail: bev@umbr.ru

Nikolay A. Tomilov – Engineer of Laboratory LSPMT, JSC “Uralmexanobr”.
<https://orcid.org/0000-0002-2869-2892>
E-mail: tomilov.n@yahoo.com

Vikentii A. Menshchikov – Cand. Sci. (Eng.), Engineer of the Department of Non-Ferrous Metallurgy, Ural Federal University n.a. the First President B.N. Eltsin.
<https://orcid.org/0000-0002-5474-8829>
E-mail: kvadron@yandex.ru

Вклад авторов

К.В. Булатов – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

В.П. Жуков – научное руководство, анализ результатов исследований, корректировка текста статьи.

Е.В. Братыгин – разработка методологии обработки экспериментальных данных, руководство проведением эксперимента, обеспечение ресурсами.

Н.А. Томилин – обработка экспериментальных данных, выполнение расчетов.

В.А. Меньщиков – обоснование техники эксперимента, обработка результатов исследований.

Contribution of the authors

K.V. Bulatov – formation of the main concept, setting the goal and objectives of the study, preparation of the text, formulation of conclusions.

V.P. Zhukov – scientific guidance, analysis of research results, correction of the text of the article.

E.V. Bratygin – development of a methodology for processing experimental data, management of the experiment, resources supply.

N.A. Tomilov – processing of experimental data, performing calculations.

V.A. Menshchikov – the experimental technique substantiation, processing of research results.

Статья поступила в редакцию 05.09.2022, подписана в печать 11.10.2022

The article was submitted 05.09.2022, accepted for publication 11.10.2022

УДК 669.721.5

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55>

Научная статья

Research article



Исследование литейных, механических, коррозионных свойств и пожароопасности магниевых сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43

В.Е. Баженов¹, И.И. Баранов¹, А.А. Лыскович¹, А.В. Колтыгин¹, А.В. Санников¹,
К.А. Кярамян², В.Д. Белов¹, С.П. Павлинич²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т., 4

² Филиал АО «Объединенная двигателестроительная корпорация»

АО Научно-исследовательский институт технологии и организации производства двигателей
(АО «ОДК» «НИИД»)

105118, Россия, г. Москва, пр-т Буденного, 16, корп. 182

✉ Вячеслав Евгеньевич Баженов (V.E.Bagenov@gmail.com)

Аннотация: Магниевые сплавы как конструкционные материалы обычно рассматриваются в тех случаях, когда снижение массы имеет важнейшее значение, например в авиации и космонавтике. В последние годы наблюдается расширение применения пожаробезопасных высокопрочных магниевых сплавов нового поколения в конструкциях авиационных изделий. В работе были изучены свойства новых пожаробезопасных литейных магниевых сплавов МЛ-ОПБ (Mg–6,7Y–2,6Zn–0,5Zr–0,35Ce–0,35Yb) и EWZ43 (Mg–3,8Y–4,4Nd–0,6Zr–0,6Zn) и выполнено их сравнение с промышленными магниевыми сплавами. Микроструктура исследуемых сплавов в литом состоянии представляет собой магниевый твердый раствор и значительное количество эвтектики. Термическая обработка по режиму T6 приводит к изменению морфологии фаз в эвтектике, а также их частичному растворению в магниевой матрице. В результате длительной высокотемпературной выдержки, имитирующей условия эксплуатации (500 ч при 300 °C), происходит формирование выделений по границам зерен в обоих сплавах, которые значительно снижают механические свойства. Было установлено, что при окислении образцов основными компонентами, переходящими в оксидную плену и обеспечивающими защитные свойства сплавов, являются Y, Nd и Yb. Рассматриваемые сплавы обладают высокими прочностными свойствами, которые не ниже, чем у сплава МЛ10. При этом преимуществом сплава МЛ-ОПБ является высокое относительное удлинение, а для сплава EWZ43 характерна высокая прочность. Скорость коррозии этих сплавов выше, чем у известных промышленных сплавов МЛ10 и МЛ5, из чего следует, что исследуемые сплавы требуют дополнительной защиты от коррозии. При этом литейные свойства сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 оказались не ниже, чем у наиболее распространенных магниевых сплавов. При взаимодействии сплавов с формой из холодно-твердеющей смеси формируется оксидная пленка с высоким содержанием Y и хорошими защитными свойствами. Температура возгорания изученных сплавов оказалась на 100–150 °C выше, чем у сплава МЛ10. Испытание сплавов в пламени газовой горелки на конусных образцах и типовых авиационных отливках типа «кронштейн» показало, что сплавы МЛ-ОПБ и EWZ43 практически не горят в условиях эксперимента.

Ключевые слова: магниевые сплавы, температура возгорания, коррозионная стойкость, механические свойства, литейные свойства, пожаробезопасность

Финансирование: Работа выполнена в рамках НИР между АО «ОДК» и НИТУ МИСИС.

Для цитирования: Баженов В.Е., Баранов И.И., Лыскович А.А., Колтыгин А.В., Санников А.В., Кярамян К.А., Белов В.Д., Павлинич С.П. Исследование литейных, механических, коррозионных свойств и пожароопасности магниевых сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29 (1): 39–55. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55>

Investigation of castability, mechanical, corrosion properties and flammability of ML-OPB and EWZ43 magnesium alloys

V.E. Bazhenov¹, I.I. Baranov¹, A.A. Lyskovich¹, A.V. Kolygin¹, A.V. Sannikov¹,
K.A. Kyaramyan², V.D. Belov¹, S.P. Pavlinich²

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

4 Leninskii pr., Moscow, 119049, Russia,

² Branch of JSC “United Engine Corporation”

Research Institute of Technology and Organization of Engine Production

16, build. 182 Budennogo av., Moscow, 105118, Russia

✉ Vyacheslav E. Bazhenov (V.E.Bagenov@gmail.com)

Abstract: Magnesium alloys are usually considered as structural materials when the weight reduction is important - in aircraft and space industry for example. In recent years, there has been an increase in the use of new generation ignition-proof high-strength magnesium alloys in the design of aircraft parts. The properties of new ignition-proof casting magnesium alloys ML-OPB (Mg–6.7Y–2.6Zr–0.5Zr–0.35Ce–0.35Yb; wt.%) and EWZ43 (Mg–3.8Y–4.4Nd–0.6Zr–0.6Zn; wt.%) were investigated and compared with properties of commercial magnesium alloys. The microstructure of investigated alloys in the as-cast condition comprises of a magnesium solid solution and a significant amount of eutectic. Heat treatment according to the T6 mode results in change in the eutectic phase’s morphology and also to their partial dissolution in the magnesium matrix. Long-term high-temperature holding, simulating operating conditions (500 h at 300 °C), leads to the formation of precipitates along the grain boundaries in both alloys, significantly reducing the mechanical properties. During the oxidation of the samples, it was established that the main components that involved into the oxide film and provides the protective properties of the alloys is Y, Nd and Yb. The investigated alloys have a high strength, which is not lower than that of the ML10 alloy. At the same time, the advantage of the ML-OPB alloy is a high elongation at fracture, while the EWZ43 alloy is characterized by high strength. The corrosion rate of the investigated alloys exceeds the corrosion rate of known commercial ML10 and AZ91 alloys, which implies the need for additional protection against corrosion of investigated alloys. At the same time, the castability of ML-OPB and EWZ43 alloys is no lower than that of most commercial magnesium alloys. An oxide film with high Y content and high protective properties is formed when the alloys interact with the sand mold bonded with furan resin. The ignition temperature of the investigated alloys is 100–150 °C higher than that of the ML10 alloy. The flammability test of alloys in the flame of a gas burner, made on cone samples and typical aircraft castings «bracket», showed that ML-OPB and EWZ43 alloys are almost non-flammable under the conditions of experiment.

Keywords: magnesium alloys, ignition temperature, corrosion resistance, mechanical properties, castability, ignition-proof

Funding: The work was undertaken as part of research project between JSC UEC and NUST MISIS.

For citation: Bazhenov V.E., Baranov I.I., Lyskovich A.A., Kolygin A.V., Sannikov A.V., Kyaramyan K.A., Belov V.D., Pavlinich S.P. Investigation of castability, mechanical, corrosion properties and flammability of the ML-OPB and EWZ43 magnesium alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023; 29 (1): 39–55. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55>

Введение

Создание негорючих литейных магниевых сплавов является весьма актуальной задачей, особенно для авиастроительной отрасли [1]. В настоящее время признано экономически и технологически выгодным расширение применения пожаробезопасных высокопрочных магниевых сплавов нового поколения в конструкциях авиационных изделий [2].

Пожаробезопасность напрямую зависит от способности оксидной пленки на поверхности магниевых сплавов защитить металл от контакта с кислородом воздуха в широком интервале температур [3]. Защитные свойства оксидной пленки можно оценить по значению коэффициента Пиллинга—Бэдвордса, показывающего отношение объема

оксида к объему металла, — если оно больше 1, то формирующаяся на поверхности сплава пленка является сплошной и хорошо защищает его от дальнейшего окисления. Для магния и его оксида значение этого коэффициента составляет 0,81 [4], т.е. сплошной пленки не образуется. Однако при добавлении некоторых легирующих элементов сплошность оксидной пленки на поверхности сплавов значительно возрастает. Например, для пары иттрий/оксид иттрия этот коэффициент равен 1,39 [4], а значит, при наличии оксидной пленки с преобладающим содержанием Y_2O_3 она должна быть сплошной и хорошо защищать сплав от окисления и возгорания. Поэтому иттрий можно

использовать в качестве легирующего компонента для пожаробезопасных сплавов. Другие редкоземельные металлы (РЗМ) также способствуют формированию защитной оксидной пленки. Например, известно положительное влияние иттрия [5] неодима [6] лантана [7], церия [8]. Другим хорошим кандидатом на роль компонента, повышающего защитные свойства оксидной пленки, может быть кальций. Многочисленные исследования [9–11] свидетельствуют о значительном возрастании температуры возгорания в сплавах после добавления кальция.

Следует отметить, что совместная добавка нескольких элементов, повышающих сплошность оксидной пленки, дает максимальный защитный эффект. Так, в работах [5, 8] было показано, что сплошная оксидная пленка формируется на поверхности сплава Mg–Y в случае, когда содержание Y превышает 10 мас.%. Если же в сплав Mg–Y дополнительно добавляется небольшое количество Се, сплошная защитная пленка образуется уже при содержании 3 мас.% Y.

Известны пожаробезопасные сплавы системы Mg–РЗМ–Zn–Zr с добавками Sc и Cd, разрабатываемые ВИАМ (г. Москва) [12]. Сплавы имеют хорошие прочностные характеристики, высокие температуры возгорания и плотность менее 2 г/см³. Однако добавка Cd создает экологические риски при выплавке данного сплава, а Sc является очень дорогостоящим легирующим элементом и в настоящее время используется в промышленности лишь в качестве микродобавок в алюминиевых сплавах [13].

Ранее в МИСИС был разработан сплав EWZ43 системы Mg–Nd–Y–Zn–Zr [14], сочетающий хорошие механические свойства с высокими литейными свойствами [15]. Благодаря высокому содержанию Y и Nd данный сплав должен иметь высокое сопротивление возгоранию.

Тольяттинским государственным университетом (ТГУ) совместно с Соликамским опытно-металлургическим заводом (СОМЗ) предложен сплав МЛ-ОПБ, по содержанию иттрия и цинка близкий к сплаву Mg₉₇Y₂Zn₁ и дополнительно легируемый небольшими добавками Се и Yb для повышения температуры возгорания. Сплав Mg₉₇Y₂Zn₁ относится к так называемым сплавам с LPSO (long-period stacking-ordered) фазой, обычно используемым для получения изделий методами пластической деформации, и хорошо изучен [16–18]. При этом в литом состоянии сплавы системы Mg–Y–Zn–Zr могут обладать высокими механическими

свойствами (предел текучести при растяжении 150–180 МПа), но только в случае присутствия в структуре фазы W (MgYZn₂ или Mg₃Zn₃Y₂) помимо LPSO [19–21]. Таким образом, в этой системе также могут быть перспективные литейные сплавы с хорошими литейными свойствами и высокой устойчивостью к возгоранию.

Разработка новых пожаробезопасных сплавов является достаточно актуальной задачей, но, для того чтобы предлагать подобные сплавы, конструкторам необходимо досконально изучить их свойства. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование литейных, механических, коррозионных свойств, а также пожаробезопасности магниевых сплавов EWZ43 и МЛ-ОПБ и их сравнение со свойствами используемых в настоящее время промышленных магниевых сплавов.

Материалы и методики исследования

В качестве шихты использовали готовые сплавы МЛ10 и МЛ-ОПБ (ООО «СОМЗ», г. Соликамск). Для приготовления сплава EWZ43 применяли магний Mg90, цинк Ц0, а также лигатуры Mg–15мас.%Zr (ООО «СОМЗ»), Mg–20мас.%Y и Mg–20мас.%Nd (ООО «Метагран», г. Москва).

Образцы для проведения коррозионных испытаний получали методом бесфлюсовой плавки. Плавку в печи сопротивления РТ 90/13 (ЛАС, Чехия) проводили в стальном тигле в защитной атмосфере смеси аргона с 2 об.% шестифтористой серы (SF₆). Масса выплавляемого сплава составляла 2 кг. После расплавления шихты и доведения температуры до 740–760 °С расплав продували аргоном в течение 3 мин через стальную трубку. Разливку расплава в литейные формы осуществляли при этой же температуре после его 10-минутной выдержки в печи.

Все остальные образцы получали по технологии флюсовой плавки, которую вели в индукционной печи (НПП «РЭЛТЕК», г. Екатеринбург) в стальном тигле. Масса выплавляемого сплава составляла 2–4 кг. Плавку проводили под флюсом на основе карналлита (KCl·MgCl₂). После расплавления шихты температуру расплава доводили до 740 °С и замешивали в него карналлитовый флюс с целью рафинирования от неметаллических включений. Готовый расплав выстаивался в печи 10 мин, затем его разливали в литейные формы при температуре 740 °С. Температура форм составляла 25 ± 2 °С.

Для изучения микроструктуры сплавов, коррозионных испытаний и испытаний на возгорание отливали цилиндрические слитки диаметром 35 мм и высотой 150 мм в стальную изложницу.

Химический состав сплавов МЛ10 и МЛ-ОПБ был взят из паспортов на сплавы, а для сплава EWZ43 его определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрального анализа на установке АРГОН-5СФ (ООО «Спектрософт», г. Троицк). Состав сплавов представлен в табл. 1.

Микроструктуру и фазовый состав сплавов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Vega SBH3» (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа (Oxford, Великобритания).

Фазовый состав сплавов рассчитывали с использованием программы «Thermo-Calc 2016a» (Thermo-Calc Software, Швеция) [22] и термодинамической базы TCMG4 (TCS Mg-based Alloys Database version 4) [23].

Для всех сплавов проводили термообработку (ТО) по режиму Т6, состоящему из отжига ($t = 525\text{ °C}$ в течение $\tau = 24\text{ ч}$ — МЛ-ОПБ; $t = 525\text{ °C}$, $\tau = 8\text{ ч}$ — EWZ43; $t = 530\text{ °C}$, $\tau = 10\text{ ч}$ — МЛ10) с последующей закалкой в воде и старения ($t = 200\text{ °C}$, $\tau = 100\text{ ч}$ — МЛ-ОПБ; $t = 250\text{ °C}$, $\tau = 9\text{ ч}$ — EWZ43; $t = 200\text{ °C}$, $\tau = 8\text{ ч}$ — МЛ10).

Для определения механических свойств сплавов изготавливали прутковые заготовки литьем в форму из графита [24]. Из заготовок вытачивали 6 цилиндрических образцов диаметром 5 мм (тип III, № 7 по ГОСТ 1497-84) для испытаний на растяжение, которые проводились на универсальной испытательной машине 5569 (Instron, США) с бесконтактным видеоэкстензометром типа AVE (Instron, США).

Помимо механических свойств в ТО-состоянии определяли свойства после длительной высокотемпературной выдержки образцов сплавов при $t = 300\text{ °C}$ в течение 500 ч. Тигли с образцами выдерживались в нагревательной печи, обеспечивающей как перемешивание воздуха внутри печи, так и подачу новых порций воздуха. Скорость

воздушного потока измерялась с помощью термоанемометра 405i (Testo, Германия) и составляла 0,06—0,2 м/с. Размеры образцов представлены на рис. 1, а. На растяжение были испытаны 3 образца, не подвергавшиеся выдержке (в термообработанном состоянии), и 3 образца после высокотемпературной выдержки.

Образцы для коррозионных испытаний вырезали из слитков с помощью электроэрозионной резки. Коррозионные испытания проводили на кубических образцах с размерами 12×12×12 мм и площадью поверхности ~ 9,5 см². Скорость коррозии определяли объемным методом, основанным на измерении количества водорода, выделившегося в процессе коррозии. Испытания выполняли в водном растворе 3 мас.% NaCl при комнатной температуре в течение 48 ч. Объем раствора составлял

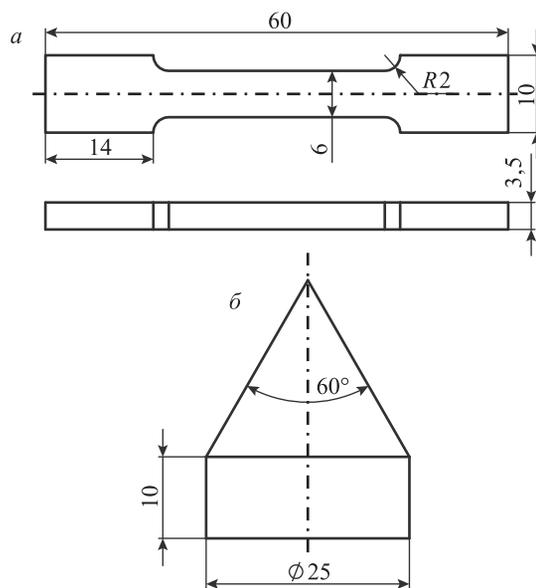


Рис. 1. Образец для испытаний на растяжение после длительной выдержки при повышенной температуре (а) и конусный образец для проведения испытаний на возгорание сплава в факеле газовой горелки (б)

Fig. 1. The tensile test sample after longtime holding at elevated temperature (a) and a conical sample for alloy ignition testing in a gas burner flame (b)

Таблица 1. Состав исследуемых сплавов, мас.%

Table 1. The composition of investigated alloys, wt.%

Сплав	Mg	Y	Nd	Zn	Zr	Ce	Yb
МЛ-ОПБ	Ост.	6,67	—	2,62	0,46	0,35	0,35
EWZ43	Ост.	3,76	4,39	0,63	0,58	—	—
МЛ10	Ост.	—	2,36	0,27	0,51	—	—

500 мл. Перед погружением в раствор поверхность образцов зачищали на наждачной бумаге с зернистостью P320 и обезжиривали этиловым спиртом. Количество выделившегося водорода пересчитывали в потерю массы образца в соответствии с соотношением $1 \text{ мл } \text{H}_2 = 1 \text{ мг Mg}$ [25] и вычисляли скорость коррозии в мм/год по стандартной методике [26].

Электрохимические исследования для сплавов в 3 мас.%-ном водном растворе NaCl осуществляли с использованием потенциостата/гальваностата IPC PRO MF/FRA (НТФ «Вольта», г. С.-Петербург) при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке, в которой образец сплава был рабочим электродом с эффективной площадью $1,6 \text{ см}^2$. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный (Ag/AgCl) электроды применяли в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения соответственно. Эксперименты по потенциодинамической поляризации выполняли от катодной области при -2300 мВ до анодной при $+(1300 \div 500) \text{ мВ}$ со скоростью развертки 1 мВ/с . Плотность тока коррозии и потенциал коррозии определяли с помощью кривых Тафеля. Используя значения плотности тока коррозии, рассчитывали скорость коррозии сплавов [27]. Электрохимические измерения повторяли 3 раза для каждого сплава.

Исследование жидкотекучести сплавов проводили с помощью спиральной пробы по ГОСТ 16438-70. Формы для заливки спиральной пробы изготавливались из холоднотвердеющей смеси (ХТС). Для изготовления форм по «no-bake»-процессу применяли связующее марки ФК-5 (ТУ 2223-020-66890320-2012) и отвердитель марки ОК-3 (ТУ 2494-006-95197502-2007) — соответственно в количестве 1,2 и 0,5 % от массы наполнителя (оба производства «Интема групп», г. Пушкино). В качестве наполнителя использовали кварцевый песок $2\text{K}_1\text{O}_3\text{O}16$ (ГОСТ 2138-91) (месторождение — Рязанская обл.). Ингибитором горения служила добавка тетрафторбората калия (KBF_4) в количестве 0,5 % от массы наполнителя.

Приготовление смеси осуществляли в смесителе «Mieszarki RN12/VL2» (Multiserw-Morek, Польша). Сначала смешивали песок и ингибитор горения, затем добавляли в смесь отвердитель и, после его равномерного распределения, связующее. После введения каждого из компонентов смесь перемешивали в течение 2 мин.

Перед заливкой литейную форму для определения жидкотекучести выставляли горизонталь-

но с помощью пузырькового уровня. В заливочную чашу устанавливали деревянный стопор, перекрывающий стояк. Заливку расплава в заливочную чашу формы осуществляли при температуре $790\text{—}810^\circ\text{C}$ (на $50\text{—}60^\circ\text{C}$ выше температуры, при которой определяли жидкотекучесть). После заполнения чаши расплавом наблюдали за изменением температуры на термопаре, находящейся в чаше. Как только температура на термопаре достигала температуры заливки, равной 740°C (через $5\text{—}15 \text{ с}$), поднимали стопор. Эксперимент по заливке спиральной пробы повторяли 4 раза. Температуру контролировали с помощью 12-канального термоизмерителя ВТМ-4208SD (Lutron, Израиль). Использовали хромель-алюмелевые термопары.

Исследование горячеломкости (по ОСТ 1 90020-71) проводили в формах из ХТС. Заливку расплава в формы осуществляли при температуре $780\text{—}800^\circ\text{C}$. За меру горячеломкости принимали максимальную ширину кольца (в мм), на котором была обнаружена трещина, при условии, что на последующих кольцах большей ширины трещины не наблюдались. Ширина заливаемых колец составляла от 5 до 25 мм с шагом 2,5 мм. Для каждой ширины кольца было залито 2—4 пробы. Также горячеломкость сплавов была определена по пробе «Арфа». Проба как отливка имеет массивный стояк с боковыми ветвями разной длины, но с одинаковой площадью поперечного сечения [28]. Конец каждой ветви заканчивался шарообразным утолщением, создающим затрудненную линейную усадку. Проба «Арфа» заливалась в стальной кокиль, имеющий вертикальный разъем. Горячеломкость сплавов оценивали по максимальной длине ветви без трещин. Заливали 4 пробы при температуре литья 740°C .

Для определения влияния материала литейной формы на качество поверхности отливки изготавливали две отливки различной конфигурации. Первая представляла собой бруски толщиной 10, 20 и 30 мм, соединенные общей литниковой системой — ее схема представлена в работе [29]. Второй отливкой являлся цилиндр диаметром 60 мм и высотой 135 мм. Для изготовления формы для заливки цилиндров применяли два типа смесей — с добавкой ингибитора горения и без нее. В качестве ингибитора горения использовали тетрафторборат калия (KBF_4) в количестве 0,5 % от массы наполнителя. Для получения отливки с брусками различной толщины ингибитор горения не требовался. Характер взаимо-

действия сплава с материалом литейной формы и влияние на это взаимодействие ингибиторов оценивали визуально по качеству поверхности получаемых отливок.

Для определения температуры возгорания из слитков вырезали прямоугольные образцы размерами $10 \times 10 \times 5$ мм. Их поверхность зачищали на наждачной бумаге с зернистостью Р400. В каждом образце высверливали отверстие диаметром 1,5 мм глубиной 3–5 мм, в которое устанавливали спай хромель-алюмелевой термопары.

В ходе испытаний образцы из сплавов помещали в стальной тигель. С помощью индукционной печи их нагревали с постоянной скоростью $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$. Температуру возгорания сплава определяли по резкому повышению температуры, фиксируемой на кривой нагрева, и визуально — по появлению вспышек на поверхности расплава.

Для проведения испытаний на возгорание сплава в факеле газовой горелки на токарном станке из слитков вытачивали конусные образцы (рис. 1, б). Образец ставили на лист асбеста острием вверх. На расстоянии 1–2 мм от острия конуса устанавливали спай хромель-алюмелевой термопары, закрепленной на штативе, для фиксации температуры пламени в области острия конуса. На острие конуса направлялся факел газовой горелки, и начинался отсчет времени с одновременной фиксации температуры факела, которая составляла $\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$. В ходе эксперимента визуально фиксировали время до появления очага возгорания.

Методом 3D-печати были изготовлены литейные формы для заливки отливки «Кронштейн». Формы изготавливали по технологии струйной печати (Binder jetting) на 3D-принтере SP 500 (ООО «Аддитивные технологии», г. Санкт-Петербург). Использовали связующее на фурановой основе BindEX+ (ООО «ПромХимТех», г. Ивантеевка). В формах получали отливки из сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10.

В специально подготовленную камеру из огнеупорного кирпича устанавливали газовую горелку, которая давала устойчивый факел пламени в течение длительного времени. Отливку размещали на фиксированном расстоянии от горелки, обеспечивающем ее нахождение в факеле пламени. Температура факела в месте расположения отливки фиксировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары и составляла $\sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Цель испытания — зафиксировать время до появления хотя бы одного очага возгорания.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, а–в приведена микроструктура сплава МЛ-ОПБ. В литом состоянии (рис. 2, а) в структуре сплава помимо дендритов первичного твердого раствора магния (Mg) имеется значительное количество эвтектической фазы, которая, по результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), имеет состав, ат. %: Mg—3,9Zn—6,2Y—0,42Zr—0,26Ce—0,09Yb. С учетом расчетов в программе «Thermo-Calc» данная фаза является LPSO-фазой (Mg_{12}ZnY или $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_2\text{Y}_2$). Встречающиеся в центре зерна включения представляют собой твердый раствор на основе циркония (Zr). Термообработка сплава МЛ-ОПБ приводит к изменению морфологии LPSO-фазы на пластинчатую, а также к образованию богатых цирконием игольчатых частиц в центре зерна (рис. 2, б). Длительное нахождение сплава при высокой температуре обуславливает образование тонких выделений по границам зерен. Из-за их малого размера невозможно определить состав этой фазы, но согласно РСМА выделения этой фазы богаты Y и Zn.

На рис. 2, г–е показана микроструктура сплава EWZ43 в литом и термообработанном состояниях, а также после высокотемпературной выдержки в течение 500 ч. Ранее в [15] был изучен фазовый состав этого сплава и показано, что в литом состоянии в структуре сплава помимо магниевых твердого раствора имеется эвтектическая фаза Mg_3Nd , которая после ТО превращается в фазу $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$. Высокотемпературная выдержка, как и в случае со сплавом МЛ-ОПБ, приводит к образованию тонких выделений по границам зерен. По результатам РСМА выделения обогащены Y и Nd.

На рис. 3, а представлены механические свойства сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 при растяжении в термообработанном состоянии. Данные для сплава EWZ43 взяты из работы [15] для двух температур старения (200 и $250 \text{ }^\circ\text{C}$). Также для сравнения приведены свойства сплава МЛ10 [30]. Сплав МЛ-ОПБ имеет достаточно близкие значения предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и предела прочности (σ_B) к полученным для сплава МЛ10, но при этом значительно большее относительное удлинение (δ). Для сплава EWZ43 наблюдаются максимальные значения $\sigma_{0,2}$ и σ_B , но при этом минимальное значение δ среди рассматриваемых материалов.

На рис. 3, б представлены механические свойства сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 при растяжении до и после высокотемпературной выдержки. Так как испытания в данном случае проводились на

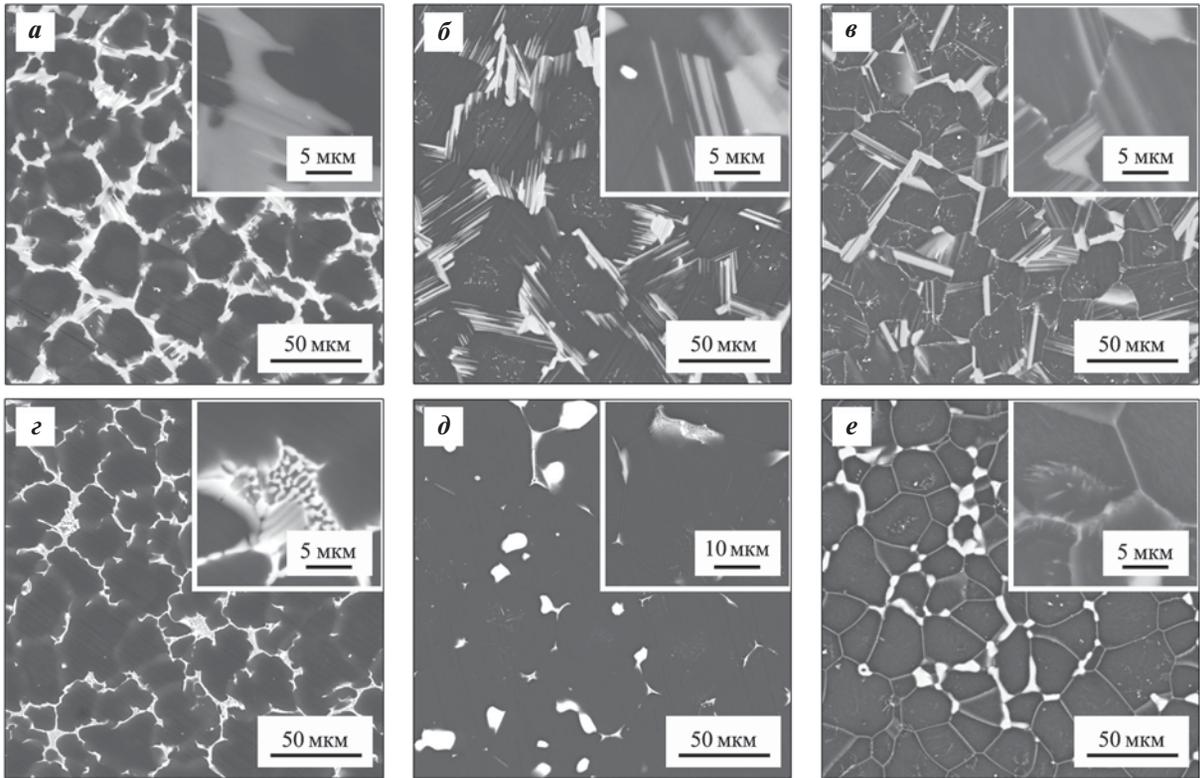


Рис. 2. Микроструктура сплавов МЛ-ОПБ (а–в) и EWZ43 (г–е) в литом (а, г) и термообработанном (б, д) состояниях, а также после длительной высокотемпературной выдержки (в, е)

Fig. 2. Microstructure of ML-OPB alloy (a–b) and EWZ43 (g–e) in as-cast condition (a, g), heat-treated condition (b, d), and after longtime holding at elevated temperature (v, e)

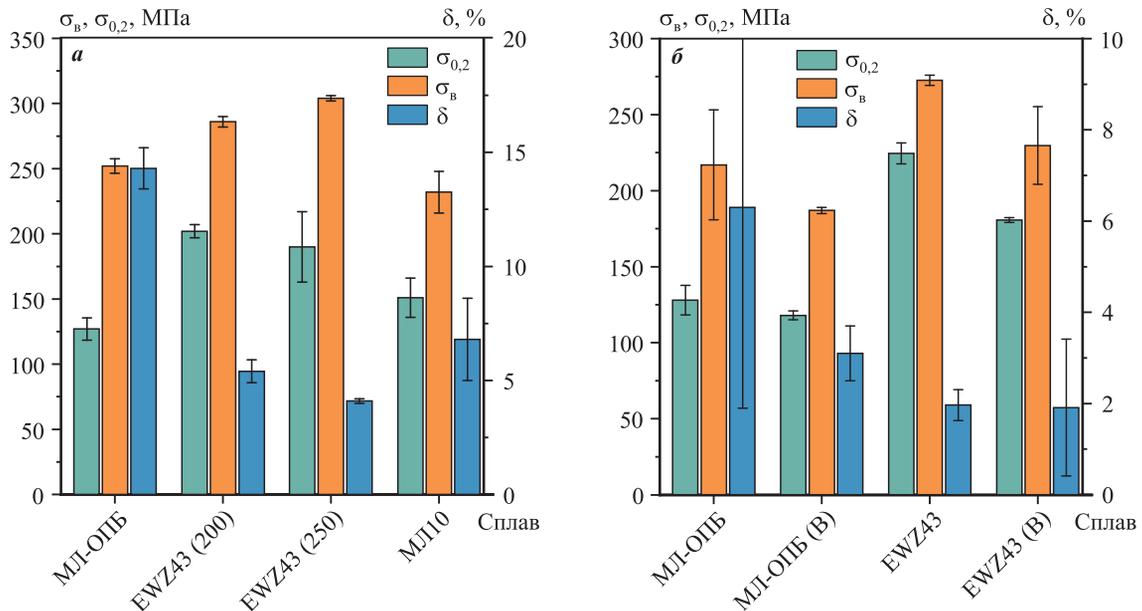


Рис. 3. Механические свойства при растяжении сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10 в термообработанном состоянии (в скобках указана температура старения сплава EWZ43) (а), а также сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 до и после длительной высокотемпературной выдержки (с буквой В) при $t = 300$ °С в течение 500 ч (б)

Fig. 3. Tensile properties of ML-OPB, EWZ43, and ML10 alloys after heat treatment (in parentheses the aging temperature of the EWZ43 alloy is indicated) (a), as well as the tensile properties of ML-OPB and EWZ43 alloys before and after longtime holding at elevated temperature (indicated by the B) at $t = 300$ °C for 500 h (b)

образцах иной конфигурации с малой площадью поперечного сечения (см. рис. 1, *a*), их нельзя сравнивать с результатами испытаний на растяжение, полученными на полноразмерных стандартных образцах (рис. 3, *a*). Можно видеть, что для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 наблюдается значительное снижение $\sigma_{0,2}$ и σ_b после длительной высокотемпературной выдержки. Особенно сильно (на ~50 %) уменьшается δ для сплава МЛ-ОПБ. В то же время δ для сплава EWZ43 остается практически неизменным. Ранее при анализе микроструктуры было указано, что высокотемпературная выдержка приводит к выделению фазовых составляющих по границам зерен, и, по всей видимости, именно эти выделения, а также потеря когерентности решетки между магниевым твердым раствором и упрочняющими частицами, выделившимися при старении, приводят к снижению механических свойств.

По окончании высокотемпературной выдержки был изучен оксидный слой на поверхности образцов сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43. Содержание элементов в нем, по результатам РСМА, представлено в табл. 2. Видно, что при окислении образца из сплава МЛ-ОПБ основным элементом, входящим в состав оксидной пленки, помимо Mg, является Y. Также наблюдается большее, чем в сплаве, содержание Yb в оксидной пленке. Что же касается остальных легирующих элементов сплава МЛ-ОПБ (Zn, Zr и Ce), то их концентрация в оксидной пленке значительно меньше, чем в сплаве.

Для сплава EWZ43 преобладающими элементами, содержание которых в оксидном слое выше, чем в сплаве, являются Y и Nd. Остальные легирующие элементы содержатся в пленке в близком или гораздо меньшем количестве, чем в сплаве.

Таким образом, при окислении сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 защитную роль играют такие элементы, как Y (для обоих сплавов), Nd (для сплава EWZ43) и Yb (для сплава МЛ-ОПБ). Толщина

поверхностного оксидного слоя после длительной высокотемпературной выдержки составила от 10 до 30 мкм для обоих сплавов, что свидетельствует об их высокой жаростойкости при $t = 300$ °С.

На рис. 4, *a* представлено количество выделившегося водорода в ходе коррозионных испытаний сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в среде 3 мас.-%-ного водного раствора NaCl. Следует обратить внимание, что в ходе испытаний интенсивность выделения водорода для сплава МЛ-ОПБ нарастает со временем, а для сплава EWZ43 она практически постоянна. Такая картина не характерна для менее легированных магниевых сплавов. Для сравнения на рис. 4, *a* добавлены результаты аналогичных испытаний для сплава МЛ10 из работы [31]. Видно, что скорость коррозии постепенно снижается, что связано с защитным эффектом формирующегося на поверхности сплава слоя продуктов коррозии.

Типичные поляризационные кривые для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43, полученные в 3 мас.-%-ном водном растворе NaCl, приведены на рис. 4, *b*. Определенные по поляризационным кривым средние значения потенциала коррозии, тока коррозии и вычисленные значения скорости коррозии изучаемых сплавов представлены в табл. 3, в которую добавлены также полученные в аналогичных условиях значения этих показателей для сплава МЛ15 [32]. Видно, что потенциал коррозии у сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 практически не различается и он гораздо более отрицательный, чем у сплава МЛ15. При этом плотность тока коррозии ниже у сплава МЛ-ОПБ в сравнении со сплавом EWZ43, а у сплава МЛ15 она максимальна.

По результатам коррозионных испытаний по выделению водорода и электрохимических исследований были вычислены скорости коррозии сплавов (см. табл. 3). Видно, что скорость коррозии, определенная из электрохимических коррозионных испытаний для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43, гораздо ниже, чем установленная в ходе

Таблица 2. Содержание элементов в оксидной пленке образцов сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 после длительной высокотемпературной выдержки по результатам РСМА

Table 2. The elements content at the surface of ML-OPB and EWZ43 alloys samples after longtime holding at elevated temperature obtained by Energy-dispersive X-ray spectroscopy

Сплав	Содержание, ат.% / мас.%								
	Mg	Y	O	C	Nd	Zn	Zr	Ce	Yb
МЛ-ОПБ	65,8/59,3	6,4/21,3	21,0/12,5	5,9/2,6	–	0,18/0,43	0,18/0,59	0,10/0,53	0,39/2,47
EWZ43	58,1/53,1	4,9/16,4	28,9/17,4	5,9/2,7	1,7/9,4	0,05/0,13	0,16/0,54	–	–

Таблица 3. Результаты электрохимических коррозионных испытаний и коррозионных испытаний по выделению водорода для сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43, МЛ10 и МЛ5

Table 3. Results of electrochemical corrosion tests and hydrogen evolution corrosion tests for ML-OPB, EWZ43, ML10 and AZ91 alloys

Образец	Электрохимические коррозионные испытания			Коррозионные испытания по выделению водорода
	Потенциал коррозии, В	Плотность тока коррозии, мкА/см ²	Скорость коррозии, мм/год	Скорость коррозии, мм/год
МЛ-ОПБ	-1,53 ± 0,03	74,4 ± 6,9	1,69 ± 0,16	6,93 ± 0,39
EWZ43	-1,56 ± 0,03	94,2 ± 26,5	2,12 ± 0,60	6,27 ± 1,05
МЛ10 [31]	—	—	—	0,95 ± 0,14
МЛ5 [32]	-1,42 ± 0,02	115,4 ± 20,8	2,47 ± 0,45	2,10 ± 0,08

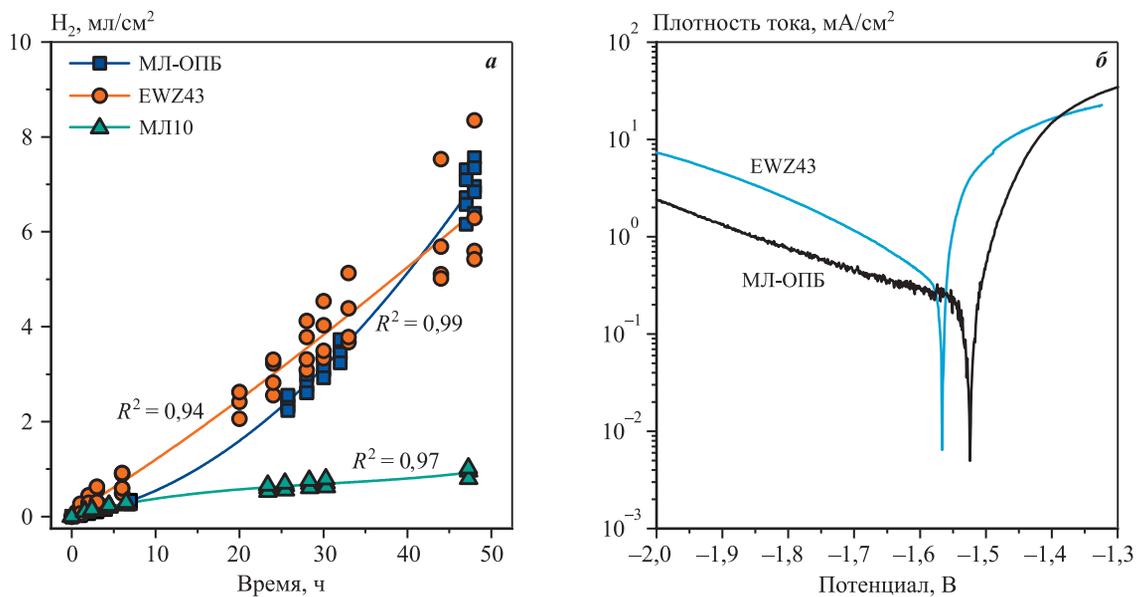


Рис. 4. Количество выделившегося водорода в ходе коррозионных испытаний сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10 в среде 3 мас. %-ного водного раствора NaCl (а) и поляризационные кривые для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в среде 3 мас. %-ного водного раствора NaCl (б)

Fig. 4. The amount of hydrogen released during corrosion testing of ML-OPB, EWZ43, and ML10 alloys in a 3 wt.% NaCl aqueous solution (a) and polarization curves for ML-OPB and EWZ43 alloys in a 3 wt.% NaCl aqueous solution (b)

длительных испытаний (по выделению водорода). Да и в целом скорость коррозии для изучаемых сплавов, вычисленная в ходе испытаний по выделению водорода, в 3–4 раза выше, чем для наиболее распространенных промышленно применяемых магниевых сплавов (МЛ5 и МЛ10).

Обычно скорость коррозии, определенная по поляризационным кривым, равна или ниже, чем скорость коррозии, установленная путем длительных испытаний по выделению водорода, — в частности, такую картину можно наблюдать для сплава МЛ5 (табл. 3). Это обусловлено тем, что в

процессе коррозии образующиеся продукты коррозии закрывают поверхность образца и тем самым препятствуют его контакту с коррозионной средой. Возможная причина того, что по мере протекания процесса коррозии скорость коррозии сплава МЛ-ОПБ нарастает, связана с особенностями микроструктуры исследуемого сплава (см. рис. 2, б). Так, фаза LPSO, являющаяся катодом по отношению к магниевому твердому раствору, находится в структуре в виде грубых пластин. В ходе процесса коррозии магниевый твердый раствор растворяется и площадь поверхности катодной

фазы увеличивается [33], что приводит к нарастающей скорости коррозии.

На рис. 5 представлены значения жидкотекучести по спиральной пробе, горячеломкости по кольцевой пробе и пробе «Арфа» сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 при температуре заливки 740 °С. Видно, что величина жидкотекучести сплава EWZ43 совпадает с полученной для сплава МЛ5 (была определена в аналогичных условиях [32]), а сплав МЛ-ОПБ превосходит по жидкотекучести эти сплавы (рис. 5, а). По всей видимости, максимальная для рассматриваемых сплавов жидкотекучесть сплава МЛ-ОПБ связана с большим количеством эвтектики в его структуре, а также с достаточно узким интервалом кристаллизации сплавов с LPSO-фазой [21].

На рис. 5, б приведены результаты определения горячеломкости сплавов с использованием кольцевой пробы. Для ряда сплавов доверительные интервалы отсутствуют, так как наблюдалась высокая воспроизводимость результатов и для каждой ширины кольца все три заливки дали одинаковый результат. Для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 число горячеломкости, показывающее максимальную ширину кольца, при которой появляется трещина, оказалось равно 15 и 17,5 мм соответственно. В то же время согласно ОСТ 1 90020-71 число горячеломкости для промышленного сплава МЛ5 составляет 30 мм. То есть сопротивление образованию горячих трещин у исследуемых сплавов значительно выше, чем у сплава МЛ5. Скорее всего, это связано с тем, что у сплава МЛ5 имеется достаточно широкий интервал кристаллизации, а у

МЛ-ОПБ и EWZ43 он достаточно узкий, и также в их структуре больше эвтектики. Для относительно узкоинтервального сплава МЛ10 число горячеломкости, по данным ОСТ 1 90020-71, составляет 15–20 мм, т.е. сравнимо с исследуемыми сплавами. Также низкой горячеломкости сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 способствует мелкое зерно, которое обеспечивается наличием циркония в сплаве [34].

На рис. 5, в представлены значения горячеломкости для сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10, определенные с помощью пробы «Арфа». Для сплава МЛ-ОПБ наблюдалось полное отсутствие трещин, что говорит о минимальной горячеломкости. Максимальная длина ветви без трещин для сплава МЛ5 составила 50 мм [32], что подтверждает выводы о том, что склонность к образованию горячих трещин у сплава МЛ-ОПБ гораздо ниже, чем у наиболее распространенного литейного магниевого сплава МЛ5. Сплав EWZ43 занимает промежуточное положение между указанными сплавами.

Были залиты отливки с брусками различной толщины из сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в формы из ХТС. Содержание элементов в оксидной пленке брусков, определенное с помощью РСМА, показано на рис. 6. В оксидной пленке во всех случаях в основном содержатся С, О, Mg и Y. Содержание С на рис. 6 не приведено и может быть вычислено как разность между 100 % и указанными на графиках содержаниями остальных элементов. В системе MgO–Y₂O₃ тройных фаз не образуется [35], поэтому можно предположить, что структура пленки состоит из смеси фаз MgO и Y₂O₃. Соотношение Mg и

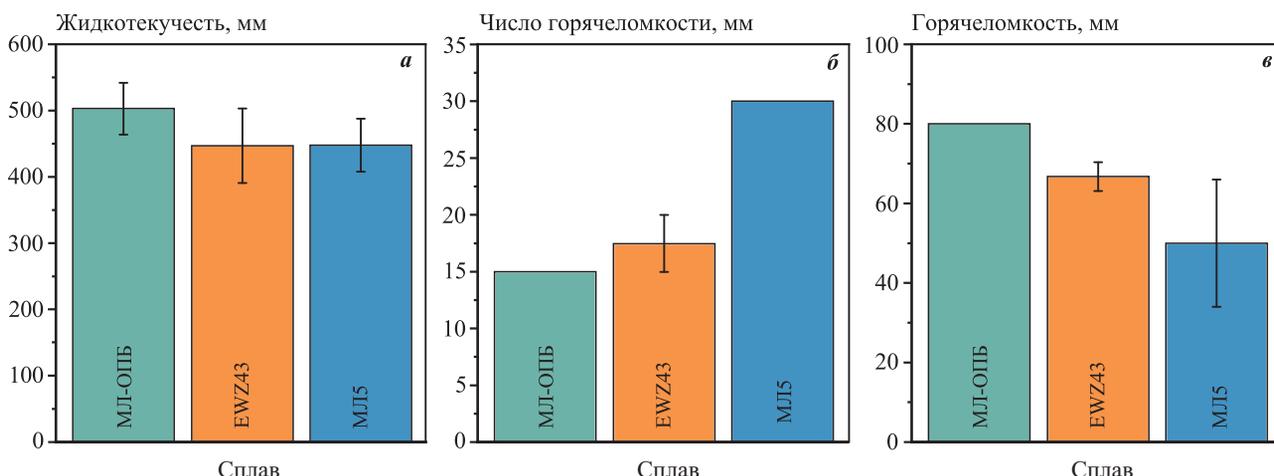


Рис. 5. Жидкотекучесть (а), число горячеломкости по кольцевой пробе (б) и горячеломкость по пробе «Арфа» (в) для сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ5

Fig. 5. Fluidity (a), hot tearing criterion obtained by the ring probe (b) and hot tearing criterion obtained by the «Dog-bone» test (v) for ML-OPB, EWZ43 and AZ91 alloys

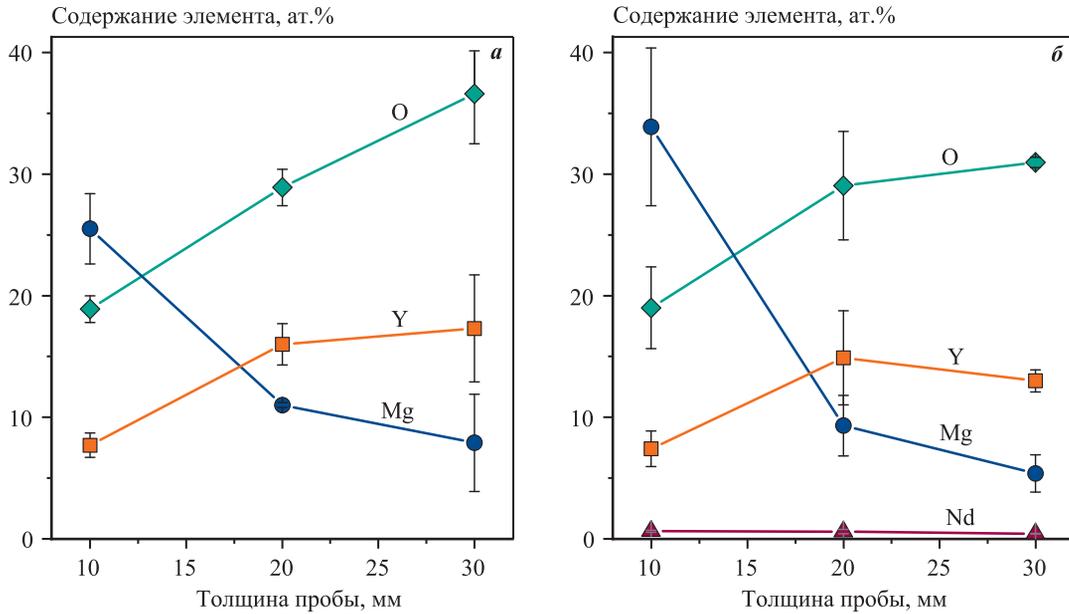


Рис. 6. Содержание элементов в оксидной плене брусков различной толщины для сплавов МЛ-ОПБ (а) и EWZ43 (б)

Fig. 6. The elements content in the oxide layer of ML-OPB (a) and EWZ43 (b) alloys bars with different thicknesses

Y в плене зависит от толщины бруска. Так, для образца толщиной 10 мм содержание магния в плене больше, чем содержание иттрия, а в брусках толщиной 20 и 30 мм наблюдается обратная картина и доля иттрия в 1,5–2,0 раза выше, чем доля магния. Установить количественное соотношение долей фаз невозможно, так как толщина пленки мала и материал отливки влияет на результат анализа. То есть более высокое содержание магния в бруске толщиной 10 мм связано с тем, что на нем оксидная пленка более тонкая. Состав оксидной пленки для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 достаточно близок. Единственное отличие состоит в наличии небольшого количества (менее 1 ат.%) Nd в плене сплава EWZ43. Остальные легирующие элементы (Zn, Zr, Ce и Yb) практически отсутствуют в оксидной плене и не оказывают влияния на характер взаимодействия сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 с ХТС.

На поверхности цилиндрических слитков диаметром 60 мм, после заливки в формы без применения ингибитора горения в составе смеси, отмечаются отдельные очаги взаимодействия металла с формой, что выражается в появлении дефектов в виде раковин. В случае использования KBF_4 в качестве ингибитора на поверхности цилиндрических слитков практически отсутствовали очаги возгорания. Такая картина наблюдалась для обоих исследуемых сплавов.

Определяли температуру возгорания для сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43, а также МЛ10. На рис. 7, а

представлена типичная кривая нагрева образца из сплава МЛ-ОПБ на воздухе. Можно видеть, что во время нагрева при температуре 1077 °С происходит резкое повышение температуры, связанное с дополнительным выделением тепла из-за горения образца. Необходимо отметить, что не во всех случаях по показаниям термопары удавалось фиксировать температуру возгорания, поэтому одновременно отслеживали возгорание визуально.

На рис. 7, б приведены температуры возгорания сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10. Можно видеть, что минимальная температура возгорания 878 ± 73 °С наблюдается для сплава МЛ10. У сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 она выше — 1022 ± 36 °С и 1054 ± 33 °С соответственно. Таким образом, наличие Y в сплавах МЛ-ОПБ и EWZ43 значительно повышает их температуру возгорания. При этом максимальную температуру возгорания имеет сплав EWZ43, в котором содержание Y ниже, чем в сплаве МЛ-ОПБ. По всей видимости, более высокая температура возгорания сплава EWZ43 связана с наличием в нем Nd. То есть Nd, как и Ce [5, 8], способствует формированию сплошной оксидной пленки при меньших содержаниях Y.

На рис. 8, а представлена фотография конусного образца из сплава МЛ-ОПБ в пламени газовой горелки через 6 мин от начала эксперимента. Видно, что образец несколько изменил свою форму из-за оплавления, но очагов возгорания не наблюдается. По прошествии 6 мин было осуществ-

влено касание конусного образца горелкой, после чего он моментально потерял форму и растекся по поверхности (рис. 8, б). Это свидетельствует о том, что образец был преимущественно жидким

и его форма сохранялась лишь из-за наличия достаточно прочной оксидной пленки. Аналогичное поведение наблюдалось и для образца из сплава EWZ43, у которого также, даже после полного

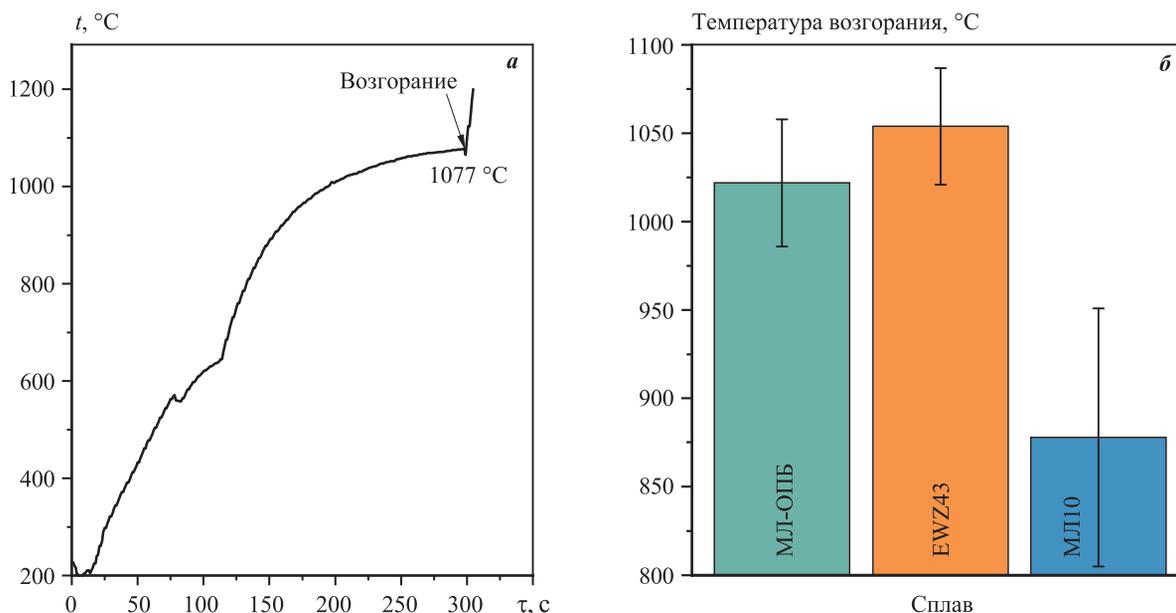


Рис. 7. Кривая нагрева образца из сплава МЛ-ОПБ на воздухе (а) и температуры возгорания образцов из сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10 (б)

Fig. 7. The heating curve for ML-OPB alloy sample in air (a) and ignition temperature of ML-OPB, EWZ43, and ML10 alloys samples (b)

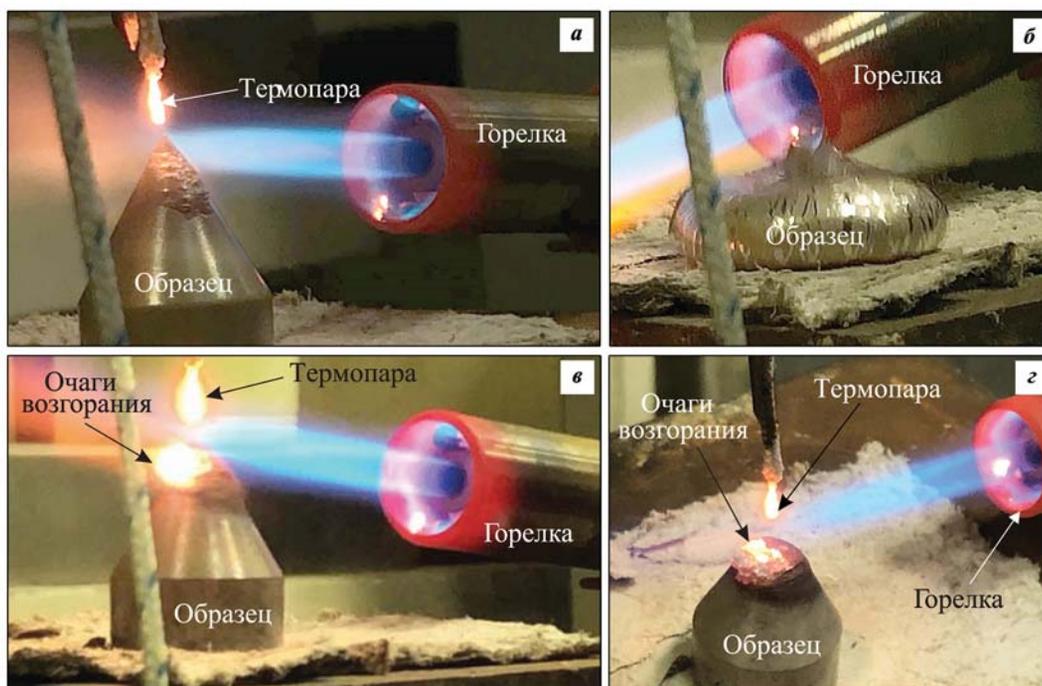


Рис. 8. Фотографии конусных образцов из сплавов МЛ-ОПБ (а, б) и МЛ10 (в, г) во время испытаний на возгорание в факеле газовой горелки

Fig. 8. The photographs of conical specimens made of ML-OPB (a, б) and ML10 (в, г) alloys during flammability tests in a gas burner flame

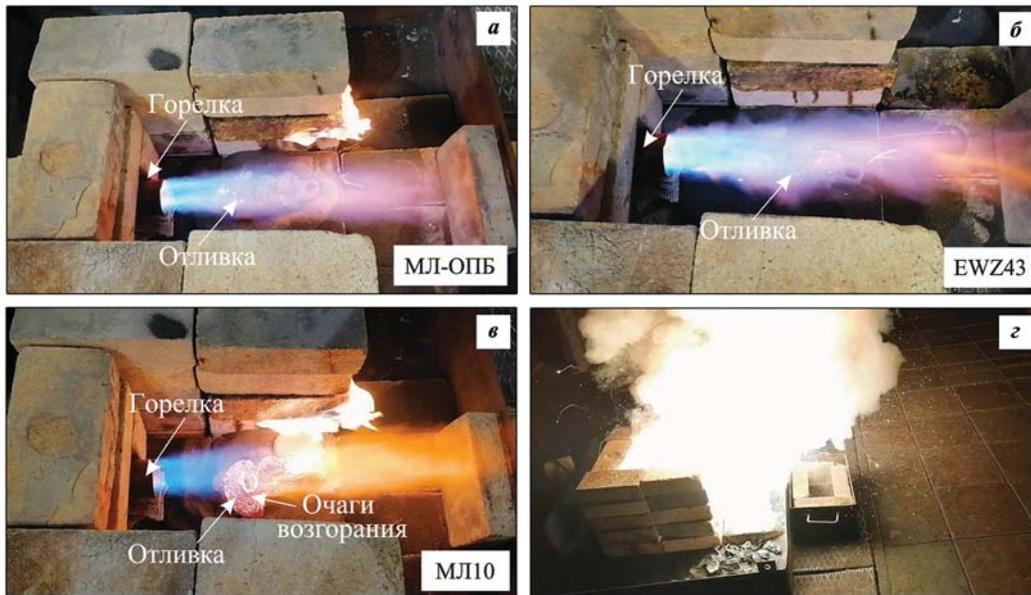


Рис. 9. Фотографии отливок из сплавов МЛ-ОПБ (а), EWZ43 (б) и МЛ10 (в) по прошествии 120 с испытаний на возгорание в пламени горелки, имитирующем открытый пожар на летательном аппарате, и горение отливки из сплава МЛ10 по окончании эксперимента (з)

Fig. 9. The photographs of ML-OPB (a), EWZ43 (b) and ML10 (v) alloys castings after 120 s of flammability tests in a gas burner flame simulating an open fire on an aircraft, and combustion of a ML10 alloy casting at the end of the flammability experiment (z)

его расплавления, не удалось обнаружить возгорания. Что же касается сплава МЛ10, то для него среднее время возгорания оказалось равным 240 ± 63 с. Очаги возгорания на конусном образце из сплава МЛ10 можно видеть на рис. 8, в и г. Таким образом, можно утверждать, что стойкость к возгоранию сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 очень высокая и в значительной степени превышает такую для сплава МЛ10.

На рис. 9 представлены фотографии отливок из сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10 по прошествии 120 с с начала испытаний на возгорание в пламени горелки, имитирующем открытый пожар на летательном аппарате. Для сплава МЛ10 (рис. 9, в) первые очаги возгорания были замечены через 70 с после помещения отливки в факел горелки. А уже на 120-й секунде можно наблюдать множественные очаги возгорания. После отключения пламени горелки и контакта отливки с атмосферой произошла яркая вспышка, и отливка из сплава МЛ10 полностью сгорела (рис. 9, з). У сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 (рис. 9, а и б) очаги возгорания не появились даже после полного расплавления отливки и растекания расплава. Можно видеть, что пленки, образовавшиеся на отливках из сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43, довольно прочные и частично сохраняют форму отливки, образуя как бы чехол, из которого

вытекает расплав. При этом пленки продолжают нагреваться факелом горелки до высокой температуры и начинают светиться. После отключения пламени сплавы МЛ-ОПБ и EWZ43 не горели, в отличие от сплава МЛ10. Данные испытания подтверждают, что стойкость к возгоранию сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 значительно выше, чем сплава МЛ10.

Выводы

1. Микроструктура сплава МЛ-ОПБ в литом состоянии состоит из магниевого твердого раствора и LPSO-фазы. В результате термической обработки морфология LPSO-фазы изменяется на пластинчатую. Выдержка образцов из сплава МЛ-ОПБ при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 500 ч приводит к формированию выделений по границам зерен. Микроструктура сплава EWZ43 состоит из магниевого твердого раствора и фазы Mg_3Nd , которая при термообработке превращается в фазу $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$, и ее количество значительно снижается. Длительная выдержка сплава также обуславливает формирование выделений по границам зерен.

2. Сплав EWZ43 значительно превосходит по прочностным свойствам сплавы МЛ-ОПБ и МЛ10, но имеет небольшие значения относительного удлинения (около 5 % в состоянии Т6). Прочностные

свойства МЛ-ОПБ и МЛ10 близки, но у МЛ-ОПБ более высокое относительное удлинение. Было обнаружено, что после длительной выдержки при повышенной температуре (500 ч при 300 °С) прочностные характеристики сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 снизились, особенно относительное удлинение для сплава МЛ-ОПБ (двукратно). Причиной снижения свойств, по всей видимости, является выделение фаз по границам зерен.

3. Длительная высокотемпературная выдержка сплавов привела к формированию на поверхности образцов из сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 оксидной пленки, богатой Y. Также защитную роль могут играть оксиды Yb и Nd в сплавах МЛ-ОПБ и EWZ43 соответственно.

4. Скорость коррозии сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в 3 мас.%-ном растворе NaCl, определенная по количеству выделившегося водорода, составила 6,9 и 6,3 мм/год соответственно, что гораздо выше, чем у наиболее распространенных магниевых сплавов МЛ5 и МЛ10 (2,1 и 0,9 мм/год соответственно). Таким образом, изделия из сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 требуют дополнительной защиты от коррозии.

5. Жидкотекучесть сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 оказалась не ниже, чем у промышленных магниевых сплавов. Горячеломкость сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 сравнима с горячеломкостью узкоинтервального сплава МЛ10 и ниже, чем у широкоинтервального сплава МЛ5. Указанные литейные свойства для сплава МЛ-ОПБ были немного выше, чем для сплава EWZ43.

6. Исследование взаимодействия сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 с ХТС показало, что для отливок с толщиной стенки не более 30 мм нет необходимости использовать ингибитор горения. Причина высокой стойкости оксидной пленки заключается в формировании оксида иттрия в поверхностных слоях оксидной пленки отливки. В то же время при получении отливок с толщиной стенки 60 мм и более может потребоваться ингибитор горения (например, KBF_4).

7. Температура возгорания для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 составила 1022 и 1054 °С соответственно, что значительно выше, чем у сплава МЛ10 (878 °С). Испытание сплавов в пламени газовой горелки на конусных образцах показало, что сплавы МЛ-ОПБ и EWZ43 практически не горят, а сплав МЛ10 возгорается по прошествии некоторого времени, еще до полного расплавления образца. В ходе испытаний типовых авиационных отливок типа «Кронштейн», отлитых из тестовых сплавов, в открытом пламени газовой горелки, имитирующем пожар на

борту воздушного судна, установлено, что отливки из сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 не горят до полного расплавления, а отливки из сплава МЛ10 возгораются при температурах, близких к температуре плавления.

Список литературы/References

1. Czerwinski F. Overcoming barriers of magnesium ignition and flammability. *Advanced Materials and Processes*. 2014; 172: 28–31.
2. Marker T.R. Development of a laboratory-scale flammability test for magnesium alloys used in aircraft seat construction. Scientific report No. DOT/FAA/TC-13/52. Springfield: National Technical Information Services (NTIS), 2014.
3. Tekumalla S., Gupta M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review. *Materials and Design*. 2017; 113: 84–98. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.103>
4. Tan Q., Atrens A., Mo N., Zhang M.X. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review. *Corrosion Science*. 2016; 112: 734–759. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.018>
5. Fan J.F., Yang Ch.L., Han G., Fang S., Yang W.D., Xu B.S. Oxidation behavior of ignition-proof magnesium alloys with rare earth addition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 509 (5): 2137–2142. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.168>
6. Aydin D.S., Bayindir Z., Hoseini M., Pekguleryuz M.O. The high temperature oxidation and ignition behavior of Mg–Nd alloys. Part I: The oxidation of dilute alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013; 569: 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.130>
7. Zhao S., Zhou H., Zhou T., Zhang Z., Lin P., Ren L. The oxidation resistance and ignition temperature of AZ31 magnesium alloy with additions of La_2O_3 and La. *Corrosion Science*. 2013; 67: 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.007>
8. Fan J.F., Cheng S.L., Xie H., Hao W.X., Wang M., Yang G.C., Zhou Y.H. Surface oxidation behavior of Mg–Y–Ce alloys at high temperature. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005; 36 (1): 235–239. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0155-7>
9. Cheng C., Lan Q., Wang A., Le Q., Yang F., Li X. Effect of Ca additions on ignition temperature and multi-stage oxidation behavior of AZ80. *Metals*. 2018; 8: 766. <https://doi.org/10.3390/met8100766>
10. Inoue S.I., Yamasaki M., Kawamura Y. Formation of an incombustible oxide film on a molten Mg–Al–Ca alloy. *Corrosion Science*. 2017; 122: 118–122. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.026>

11. Kim Y.H., Kim W.J. Flame-resistant Ca-containing AZ31 magnesium alloy sheets with good mechanical properties fabricated by a combination of strip casting and high-ratio differential speed rolling methods. *Metals and Materials International*. 2015; 21: 374–381. <https://doi.org/10.1007/s12540-015-4338-5>
12. Дуюнова В.А., Леонов А.А., Трофимов Н.В., Ростовцева А.С. Особенности влияния качественного и количественного соотношения редкоземельных элементов в новом пожаробезопасном литейном магниевом сплаве. *Металлы*. 2021; (6): 34–38. Dyuunova V.A., Leonov A.A., Trofimov N.V., Rostovtseva A.S. Effect of qualitative and quantitative ratios of rare-earth elements in a new fireproof cast magnesium alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021; 2021 (11): 1409–1412. <https://doi.org/10.1134/S0036029521110033>
13. Konstantinov I.L., Baranov V.N., Sidelnikov S.B., Kulikov B.P., Bezrukikh A.I., Frolov V.F., Orelkina T.A., Voroshilov D.S., Yuryev P.O., Belokonova I.N. Investigation of the structure and properties of cold-rolled strips from experimental alloy 1580 with a reduced scandium content. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020; 109: 443–450. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05681-4>
14. Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Белов В.Д., Матвеев С.В. Литейный магниевый сплав: Пат. 2687359 (РФ). 2018.
15. Koltygin A.V., Bazhenov V.E., Khasenova R.S., Komissarov A.A., Bazlov A.I., Bautin V.A. Effects of small additions of Zn on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of WE43B Mg alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2019; 26 (7): 858–868. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1801-1>
16. Zhu Y.M., Morton A.J., Nie J.F. The 18R and 14H long-period stacking ordered structures in Mg–Y–Zn alloys. *Acta Materialia*. 2010; 58 (8): 2936–2947. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.01.022>
17. Xu D., Han E.H., Xu Y. Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2016; 26 (2): 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.03.006>
18. Luo S.Q., Tang A.T., Pan F.S., Song K., Wang W.Q. Effect of mole ratio of Y to Zn on phase constituent of Mg–Zn–Zr–Y alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011; 21 (4): 795–800. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60783-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60783-8)
19. Xu D.K., Tang W.N., Liu L., Xu Y.B., Han E.H. Effect of W-phase on the mechanical properties of as-cast Mg–Zn–Y–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008; 461 (1–2): 248–252. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.096>
20. Xu D.K., Tang W.N., Liu L., Xu Y.B., Han E.H. Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg–Zn–Y–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007; 432 (1–2): 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.123>
21. Bazhenov V.E., Saidov S.S., Tselovalnik Yu.V., Voropaeva O.O., Plisetskaya I.V., Tokar A.A., Bazlov A.I., Bautin V.A., Komissarov A.A., Koltygin A.V., Belov V.D. Comparison of castability, mechanical, and corrosion properties of Mg–Zn–Y–Zr alloys containing LPSO and W phases. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2021; 31 (5): 1276–1290. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65577-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65577-2)
22. Andersson J.O., Helander T., Hultlund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-Calc and DICTRA, computational tools for materials science. *CALPHAD*. 2002; 26 (2): 273–312. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
23. Thermo-Calc software TCMG4: TCS Mg-based alloys database version 4 (accessed: 01.03.2022).
24. Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Sung M.C., Park S.H., Tselovalnik Yu.V., Stepashkin A.A., Rizhsky A.A., Belov M.V., Belov V.D., Malyutin K.V. Development of Mg–Zn–Y–Zr casting magnesium alloy with high thermal conductivity. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021; 9 (5): 1567–1577. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.020>
25. Kirkland N.T., Birbilis N., Staiger M.P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*. 2012; 8 (3): 925–936. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.014>
26. ASTM Standard G1-03. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2011.
27. ASTM Standard G102-89, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
28. Баженов В.Е., Пикунов М.В., Сафронова А.А., Целовальник Ю.В. Исследование горячеломкости сплавов системы Al–Zn. *Металлы*. 2017; (5): 37–44. Bazhenov V.E., Pikunov M.V., Safronova A.A., Tselovalnik Yu.V. Hot-tearing susceptibility of Al–Zn alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017; 2017: 711–717. <https://doi.org/10.1134/S0036029517090026>
29. Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Титов А.Ю., Белов В.Д., Павлинич С.П. Влияние ингибиторов го-

- рения на прочность форм из ХТС и состав оксидной пленки на поверхности отливок из сплава МЛ19. *Литейное производство*. 2019; (5): 8–14.
- Vazhenov V.E., Koltygin A.V., Titov A.Yu., Belov V.D., Pavlinich S.P. Influence of ignition inhibitors on the strength of resin bonded sand molds and the composition of the oxide film on the surface of ML19 alloy castings. *Liteinoe proizvodstvo*. 2019; (5): 8–14 (In Russ.).
30. Колтыгин А.В., Баженов В.Е. Структура и свойства магниевого сплава МЛ10 (NZ30K), используемого в качестве шихты для производства отливок. *Цветные металлы*. 2017; (7): 68–72.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2017.07.11>
Koltygin A.V., Vazhenov V.E. Structure and properties of ML10 (NZ30K) magnesium alloy, used as a raw material for the castings production. *Tsvetnye metally*. 2017; (7): 68–72. (In Russ.).
31. Баженов В.Е., Санников А.В., Саидов С.С., Рижский А.А., Колтыгин А.В., Белов В.Д., Юдин В.А. Влияние содержания легирующих элементов и скорости охлаждения на коррозионную стойкость сплава МЛ10. *Литейное производство*. 2020; (12): 13–18.
Vazhenov V.E., Sannikov A.V., Saidov S.S., Rizhskii A.A., Koltygin A.V., Belov V.D., Yudin V.A. Influence of the alloying elements content and cooling rate on the corrosion resistance of the ML10 alloy. *Liteinoe proizvodstvo*. 2020; (12): 13–18. (In Russ.).
32. Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Sung M.C., Park S.H., Titov A.Yu., Bautin V.A., Matveev S.V., Belov M.V., Belov V.D., Malyutin K.V. Design of Mg–Zn–Si–Ca casting magnesium alloy with high thermal conductivity. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020; 8 (1): 184–191.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.11.008>
33. Li C.Q., Xu D.K., Zeng Z.R., Wang B.J., Sheng L.Y., Chen X.B., Han E.H. Effect of volume fraction of LPSO phases on corrosion and mechanical properties of Mg–Zn–Y alloys. *Materials and Design*. 2017; 121: 430–441.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078>
34. StJohn D.H., Qian M., Easton M.A., Cao P., Hildebrand Z. Grain refinement of magnesium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005; 36: 1669–1679.
<https://doi.org/10.1007/s11661-005-0030-6>
35. Jiang D.T., Mukherjee A.K. Spark plasma sintering of an infrared-transparent Y₂O₃–MgO nanocomposite. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010; 93 (3): 769–773.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03444.x>

Информация об авторах

Вячеслав Евгеньевич Баженов – к.т.н., доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

<https://orcid.org/0000-0003-3214-1935>

E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Иван Ильич Баранов – учебный мастер кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0002-0465-7865>

E-mail: baranov.wania@yandex.ru

Анастасия Андреевна Лыскович – исследователь-лаборант кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0002-8490-4829>

E-mail: nastya719ls999@gmail.com

Андрей Владимирович Колтыгин – к.т.н., доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0002-8376-0480>

E-mail: misistlp@mail.ru

Андрей Владимирович Санников – к.т.н., доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0002-0517-7732>

E-mail: sannikov@ic-itm.ru

Карен Абовович Кярамян – начальник отдела филиала АО «ОДК» «НИИД».

E-mail: k.kyaramyan@uecrus.com

Information about the authors

Vyacheslav E. Bazhenov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of Foundry Technologies and Material Art Working (FT&MAW), National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).

<https://orcid.org/0000-0003-3214-1935>

E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Ivan I. Baranov – Educat. Master, Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0002-0465-7865>

E-mail: baranov.wania@yandex.ru

Anastasiya A. Lyskovich – Lab. Assistant, Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0002-8490-4829>

E-mail: nastya719ls999@gmail.com

Andrei V. Koltygin – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0002-8376-0480>

E-mail: misistlp@mail.ru

Andrei V. Sannikov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0002-0517-7732>

E-mail: sannikov@ic-itm.ru

Karen A. Kyaramyan – Head of Department of the Branch of Joint Stock Company “United Engine Corporation” “Research Institute of Technology and Organization of Engine Production” (JSC “UEC” “NIID”).

E-mail: k.kyaramyan@uecrus.com

Владимир Дмитриевич Белов – д.т.н., заведующий кафедрой ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0003-3607-8144>
 E-mail: vdbelov@mail.ru

Сергей Петрович Павлинич – д.т.н., директор филиала АО «ОДК» «НИИД».
 E-mail: Pavlinich@uecrus.com

Vladimir D. Belov – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department of FT&MAW, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0003-3607-8144>
 E-mail: vdbelov@mail.ru

Sergei P. Pavlinich – Dr. Sci. (Eng.), Director of the Branch of JSC “UEC” “NIID”.
 E-mail: Pavlinich@uecrus.com

Вклад авторов

В.Е. Баженов – формирование основной концепции, обработка результатов исследований, написание текста статьи.

И.И. Баранов – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

А.А. Лыскович – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

А.В. Колтыгин – научное руководство, редактирование текста статьи.

А.В. Санников – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

К.А. Карамян – формулировка цели и задачи исследования, обеспечение ресурсами.

В.Д. Белов – общее руководство, редактирование текста статьи.

С.П. Павлинич – общее руководство, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors

V.E. Bazhenov – conceptualization, analysis of the experimental results, writing of the manuscript.

I.I. Baranov – realization of experiment, analysis of the experimental results.

A.A. Lyskovich – realization of experiment, analysis of the experimental results.

A.V. Kolygin – scientific guidance, review and editing of the manuscript.

A.V. Sannikov – realization of experiment, analysis of the experimental results.

K.A. Kyaramyan – formulation of the aims and objectives of the study, provision of resources.

V.D. Belov – supervision, review and editing of the manuscript.

S.P. Pavlinich – supervision, review and editing of the manuscript.

Статья поступила в редакцию 18.05.2022, доработана 22.08.2022, подписана в печать 24.08.2022

The article was submitted 18.05.2022, revised 22.08.2022, accepted for publication 24.08.2022

УДК 669.017.16

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-56-65>

Научная статья

Research article



Влияние гафния на литую микроструктуру в сплаве 1570

И.А. Зорин¹, Е.В. Арышенский¹, А.М. Дриц¹, С.В. Коновалов¹, В.С. Комаров²

¹ Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева

443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, 34

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 4

✉ Евгений Владимирович Арышенский (ar-evgenii@yandex.ru)

Аннотация: Изучено влияние гафния на структуру и свойства сплава 1570. В стальной кокиль были отлиты слитки из сплава 1570, в том числе с добавками гафния (0,1, 0,2 и 0,5 %). Для определения размеров зеренной структуры в полученных слитках применялся оптический микроскоп «Ахиоверт-40 МАТ», химический анализ интерметаллидных частиц проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 6390A. Кроме того, для сплавов 1570 и 1570–0,5Hf на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 изучалось наличие наночастиц, имеющих структуру L₁₂. Исследования показали, что добавки гафния позволяют добиться существенной модификации литой структуры. Например, при введении в исходный сплав 0,5 % Hf (от общей массы) достигнуто уменьшение среднего размера зерна в 2 раза. Согласно данным сканирующей микроскопии, гафний частично растворяется в частицах, содержащих также скандий и цирконий. Добавка гафния увеличивает количество крупных частиц, образующихся при кристаллизации. Просвечивающая микроскопия показала наличие в сплаве 1570 наночастиц, когерентных алюминиевой матрице и имеющих сверхструктуру L₁₂, которые с большой долей вероятности образовались в ходе прерывистого распада при остывании слитков. При добавке 0,5 % Hf наночастиц, имеющих сверхструктуру L₁₂, не обнаружено. Для объяснения этого факта необходимы исследования поверхности ликвидуса системы Al–Hf–Sc, а также изучение влияния гафния на коэффициент диффузии скандия в алюминии.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, легирование малыми добавками переходных элементов, микроструктура, интерметаллиды

Финансирование: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>

Для цитирования: Зорин И.А., Арышенский Е.В., Дриц А.М., Коновалов С.В., Комаров В.С. Влияние гафния на литую микроструктуру в сплаве 1570. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29 (1): 56–65. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-56-65>

Effect of hafnium on cast microstructure in alloy 1570

I.A. Zorin¹, E.V. Aryshensky¹, A.M. Drits¹, S.V. Konovalov¹, V.S. Komarov²

¹ Samara National Research University

34 Moskovskoe highway, Samara, 443086, Russia

² National University of Science and Technology “MISIS”

4 Leninskiy pr., Moscow, 119049, Russia

✉ Evgenii V. Aryshenskii (ar-evgenii@yandex.ru)

Abstract: The issue is devoted to the study of the influence of hafnium on the structure and properties of alloy 1570. Ingots from alloy 1570 were cast into the steel coquille, including those with additives of hafnium 0.1, 0.2 and 0.5 %. To determine the size of the grain structure in the obtained ingots, an Axiovert-40 MAT optical microscope was used, chemical analysis of intermetallic particles was carried out using

JEOL 6390A SEM. In addition, for the alloy 1570 and 1570–0.5Hf, the presence of nanoparticles with the L_{12} structure was studied using transmission electron microscope JEM-2100. Studies showed that hafnium additives make it possible to achieve a significant modification of the cast structure. For example, when introducing hafnium into the initial alloy in an amount of 0.5 % of the total weight, it was possible to achieve a reduction in the average grain size by 2 times. Scanning microscopy data showed that hafnium partially dissolves in particles containing scandium and zirconium as well. The addition of hafnium increases the number of large particles formed during crystallization. Transmission microscopy showed the presence of coherent aluminum matrix nanoparticles in alloy 1570 and having a superstructure of L_{12} , which were most likely formed during intermittent decay during ingot cooling. When 0.5 % Hf was added, no nanoparticles with the L_{12} superstructure were detected. To explain the latter fact, it is necessary to study the surface of the liquidus of the Al–Hf–Sc system, as well as to study the effect of hafnium on the diffusion coefficient of scandium in aluminum.

Keywords: aluminum alloys, alloying with small additives of transition elements, microstructure, intermetallics

Funding: This study was supported by Russian Science Foundation Grant No. 22-29-01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>

For citation: Zorin I.A., Aryshensky E.V., Drits A.M., Konovalov S.V., Komarov V.S. Effect of hafnium on cast microstructure in alloy 1570. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023; 29 (1): 56–65. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-56-65>

Введение

Алюминиевые сплавы распространены и во многом незаменимы в авиационной и ракетно-космической технике, поэтому проводится много исследований по разработке новых и совершенствованию существующих Al-сплавов [1–6].

Одним из путей повышения эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов является введение малых добавок скандия, являющегося самым сильным модификатором литой структуры алюминия. Кроме того, добавки Sc при правильных режимах литья и термообработки приводят к образованию упрочняющих наночастиц Al_3Sc [7].

Как правило, скандий используют вместе с цирконием, позволяющим сократить количество Sc, необходимого для существенного измельчения литой структуры. Кроме того, цирконий частично заменяет скандий в частицах Al_3Sc , образуя вокруг них оболочку [8], которая замедляет коагуляцию данных частиц и увеличивает их термостабильность благодаря тому, что коэффициент диффузии циркония более низкий, чем у скандия [9].

Наиболее популярными для Sc–Zr-легирования являются алюминиевые сплавы с высоким содержанием магния, поскольку он вызывает значительное твердорастворное упрочнение [10]. Один из наиболее востребованных сплавов этой группы — сплав 1570 [6].

Дальнейшее повышение свойств сплава 1570 возможно за счет введения малых добавок гафния, который, во-первых, также является сильным модификатором литой структуры [11], а во-вторых, частично, как и цирконий, заменяет скандий в частицах Al_3Sc , образуя повышающую их термостабильность оболочку [9]. Однако для решения вопроса о целесообразности использования гафния в данном сплаве необходимо исследовать его влияние на микроструктуру сплава как в литом

состоянии, так и после термической обработки. Ранее данная проблематика нигде не рассматривалась.

Цель данного исследования — изучение влияния гафния на микроструктуру сплава 1570 в литом состоянии.

Методика

Образцы из модельных сплавов изготавливали в лабораторных условиях в индукционной печи УИ-25П с входной частотой 50–60 Гц и выходной частотой 1–20 кГц. Слитки размером $20 \times 40 \times 400$ мм отливали в водоохлаждаемый стальной кокиль при температуре расплава 720–740 °С. В таблице представлен химический состав всех исследуемых сплавов.

В качестве шихты для сплава использовали следующие материалы: алюминий (чистота 99,8 %), магний (99,9 %), мастер-сплав Al–2%Sc, силумин Al–12%Si, мастер-сплав Al–5%Zr.

Зеренную структуру образцов изучали на оптическом микроскопе «Axiovert-40 MAT» (Carl Zeiss, Германия). Для каждого образца методом секущих (ГОСТ 21073.2) измеряли средний размер зерна.

Интерметаллидные частицы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM JEOL 6390A (Япония). Изучение химического состава структурных составляющих осуществляли методом энергодисперсионной спектроскопии с применением детектора X-Max 80T (Oxford Instruments, Великобритания) в диапазоне энергий 0–10 кэВ (энергетическое разрешение детектора составляет 122 эВ). Микроструктуру для сплавов 1570 и 1570–0,5Hf дополнительно исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония) при напряжении 200 кВ.

Химический состав исследуемых сплавов, %

Investigated alloys chemical composition, %

Сплав	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Zr	Sc	Hf
1570	Осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	–
1570–0,1Hf	Осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	0,1
1570–0,2Hf	Осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	0,2
1570–0,5Hf	Осн.	0,17	0,27	0,44	6,16	0,03	0,05	0,22	0,5

Элементный анализ выполнен с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA x-sight (Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура сплава 1570 с совместным скандиево-циркониевым легированием. В данном сплаве наблюдается равноосное зерно со средним размером 44 мкм. Это в

6 раз меньше, чем, например, в высокомагниево-сплаве 5182 без добавок скандия и циркония [12]. В целом, полученные данные согласуются с приведенными в работе [13], где при совместной добавке в сплав 1970 скандия (0,25 %) и циркония (0,15 %) зерно измельчается в 8,5 раз.

При увеличении содержания гафния постепенно уменьшается размер зерна. При добавлении 0,1 % Hf средний размер зеренной структуры снижается до 34 мкм. Дальнейшее повышение содер-

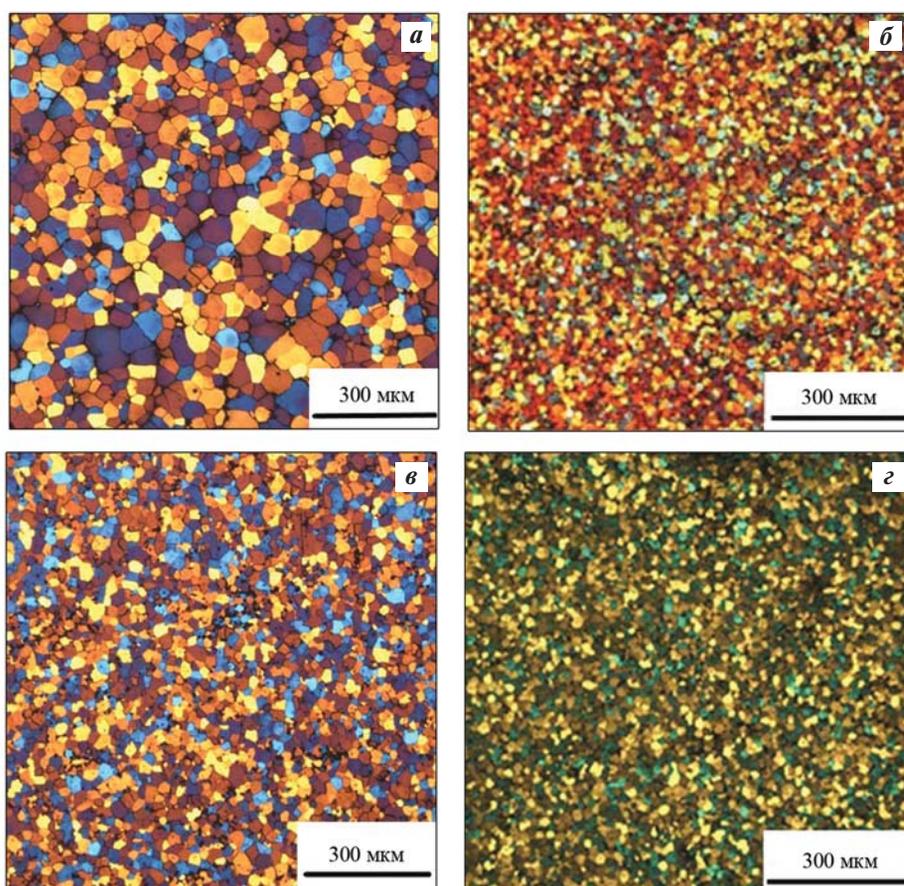


Рис. 1. Микроструктура литого сплава
a – 1570; *б* – 1570–0,1Hf; *в* – 1570–0,2Hf; *г* – 1570–0,5Hf

Fig. 1. Cast alloy microstructure

a – 1570; *б* – 1570–0.1Hf; *в* – 1570–0.2Hf; *г* – 1570–0.5Hf

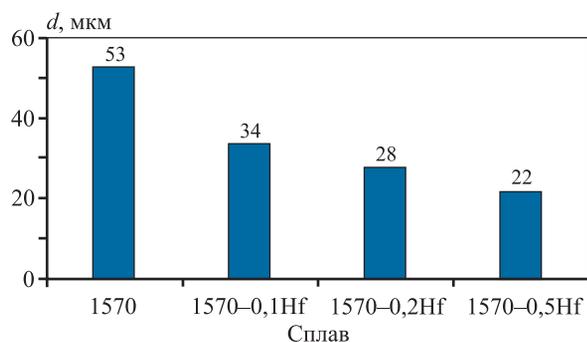


Рис. 2. Средний размер зерна литых образцов

Fig. 2. The cast samples average grain size

жания гафния до 0,2 и 0,5 % модифицирует зеренную структуры до 28 и 22 мкм соответственно (см. рис. 2).

Для того чтобы объяснить влияние гафния на измельчение литой зеренной структуры, необходимо отметить, что, согласно диаграмме состояния Al—Hf, первичные интерметаллиды Al_3Hf в жидкой фазе формируются при содержании 0,43 % Hf [14]. Однако из-за неравновесных условий кристаллизации первичные интерметаллиды могут появляться уже при концентрации 0,2 % Hf [11]. Кроме того, гафний способствует измельчению зеренной структуры благодаря снижению поверхностного натяжения между твердой и жидкой фазами, облегчая тем самым формирование зародышей в последней [11]. Таким образом, измельчение зерна при добавлении 0,1 и 0,2 % гафния можно объяснить уменьшением поверхностного натяжения. Дальнейшее сокращение размера зерна при добавлении 0,5 % Hf обуславливается появлением первичных частиц Al_3Hf .

Может существовать и другое объяснение модифицирующей способности гафния при его введении в сплав 1570. Гафний, возможно, оказывает схожее с цирконием влияние на скандий. Некоторые исследователи считают, что цирконий снижает количество скандия, необходимое для достижения последним эвтектической концентрации и начала формирования первичных частиц Al_3Sc . Этим, с их точки зрения, и объясняется эффективность совместного скандиево-циркониевого легирования на модификацию литой структуры [15]. Авторами [16] показано, что совместное легирование цирконием и скандием, даже при незначительном содержании этих элементов, способствует появлению первичных интерметаллидов в алюминиевых сплавах. Согласно рассчитанной в работе [16] поверхности ликвидуса системы Al—

Sc—Zr, даже при небольших концентрациях скандия и циркония жидкая фаза начинает кристаллизоваться в $Al_{17}Sc_{16}Zr_9$. При содержании скандия и циркония, характерном для сплава 1570, поверхность ликвидуса предсказывает кристаллизацию жидкости в первичную интерметаллидную фазу Al_2Sc , которая хорошо растворяет в себе Zr. По всей видимости, появление первичной фазы Al_2Sc способствует модификации зеренной структуры. Схожим эффектом может обладать и гафний. Однако в настоящее время отсутствуют данные о поверхности ликвидуса Al—Hf—Sc, что не позволяет подтвердить эту гипотезу.

Необходимо отметить, что EDS-анализ позволяет лишь с некоторой точностью определить химический состав интерметаллидных частиц, однако, в отличие от рентгенофазового анализа, он не может однозначно их идентифицировать. Можно лишь соотнести их химический состав с составом описанных в литературе частиц, что и было сделано в настоящем исследовании.

В сплаве 1570, как и в сплаве 1570—0,5Hf, были обнаружены частицы, содержащие алюминий, кремний и железо. По своему химическому составу данные интерметаллиды (2 и 7 на рис. 3, а, б) близки к $Al_3(Fe, Si)$ (рис. 3, в, г) [17]. Эти и близкие к ним интерметаллидные частицы часто встречаются в алюминиевых сплавах, поскольку Fe и Si всегда присутствуют в них в качестве неизбежных примесей.

Вторым типом частиц, обнаруженных в ходе исследования, являются интерметаллиды, содержащие алюминий и магний (4 на рис. 3, б, г). В некоторых интерметаллидах кроме вышеперечисленных элементов присутствует еще и кремний (3 и б на рис. 3). Второй тип частиц близок по своему химическому составу к фазе β (Al_3Mg_2), являющейся весьма распространенной в высокомагние-вых алюминиевых сплавах [10, 18, 19], а третий — к фазе Mg_2Si , также часто встречающейся в сплавах данного типа [18, 19]. Присутствие алюминия в частицах, близких к Mg_2Si , объясняется тем, что при исследовании с помощью EDS-анализа неизбежно захватывается и часть твердого раствора.

Еще одним типом частиц, выявленных в ходе исследований, являются частицы, близкие по химическому составу и морфологии (ромбовидная) к первичным частицам Al_3Sc (1 и 5 на рис. 3) [20, 21]. Однако кроме скандия в них наблюдаются: в сплаве 1570 — цирконий, в сплаве 1570—0,5Hf — цирконий и гафний. Необходимо отметить, что цирконий и гафний растворяются в фазе Al_3Sc на

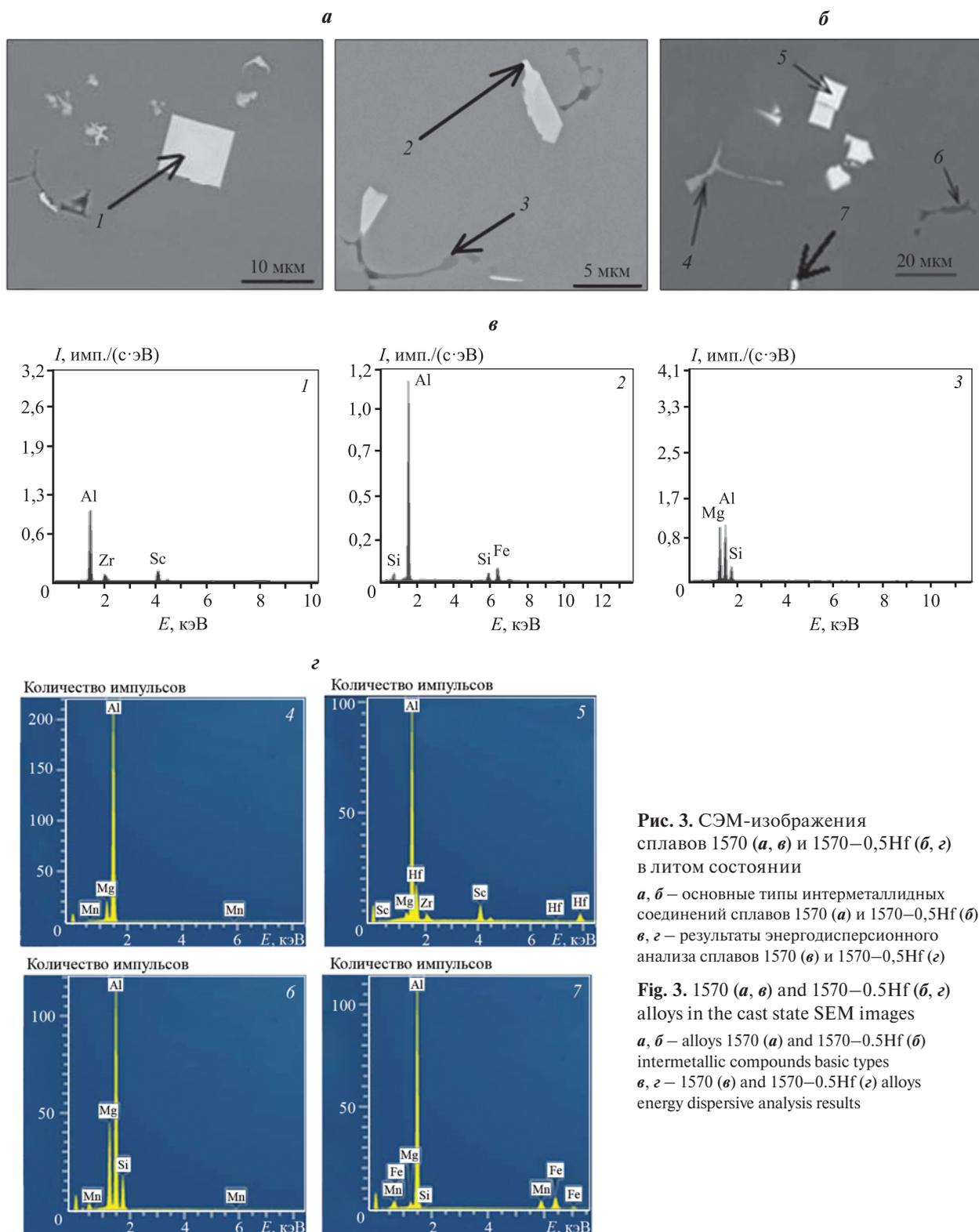


Рис. 3. СЭМ-изображения сплавов 1570 (а, в) и 1570–0,5Hf (б, г) в литом состоянии

а, б – основные типы интерметаллидных соединений сплавов 1570 (а) и 1570–0,5Hf (б)
 в, г – результаты энергодисперсионного анализа сплавов 1570 (в) и 1570–0,5Hf (г)

Fig. 3. 1570 (a, v) and 1570–0.5Hf (b, g) alloys in the cast state SEM images
 a, b – alloys 1570 (a) and 1570–0.5Hf (b) intermetallic compounds basic types
 v, g – 1570 (v) and 1570–0.5Hf (g) alloys energy dispersive analysis results

35 и 36 % соответственно [13, 22]. Это и объясняет наличие частиц с совместным присутствием в них скандия, циркония и гафния.

При интерпретации результатов просвечивающей микроскопии необходимо учитывать, что у

Al элементарная ячейка — кубическая гранцентрированная, а у Al_3Sc — кубическая примитивная. У примитивной решетки будут разрешены все отражения. По результатам энергодисперсионной микроскопии видна сонаправленность векторов

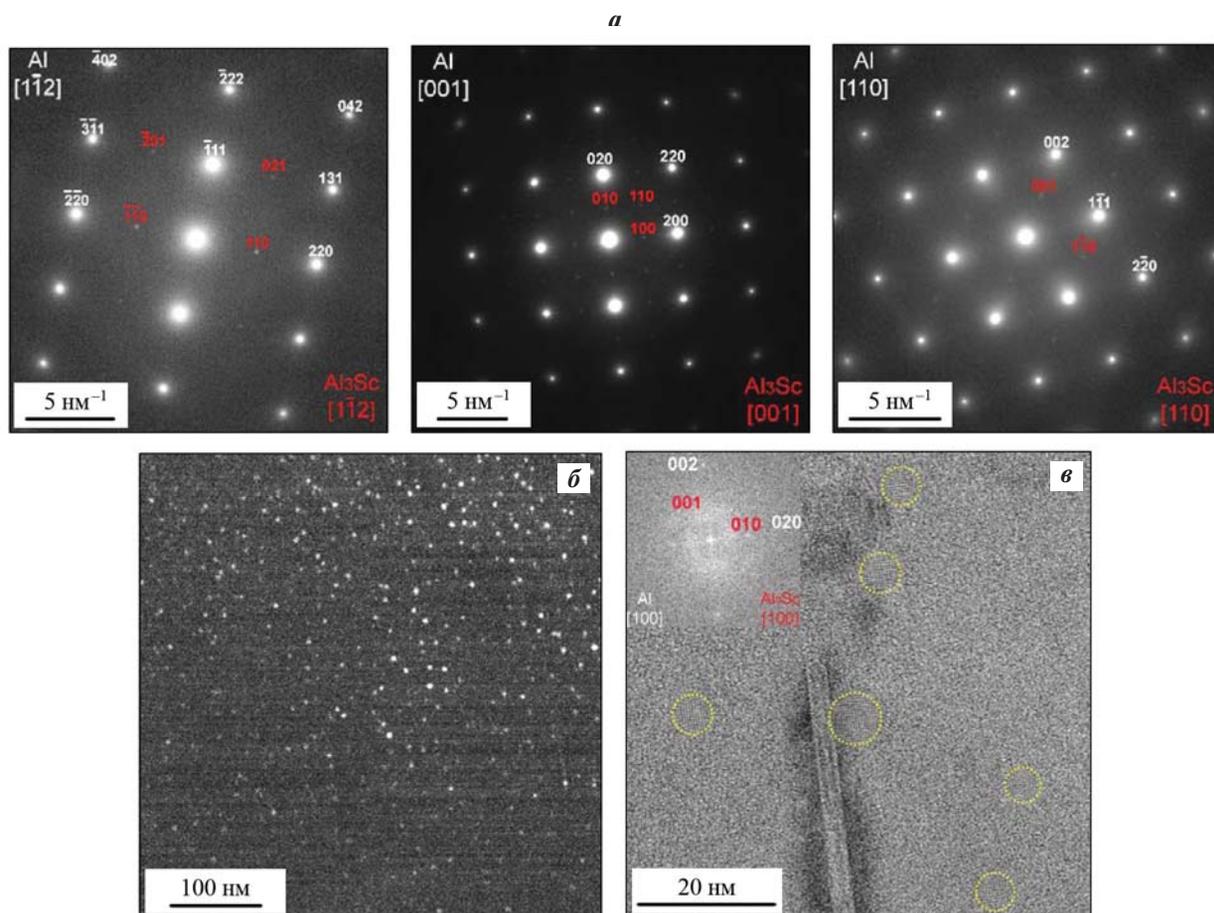


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава 1570
a – микроэлектронogramмы осей [112], [001] и [110]; *б, в* – когерентные наночастицы

Fig. 4. Selected area diffraction pattern of 1570 alloy
a – axes [112], [001] and [110] microelectronograms; *б, в* – coherent nanoparticles

обратной решетки ($\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$) для Al_3Sc и Al. Также у Al_3Sc и Al близкие параметры решетки, и поэтому совпадают разрешенные рефлексы для обеих фаз, например рефлексы от плоскостей {111}. На рис. 4, *a* представлены три изображения микродифракции в темном поле, где направления на оси зоны для Al_3Sc и Al совпадают. Из вышесказанного можно сделать вывод, что решетка Al_3Sc когерентна матрице алюминия. Кроме того, присутствие рефлексов типа {110} подтверждает, что частицы Al_3Sc имеют структуру L_{12} [23, 24]. Средний размер обнаруженных наночастиц составил 7–10 нм (рис. 4, *a*), результаты энергодисперсионного анализа показали в них наличие скандия (рис. 5). Что касается сплава 1570–0,5Hf, то в нем не выявлено никаких частиц с рефлексами от сверхструктур L_{12} .

Прежде чем перейти к объяснению природы и происхождения частиц Al_3Sc , необходимо от-

метить, что при литье алюминиевых сплавов с малыми добавками скандия за счет быстрой скорости охлаждения литой заготовки в интервале температур кристаллизации стараются добиться фиксации скандия в твердом растворе [25]. Однако из-за высокой скорости диффузии скандия в алюминии при последующем остывании слитка в большинстве случаев скандий в результате прерывистого распада пересыщенного твердого раствора выделяется в виде как полукogerентных, так и когерентных частиц [20, 21]. Хотя подобные частицы и повышают механические свойства, но их эффективность гораздо ниже, чем у тех, что возникают при непрерывном распаде [15]. Кроме того, прерывистый распад пересыщенного твердого раствора при остывании литой заготовки ведет к выделению большого количества скандия, что уменьшает количество наночастиц типа Al_3Sc , формирующихся при дальнейшей термической обработке

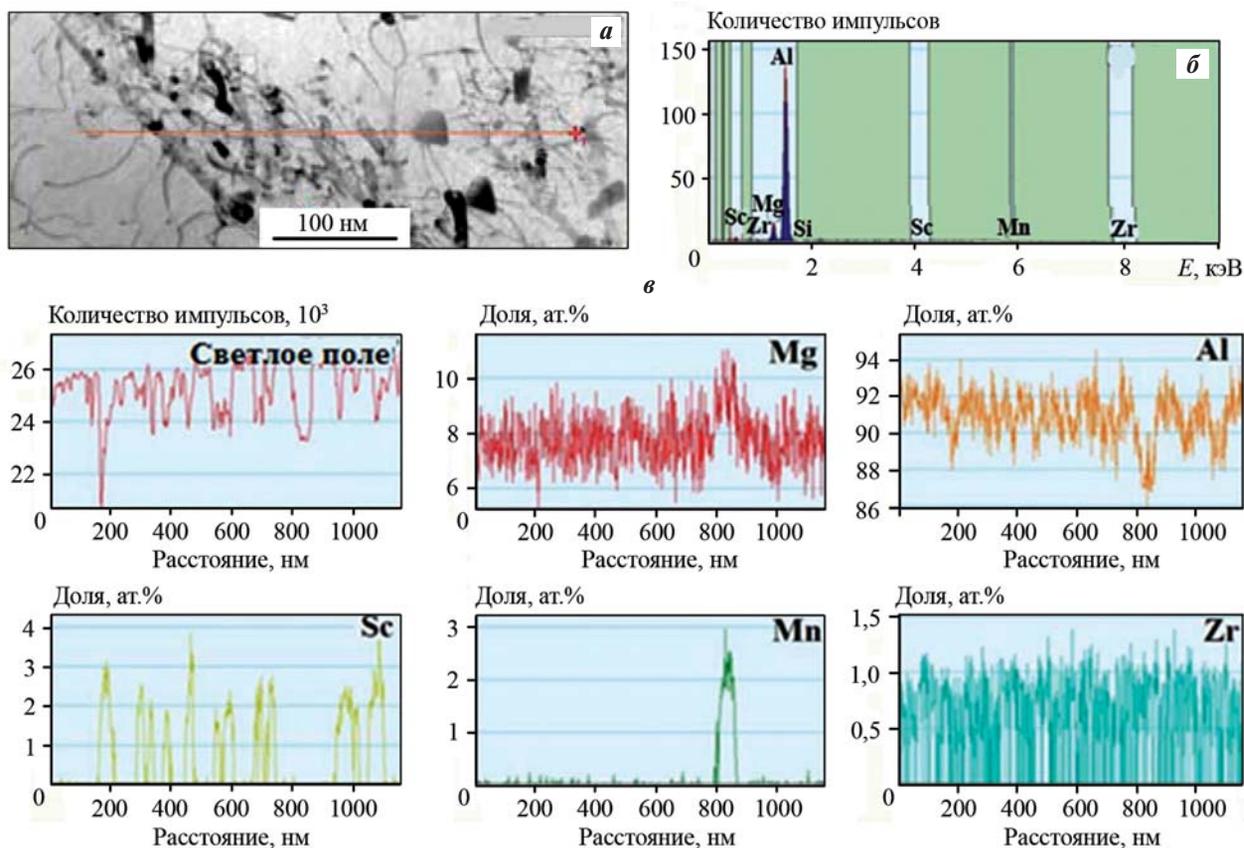


Рис. 5. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия сплава 1570

a – светлопольное изображение исследуемой микроструктуры; *б* – энергодисперсионный спектральный профиль (EDS); *в* – распределение элементов по линии сканирования (EDS)

Fig. 5. Alloy 1570 energy dispersive X-ray spectroscopy

a – investigated microstructure bright-field image; *б* – energy dispersive spectral profile (EDS); *в* – scanning line (EDS) elements distribution

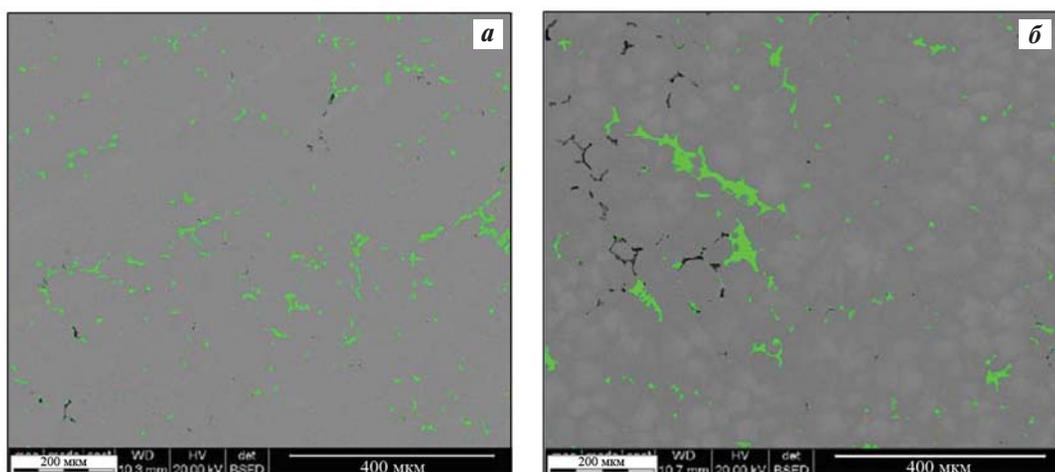


Рис. 6. Внешний вид интерметаллидных частиц в сплавах 1570 (*a*) и 1570–0,5Hf (*б*)

Fig. 6. 1570 (*a*) and 1570–0.5Hf (*б*) alloys intermetallic particles appearance

[26]. Поэтому, опираясь на литературные данные и учитывая когерентность данных частиц, наличие в них скандия и сверхструктуры L_{12} , можно с высокой долей вероятности утверждать, что они близки к интерметаллидам Al_3Sc .

Отсутствие рефлексов от сверхструктуры L_{12} в сплаве с добавкой 0,5 % Hf скорее всего означает, что в пересыщенном твердом растворе достаточно мало скандия, поэтому прерывистый распад и не происходит. Одно из объяснений может заключаться в возможном влиянии гафния на снижение заэвтектической концентрации скандия, о котором упоминалось выше. Если такой эффект имеет место, значит, образуется больше первичных частиц Al_3Sc , а следовательно, концентрация скандия в пересыщенном твердом растворе уменьшается. Косвенным подтверждением этому служит увеличение общего числа крупных интерметаллидных частиц (см. рис. 5). Еще одним возможным объяснением является то, что гафний замедляет диффузию скандия в алюминиевой матрице, однако исследования, посвященные этому вопросу, отсутствуют в литературных источниках.

По данным, полученным сканирующей электронной микроскопией (рис. 6), можно сделать вывод, что при легировании сплава 1570 гафнием растет число выделившихся из пересыщенного твердого раствора интерметаллидов.

Заключение

Добавки гафния позволяют в 2 раза повысить эффективность измельчения зерна, основное объяснение этому — модифицирующее действие первичных частиц Al_3Hf . По результатам исследования химического состава крупных интерметаллидных частиц установлено, что гафний частично растворяется в интерметаллидных частицах, содержащих также цирконий и скандий. Просвечивающая микроскопия позволила выявить в сплаве 1570 большое количество когерентных, содержащих скандий частиц, имеющих сверхструктуру L_{12} , которые с большой долей вероятности формируются в результате прерывистого распада пересыщенного твердого раствора. При добавлении 0,5 % гафния мелкодисперсные частицы, имеющие сверхструктуру L_{12} , отсутствуют — для объяснения этого факта требуются дополнительные исследования поверхности ликвидуса системы $Al-Hf-Sc$ и изучение влияния гафния на коэффициент диффузии скандия.

Список литературы/References

1. Savchenkov S., Kosov Y., Bazhin V., Krylov K., Kawalla R. Microstructural master alloys features of aluminium-erbium system. *Crystals*. 2021; 11 (11): 1353. <https://doi.org/10.3390/cryst11111353>
2. Белов Н.А., Шуркин П.К., Короткова Н.О., Черкасов С.О. Влияние термообработки на структуру и механические свойства холоднокатанных листов сплавов системы $Al-Cu-Mn$ с разным соотношением меди и марганца. *Цветные металлы*. 2021; (9): 80–86.
Belov N.A., Shurkin P.K., Korotkova N.O., Cherkasov S.O. The effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of cold-rolled sheets made of $Al-Cu-Mn$ alloys with varying copper to manganese ratios. *Tsetnye Metally*. 2021; (9): 80–86. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.09.09>
3. Akopyan T.K., Belov N.A., Letyagin N.V., Milovich F.O., Lukuanchuk A.A., Fortuna A.S. Influence of indium trace addition on the microstructure and precipitation hardening response in $Al-Si-Cu$ casting aluminium alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2022; 831: 142329. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142329>
4. Bazhin V.Y., Alattar A.L., Danilov I.V. Development of technologies for the production of multicomponent ligatures $Al-Cu-B-C$ with high thermal characteristics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 537 (2): 149243.
5. Du H., Zhang S., Zhang B., Belov N., Liu Z. Ca-modified $Al-Mg-Sc$ alloy with high strength at elevated temperatures due to a hierarchical microstructure. *Journal of Materials Science*. 2021; 56 (28): 16145–16157.
6. Бронз А.В., Ефремов В.И., Плотников А.Д., Чернявский А.Г. Сплав 1570С — материал для герметичных конструкций перспективных многоразовых изделий РКК «Энергия». *Космическая техника и технологии*. 2014; (4): 62–67.
Bronz A.V., Efremov V.I., Plotnikov A.D., Chernyavskii A.G. Alloy 1570C is a material for hermetic structures of promising reusable products of RSC «Energya». *Kosmicheskaya tekhnika i tekhnologii*. 2014; (4): 62–67. (In Russ.).
7. Захаров В.В. Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003; (7): 7–15.
Zakharov V.V. The effect of scandium on the structure and properties of aluminum alloys. *Metallvedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2003; (7): 7–15. (In Russ.).
8. Clouet E., Ludovic L., Thierry E., Williams L., Deschamps A. Complex precipitation pathways in multicom-

- ponent alloys. *Nature Materials*. 2006; 5 (6): 482–488. <https://doi.org/10.1038/nmat1652>
9. Hallem H., Marthinsen K., Lefebvre W., Danoix F., Forbord B. The formation of $Al_3(Sc_xZr_yHf_{1-x-y})$ -dispersoids in aluminium alloys. *Materials Science and Engineering*. 2006; 421 (1–2): 154–160.
 10. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005.
 10. Li H-y, Li D-w, Zhu Z-x, Chen B-a, Xin C, Yang C-l, Zhang H-y, Kang W. Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by hafnium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2016; 26 (12): 3059–3069. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64438-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64438-2)
 12. Yashin V., Aryshenskii E., Hirsch J., Kononov S., Latushkin I. Study of recrystallization kinetics in AA5182 aluminium alloy after deformation of the as-cast structure. *Materials Research Express*. 2019; 6: 066552. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab085f>
 13. Давыдов В.Г., Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д. О легировании алюминиевых сплавов добавками скандия и циркония. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1996; (8): 25–30. Davydov V.G., Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 1996; (8): 25–30. (In Russ.). <https://doi.org/10.1007/bf01395323>
 14. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Добаткина Т.В., Леонтьев В.Г. Исследование богатой алюминием части диаграммы состояния Al–Hf. *Металлы*. 2009; (3): 93–98. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Dobatkina T.V., Leont'ev V.G. Al-rich portion of the Al–Hf phase diagram. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009; 3: 258–262. <https://doi.org/10.1134/S003602950903012>
 15. Røyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*. 2005; 50 (1): 19–44.
 16. Bo H., Liu L.B., Hu J.L., Jin Z.P. Experimental study and thermodynamic modeling of the Al–Sc–Zr system. *Computational Materials Science*. 2017; 133: 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.02.029>
 17. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979.
 18. Engler O., Kuhnke K., Hasenclever J. Development of intermetallic particles during solidification and homogenization of two AA 5xxx series Al–Mg alloys with different Mg contents. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017; 728: 669–681. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.060>
 19. Engler O., Simon M. Control of second-phase particles in the Al–Mg–Mn alloy AA 5083. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; 689: 998–1010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.070>
 20. Blake N., Hopkins M.A. Constitution and age hardening of Al–Sc alloys. *Journal of Materials Science*. 1985; 20: 2861–2867. <https://doi.org/10.1007/BF00553049>
 21. Norman A., Prangnell P., McEwen R. The solidification behavior of dilute aluminum–scandium alloys. *Acta Materialia*. 1998; 46: 5715–5732.
 22. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Boselli J., Dobatkina T.V. Investigation of the phase relations in the Al-rich alloys of the Al–Sc–Hf system in solid state. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2010; 31: 327–332. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9710-z>
 23. Harada Y., Dunand D.C. Creep properties of Al_3Sc and $Al_3(Sc, X)$ intermetallics. *Acta Materialia*. 2000; 48 (13): 3477–3487. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00142-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00142-7)
 24. Keith E., Knipling, David C., Dunand, David N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425 C. *Acta Materialia*. 2008; 56 (1): 114–127. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.004>
 25. Захаров В.В., Елагин В.И., Ростова Т.Д., Филатов Ю.А. Металловедческие принципы легирования алюминиевых сплавов скандием. *Технология легких сплавов*. 2010; (1): 67–73. Zakharov V.V., Elagin V.I., Rostova T.D., Filatov Yu.A. Metallurgical principles of alloying aluminum alloys with scandium. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2010; (1): 67–73. (In Russ.).
 26. Parker B.A., Zhou Z.F., Nolle P. The effect of small additions of scandium on the properties of aluminium alloys. *Journal of Materials Science*. 1995; 30 (2): 452–458. <https://doi.org/10.1007/BF00354411>

Информация об авторах

Игорь Александрович Зорин – студент, лаборант ОНИЛ-4 Самарского университета.
<https://orcid.org/0000-0001-9349-2494>
E-mail: zorin_20@mail.ru

Евгений Владимирович Арышенский – к.т.н., доцент кафедры «Технология металлов и авиаматериаловедение» (ТМиАМ), старший научный сотрудник ОНИЛ-4 Самарского университета.
<https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>
E-mail: ar-evgenii@yandex.ru

Александр Михайлович Дриц – к.т.н., ведущий научный сотрудник ОНИЛ-4 Самарского университета.
<https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>
E-mail: alexander.drits@arconic.com

Сергей Валерьевич Коновалов – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ТМиАМ, главный научный сотрудник ОНИЛ-4 Самарского университета.
<https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>
E-mail: konovserg@gmail.com

Виктор Сергеевич Комаров – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории ультрамелкозернистых металлических материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС».
<https://orcid.org/0000-0003-4710-3739>
E-mail: kom1107@yandex.ru

Information about the authors

Igor' A. Zorin – Student, Laboratory Worker of the ONIL-4 of Samara National Research University.
<https://orcid.org/0000-0001-9349-2494>
E-mail: zorin_20@mail.ru

Evgenii V. Aryshenskii – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof. of the Department “Materials Technology and Aviation Materials Science”, Senior Researcher of the ONIL-4 of Samara National Research University.
<https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>
E-mail: ar-evgenii@yandex.ru

Aleksandr M. Drits – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the ONIL-4 of Samara National Research University.
<https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>
E-mail: alexander.drits@arconic.com

Sergei V. Konovalev – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the ONIL-4, Head of the Department “Materials Technology and Aviation Materials Science” of Samara National Research University.
<https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>
E-mail: konovserg@gmail.com

Viktor S. Komarov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Ultrafine-Grained Metal Materials of National University of Science and Technology “MISIS”.
<https://orcid.org/0000-0003-4710-3739>
E-mail: kom1107@yandex.ru

Вклад авторов

И.А. Зорин – проведение экспериментов, подготовка текста статьи

Е.В. Арышенский – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

А.М. Дриц – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

С.В. Коновалов – проведение исследований с помощью сканирующего электронного микроскопа и обработка этих результатов.

В.С. Комаров – проведение исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа и обработка этих результатов.

Contribution of the authors

I.A. Zorin – conducting experiments, writing the manuscript.

E.V. Aryshenskii – formation of the main concept, goal and objectives of the study, preparation of the text, formulation of the conclusions.

A.M. Drits – scientific guidance, correction of the text, correction of conclusions.

S.V. Konovalev – conducting research using a scanning electron microscope and processing these results.

V.S. Komarov – conducting research using a transmission electron microscope and processing these results.

Статья поступила в редакцию 10.04.2022, доработана 02.11.2022, подписана в печать 08.11.2022

The article was submitted 10.04.2022, revised 02.11.2022, accepted for publication 08.11.2022

УДК 669.2292'5 + 669.735 : 539.216.2

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-66-74>

Научная статья

Research article



Сформированные наночастицами сплавы V–Cd: получение, фазовый состав и структура

В.Н. Володин, Ю.Ж. Тулеушев, А.К. Калиева, Е.А. Жаканбаев, А.К. Мамырбаев

Институт ядерной физики Министерства энергетики Респ. Казахстан

050032, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Ибрагимова, 1

✉ Валерий Николаевич Володин (volodinv_n@mail.ru)

Аннотация: Приведены результаты исследований распыления и осаждения ультрадисперсных частиц ванадия и кадмия на необогреваемые и перемещаемые относительно потоков плазмы подложки. Были получены покрытия в интервале концентраций кадмия от 9,6 до 88,6 ат.%. Критическим размером частиц ванадия, способных к образованию сплавов с кадмием, определена величина 0,6 нм. Концентрационной границей существования твердых растворов кадмия в ванадии является содержание кадмия ~37 ат.%, при большей его доли пленочное покрытие представлено смесью фаз кадмия и твердого раствора кадмия в ванадии. Зависимость параметра решетки α -ванадия от содержания кадмия в нем соответствует следующему выражению: a [нм] = $8 \cdot 10^{-4} C_{Cd} + 0,3707$, где C_{Cd} – концентрация кадмия, ат.%. На поверхности образца в области твердых растворов (31,6 ат.% Cd) обнаружено наличие нитевидных кристаллов кадмия, причиной появления которых является решеточное давление матричного металла. Отжиг богатых по содержанию кадмия пленок (69,5 ат.%) в вакууме сопровождается растрескиванием покрытия и образованием пор. Последнее может быть использовано как метод получения пористого ванадия.

Ключевые слова: ванадий, кадмий, наночастицы, сплав, твердый раствор, параметр решетки, покрытие, нитевидные кристаллы

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант BR10965191).

Для цитирования: Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Калиева А.К., Жаканбаев Е.А., Мамырбаев А.К. Сформированные наночастицами сплавы V–Cd: получение, фазовый состав и структура. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29 (1): 66–74. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-66-74>

V–Cd nanoparticle-formed alloys: fabrication, phase composition and structure

V.N. Volodin, Yu.Zh. Tuleushev, A.K. Kaliyeva, E.A. Zhakanbayev, A.K. Mamyrbayev

Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of Republic of Kazakhstan

1 Ibragimov str., Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan

✉ Valerii N. Volodin (volodinv_n@mail.ru)

Abstract: The results of the study of targeted sputtering and deposition of ultrafine vanadium and cadmium particles on substrates that are not heated and shifted with respect to the substrate plasma currents are revealed. As a result of the conducted studies, coatings were obtained in the range with a concentration of cadmium from 9.6 to 88.6 at.%. The critical size of vanadium particles capable of forming alloys with cadmium is 0.6 nm. The concentration limit for the presence of solid solutions of cadmium in vanadium is the cadmium content of ~37 at.%, at a higher cadmium content the film coating is represented by a mixture of cadmium phases and a solid solution of cadmium in vanadium. The dependence of the lattice parameter of α -vanadium on the content of cadmium in it corresponds to the expression: a [nm] = $8 \cdot 10^{-4} C_{Cd} + 0.3707$, where C_{Cd} is the concentration of cadmium, at.%. On the surface of the sample in the region of solid solutions (31.6 at.% Cd), the presence of threadlike crystals of cadmium was found, the reason for the appearance of which is the lattice pressure of

the matrix metal. Annealing of films rich in cadmium (69.5 at.%) in vacuum is accompanied by cracking of the coating and the formation of pores. The latter can be used as a method for obtaining porous vanadium.

Keywords: vanadium, cadmium, nanoparticles, alloy, solid solution, lattice parameter, coating, threadlike crystals

Funding: This work was supported financially by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant BR10965191).

For citation: Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Kaliyeva A.K., Zhakanbayev E.A., Mamyrbayev A.K. V–Cd nanoparticle-formed alloys: fabrication, phase composition and structure. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023; 29 (1): 66–74. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-66-74>

Введение

К настоящему времени существует проблема получения сплавов металлов, имеющих весьма большие различия в физических свойствах — таких, как температура плавления, давление пара, плотность, тип кристаллической решетки и т.п. В то же время при создании подобных сплавов предполагаются новые их свойства и технологии получения потенциальных материалов с необычными характеристиками. В нашем случае выбор сплава обусловлен тем что отгонка легколетучего кадмия из сплавов системы «ванадий—кадмий» позволит получить пористый ванадий, который сможет применяться в качестве катализатора, специального фильтра и в других областях техники.

Одним из способов нивелирования различий свойств металлов, в первую очередь температур плавления, при получении твердых растворов (сплавов) является использование размерного фактора. Значительное — от нескольких десятков до сотен градусов — понижение температуры плавления дисперсных частиц различных металлов с уменьшением размеров капель вызвало всплеск интереса исследователей к этой области материаловедения. К настоящему времени выполнено большое количество работ, посвященных влиянию размера частиц на температуру плавления [1–8], термодинамику малых образований [9–13] и структуру материала, получению сплавов при «комнатной температуре», синтезу интерметаллических соединений [14–16] и др. Подобные исследования повлекли введение в научный обиход понятия «термофлуктуационное плавление». Последнее подразумевает пребывание весьма малой частицы в квазижидком состоянии до некоторого критического размера, превышение которого обуславливает ее кристаллизацию.

Автор работы [13] при рассмотрении термодинамики малых систем отметил несколько ключевых моментов, в частности: для достаточно малых систем представления о фазовом состоянии и фа-

зовых переходах теряют смысл; для очень малых и изолированных систем становится невозможным разумное определение понятия температуры; температуры плавления и кипения жидких наноразмерных капель вещества всегда оказываются ниже соответствующих значений в объемной фазе того же материала и др.

Сведения о существовании сплавов ванадия и кадмия или интерметаллических соединений в литературе отсутствуют. Температуры плавления [17] ванадия — 1910 °С, кадмия — 321 °С; температуры кипения [18] (при которых давление пара равно атмосферному давлению) ванадия — 3392 °С, кадмия — 766 °С.

Инструментальное определение размера и температуры плавления малых частиц весьма сложно, однако образование сплава — твердого раствора двух металлов — является подтверждением пребывания ультрадисперсных частиц, способных к коалесценции, в квазижидком состоянии при низкой температуре. В этой связи нами выполнено исследование по получению двойных сплавов ванадия с кадмием осаждением распыленных металлов с целью определения критических размеров нанокластеров металлов, концентрационных границ существования твердых растворов Cd–V, изучения фазового состава и структуры в пленочных покрытиях.

Материалы и методика эксперимента

Одним из способов формирования потоков ультрадисперсных частиц нанометровых (< 100 нм) размеров является распыление металлов в плазме низкого давления. Исследования выполнены с использованием ионно-плазменной установки, на стенках вакуумной камеры которой оппозитно размещены планарные магнетроны постоянного тока с водоохлаждаемыми мишенями. Конструк-

ция установки и методика напыления образцов подробно изложены ранее [15].

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

В экспериментах применяли металлы с содержанием основного элемента, мас. %: ванадия — 99,6; кадмия — 99,99. Мишени выполнены из каждого из металлов в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 4 мм.

Приготовление образцов включало последовательные операции распыления мишеней из ванадия и кадмия и осаждения распыленных частиц на перемещающиеся относительно потоков плазмы необогреваемые подложки в виде островковых пленок — нанометровых субслоев — до предполагаемой суммарной толщины покрытия. Толщину субслоев рассчитывали делением суммарной толщины покрытия на количество проходов подложки относительно потоков металлосодержащей плазмы.

Использование толщины субслоя в качестве размерного фактора обусловлено тем, что изменение температуры плавления пленок с уменьшением их толщины аналогично таковому для малых частиц [13] вследствие того, что формирование их ведется по «островковому» принципу.

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

Границей существования сплавов считали концентрацию элементов, при которой наблюдалось возникновение других, кроме твердого раствора, фаз.

Для получения покрытий применялись подложки из поликора (α -Al₂O₃) и монокристаллического кремния. Рентгеноструктурные исследования системы «ванадий—кадмий» выполнены на дифрактометре «D8 Advance» (Bruker, Германия) с CuK α -излучением ($\lambda = 0,154051$ нм) и графитовыми монохроматорами. Значение параметра решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от данной фазы.

Высокотемпературные отжиги проведены в вакуумной высокотемпературной печи, изготовленной на базе установки УРВТ-2500.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения критических размеров субслоев ванадия и кадмия путем поочередного нанесения короткопериодных (с малым числом периодов решетки) слоев (КПС) и уменьшения толщины слоя каждого из металлов для системы с концентрацией ~ 25 ат. % Cd приведены в табл. 1.

В результате дифрактометрических исследований полученных образцов установлено (см. табл. 1), что при толщине КПС ванадия и кадмия 0,6 и 0,3 нм соответственно в покрытии данного состава получен твердый раствор кадмия в ванадии с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой и параметром решетки $a = 0,3931 \pm 0,0009$ нм. То есть критическим размером наночастиц ванадия, способных к коалесценции с кадмием, является величина 0,6 нм. Критический размер частиц кадмия ожидаемо может быть скорректирован в сторону больших значений, так как увеличение размеров его КПС при сохранении критических размеров частиц ванадия, при существующем способе изготовления покрытия данного состава, выводит систему вне пределов области существования твердых растворов вследствие получения сплавов с большей концентрацией легирующего элемента. Так, например, критический размер наночастиц кадмия при формировании нами сплавов с тугоплавкими металлами ниобием [15] и танталом [19] соответствует значениям 3,2 и 2,1 нм.

С целью определения концентрационных границ существования твердых растворов в системе V–Cd с учетом размерного фактора сформированы 11 образцов покрытий с концентрацией кадмия

Таблица 1. Толщина короткопериодных слоев металлов и параметры решетки обнаруженных фаз в пленках ванадия, содержащих ~25 ат.% Cd

Table 1. Thickness of short-period metal layers and lattice parameters of detected phases in vanadium films containing ~25 at.% Cd

Толщина слоев, нм		Параметры решеток фаз, нм		
V	Cd	V	Cd	
		<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
16,0	8,0	0,3491 ± 0,0018	0,2981 ± 0,0002	0,5620 ± 0,0003
12,1	6,0	0,3815 ± 0,0012	0,2980 ± 0,0003	0,5621 ± 0,0002
9,3	4,8	0,3868 ± 0,0008	0,2980 ± 0,0002	0,5622 ± 0,0003
6,2	3,0	0,3925 ± 0,0007	0,2982 ± 0,0002	0,5620 ± 0,0003
3,4	1,7	Аморфный		
0,6	0,3	Твердый раствор кадмия в ванадии, <i>a</i> = 0,3931 ± 0,0009 нм		

от 9,6 до 88,6 ат.%. Состав покрытий и обнаруженные в них фазы приведены в табл. 2.

На рис. 1 представлены некоторые дифрактограммы покрытий системы V–Cd с различной концентрацией кадмия.

В образце с содержанием кадмия 88,6 ат.% (спектр 1 на рис. 1) обнаружены фазы кадмия и аморфного ванадия. В интервале концентраций 42,0–80,2 ат.% Cd (спектр 2) фаза кадмия сосуществует с твердым раствором кадмия в ванадии с ОЦК-структурой. Кадмий как отдельная фаза не наблюдается в покрытиях с <31,6 ат.% Cd

(спектр 3). Причем в этом случае твердый раствор кадмия в ванадии имеет преимущественную ориентацию (111). При концентрациях <14,7 ат.% (спектр 4) покрытия представлены твердыми рас-

Таблица 2. Состав покрытий и обнаруженные в них фазы

Table 2. Coatings composition and phases detected

Состав покрытия, ат.%		Обнаруженные фазы
V	Cd	
11,4	88,6	Cd + V аморфный
19,8	80,2	Cd + твердый раствор кадмия в ванадии
30,5	69,5	Cd + твердый раствор кадмия в ванадии
35,0	65,0	Cd + твердый раствор кадмия в ванадии
43,3	56,7	Cd + твердый раствор кадмия в ванадии
47,7	52,3	Cd + твердый раствор кадмия в ванадии
57,0	43,0	Cd + твердый раствор кадмия в ванадии
68,4	31,6	Твердый раствор кадмия в ванадии (текстура (111))
73,5	26,5	Твердый раствор кадмия в ванадии
85,3	14,7	Твердый раствор кадмия в ванадии
90,4	9,6	Твердый раствор кадмия в ванадии

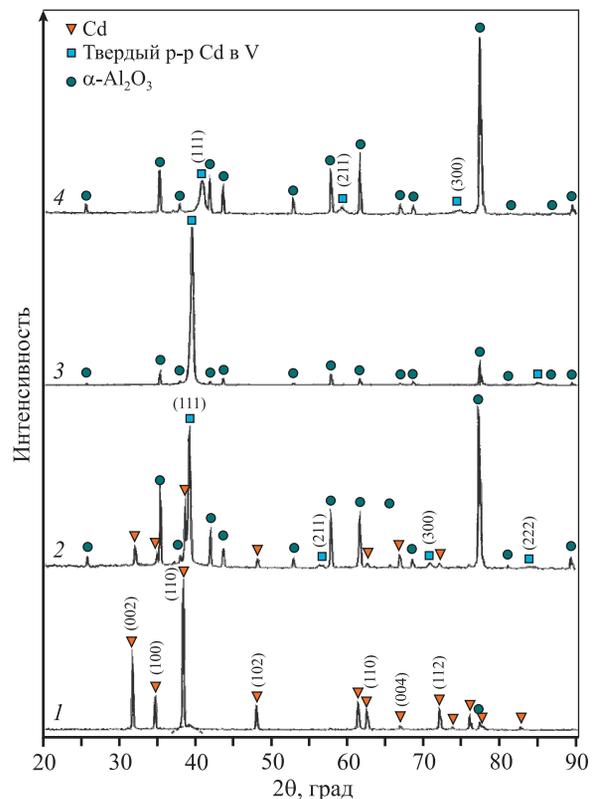


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий системы V–Cd с различным содержанием кадмия

Cd, ат.%. 1 – 88,6; 2 – 43,0; 3 – 31,6; 4 – 14,7

Fig. 1. V–Cd system coatings diffractograms with different cadmium contents

Cd, at.%. 1 – 88.6; 2 – 43.0; 3 – 31.6; 4 – 14.7

творами кадмия в ванадии с изменяющимся в сторону увеличения параметром решетки твердого раствора вследствие значительно большего радиуса атомов кадмия (0,1727 нм) по отношению к такому у ванадия (0,1489 нм) [20]. Изменение параметра решетки твердого раствора кадмия в ванадии, а также раствора, сосуществующего с кадмием, приведено на рис. 2.

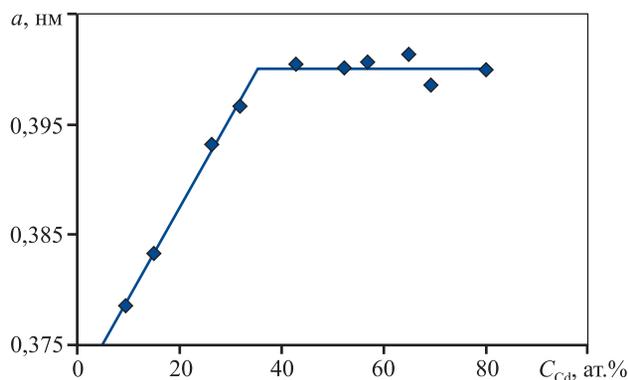


Рис. 2. Зависимость параметра решетки твердого раствора кадмия в ванадии от содержания кадмия в покрытии

Fig. 2. Cadmium–vanadium solid solution lattice parameter dependence on the cadmium content in the coating

Из данных рис. 2 видно, что до концентрации ~37 ат.% Cd параметр решетки α-ванадия изменяется линейно с повышением содержания кадмия в растворе; для больших, чем указанное, значений доли Cd насыщенный твердый раствор со средним параметром $a = 0,4001$ нм выделяется в отдельную фазу (сосуществующую с кадмием). То есть концентрационная граница существования твердых растворов кадмия в ванадии соответствует ~37 ат.% Cd. Зависимость параметра решетки α-ванадия до его насыщения от содержания кадмия в нем соответствует следующему уравнению: a [нм] = $8 \cdot 10^{-4} C_{Cd} + 0,3707$, где C_{Cd} — концентрация кадмия, ат.%.

РЭМ-исследованиями исходного образца с концентрацией кадмия 31,6 ат.% (рис. 3) обнаружено на поверхности покрытия, помимо образований 1–2 мкм, появление нитевидных кристаллов длиной до 30 мкм и толщиной до 2 мкм различной формы, а также кристаллов, напоминающих прорастающие растения.

Механизм формирования таких образований на поверхности образцов схож, по-видимому, с явлением образования аналогичных кристаллов олова в виде вискерсов и выступов на поверхности Lu_4Sn_5 при хранении на воздухе в течение нескольких дней, где

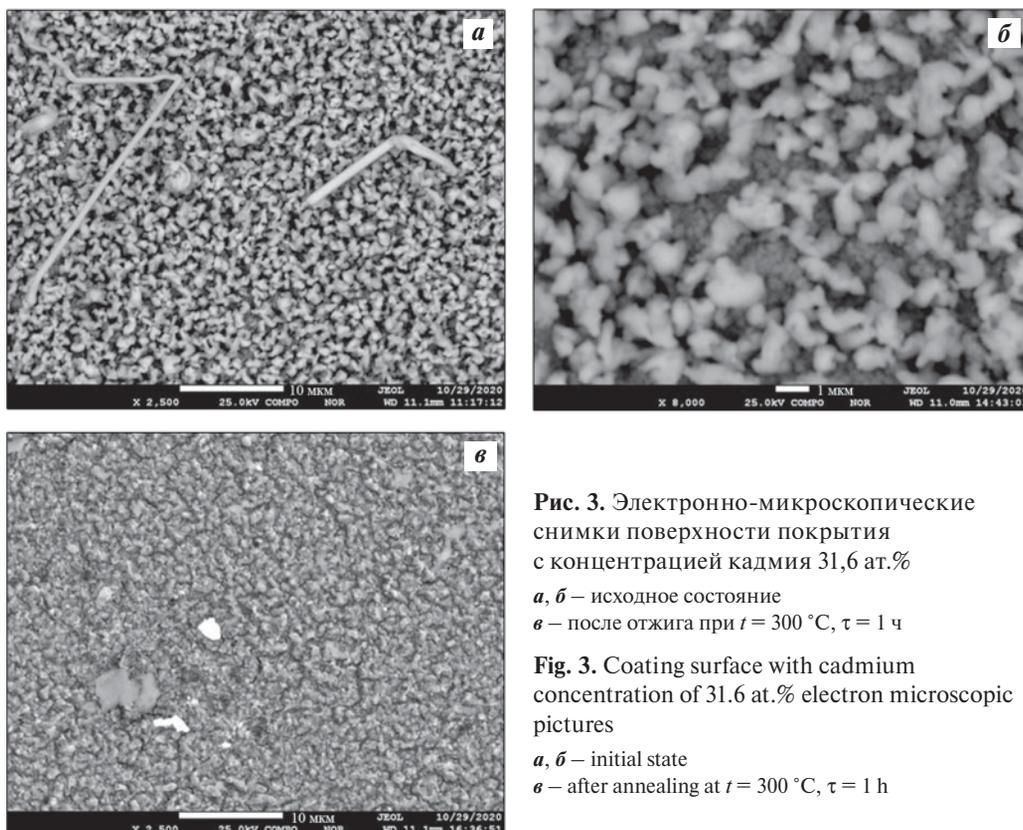


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности покрытия с концентрацией кадмия 31,6 ат.%

а, б – исходное состояние
в – после отжига при $t = 300$ °С, $\tau = 1$ ч

Fig. 3. Coating surface with cadmium concentration of 31.6 at.% electron microscopic pictures

а, б – initial state
в – after annealing at $t = 300$ °С, $\tau = 1$ h

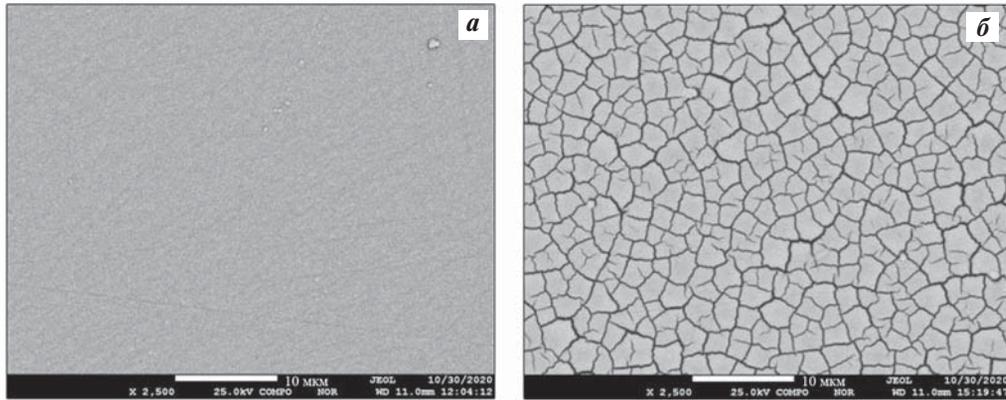


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности покрытия с концентрацией кадмия 69,5 ат.%. *a* – исходное состояние; *б* – после отжига при $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$

Fig. 4. Coating surface with 69.5 at.% cadmium concentration electron-microscopic pictures

a – initial state; *б* – after annealing at $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ h}$

иницирующей силой роста нитевидных кристаллов являются сжимающие напряжения матричного соединения [21]. Поверхность отожженного при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме образца, потерявшего значительную часть (по предварительным данным, 30–40 мас.% [22]) кадмия испарением, представлена оплавленными зернами неправильной формы, различающимися по размеру.

Аналогичное исследование образца с содержанием кадмия 69,5 ат.%, характеризующегося сосуществующими фазами кадмия и твердого раствора кадмия в ванадии, показало другую топографию поверхности (рис. 4). Исходный образец не имеет выраженных зерновых образований. После отжига поверхность представлена образованиями в виде «такыра» с пористой,

вследствие испарения кадмия, структурой внутри пленки.

При дифрактометрическом исследовании отожженного при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч образца покрытия с содержанием кадмия 9,6 ат.% (рис. 5) наблюдаются рефлексы фазы, которую можно отнести к кубической сингонии. При этом рефлекс (111) этой фазы точно совпадает с рефлексом (104) ($d_{hkl} = 0,2552\text{ нм}$), а рефлекс (220) — с рефлексом (211) ($d_{hkl} = 0,1546\text{ нм}$) поликора. Предполагаемый параметр решетки этой кубической фазы $a = 0,4393 \pm 0,0008\text{ нм}$ дает основание предполагать, что соединение является сложным оксидом кадмия–ванадия с формулой $V_xHf_{1-x}O$, так как известен оксид кадмия CdO (карточка ICPSDS № 1011051) с параметром решетки $a = 0,4730\text{ нм}$ [23]. Ниже приведены измеренные значения d_{hkl} предполагаемой фазы и соответствующие индексы Миллера:

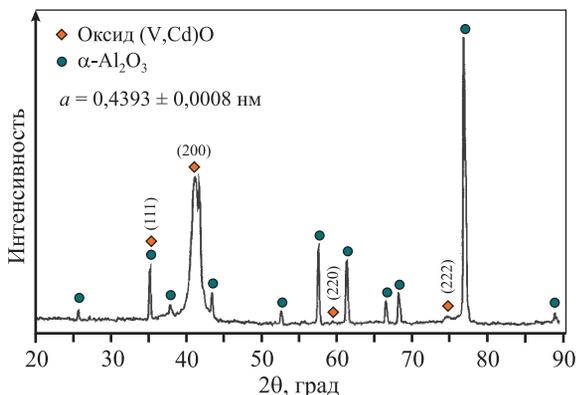


Рис. 5. Дифрактограмма образца покрытия с содержанием 9,6 ат. % Cd после отжига ($t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$)

Fig. 5. Coating sample containing 9.6 Cd at.% diffractogram after annealing ($t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ h}$)

d_{hkl} , нм.....	0,2552	0,2195	0,1546	0,1269
hkl	(111)	(200)	(220)	(222)

Образование оксида после извлечения образца из вакуумного объема свидетельствует, по нашему мнению, о наличии развитой структуры в глубине пленки. Суждение о наличии сквозных пор в этом случае не представляется возможным, однако вероятность их присутствия весьма высока. Это требует, наряду с изучением степени испарения кадмия из пленок подобного состава и из твердого раствора кадмия в ванадии, дополнительных исследований.

Вместе с тем, получение покрытий с высоким содержанием и последующим испарением кадмия

из его смесей с твердым раствором кадмия в ванадии может быть использовано для получения материала с весьма развитой поверхностью.

Заключение

В результате выполненного исследования подтверждена возможность пребывания ультрадисперсных, способных к образованию сплавов и соединений частиц ванадия и кадмия в квазижидком состоянии. Формирование покрытий ультрадисперсными частицами металлов позволяет получить сплавы (твердые растворы) при температуре менее 100 °С. Критическим размером частиц ванадия, способных к коалесценции с кадмием, определена величина 0,6 нм. Для кадмия получено заниженное значение критического размера образований по сравнению с подтвержденными данными ранних исследований — 0,3 нм.

Концентрационной границей существования твердых растворов кадмия в ванадии является содержание ~37 ат.% Cd, при этом параметр объемно-центрированной кубической решетки α -ванадия линейно увеличивается из-за большего атомного радиуса кадмия по отношению к ванадию. При большем (до 80,2 ат.%) содержании кадмия пленочное покрытие представлено смесью фаз кадмия и твердого раствора кадмия в ванадии.

Электронно-микроскопическими исследованиями на поверхности образца в области существования твердых растворов (31,6 ат.% Cd) обнаружено наличие нитевидных кристаллов и образований кадмия, причиной появления которых, по нашему мнению и на основании результатов опубликованных исследований других авторов, стало решеточное давление матричного металла.

Отжиг образцов в вакууме сопровождается диффузией кадмия к поверхности раздела фаз и испарением его, что снижает его концентрацию в покрытии. При отжиге богатых по содержанию кадмия пленок в области существования фаз кадмия и твердого раствора (69,5 ат.% Cd) наблюдается растрескивание покрытия и образование пор — это, после дополнительных исследований, может быть использовано как метод получения пористого ванадия.

Список литературы/References

1. Peppiatt S.J. The melting of particles. II. Bismuth. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. 1975; A345 (1642): 401–412. <https://doi.org/10.1098/rspa.1975.0145>
2. Berty J., David M.J., Lafourcade L. Etude de la surfusion de films mines de bismuth par diffracyon des electrons. *Thin Solid Films*. 1977; 46 (2): 177–185. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90060-8)
3. Жданов Г.С. Температурный гистерезис фазового перехода и механизм кристаллизации тонких металлических пленок. *Физика твердого тела*. 1977; 19 (1): 299–301. Zhdanov G.S. Temperature hysteresis of the phase transition and the crystallization mechanism of thin metal films. *Fizika tverdogo tela*. 1977; 19 (1): 299–301. (In Russ.)
4. Buffat Ph., Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*. 1976; 13 (6): 2287–2298. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287>
5. Perepezko J.H., Rasmussen D.H. Solidification of highly supercooled liquid metal and alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993; 156–158: 463–472. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90002-F](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90002-F)
6. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*. 2006; 35: 583–592
7. Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Size dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010; 20 (2): 248–253. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60130-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60130-8)
8. Jiang H., Moon K., Dong H. Size dependent melting properties of tin nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. 2006; 429 (4): 492–496. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.027>
9. Stowell M.J. The solid-liquid interfacial free energy of lead from supercooling data. *Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical, Experimental and Applied Physics*. 1970; 22 (176): 1–6. <https://doi.org/10.1080/14786437008228146>
10. Qingshan F., Yongqiang X., Zixiang C. Size — and shape — dependent surface thermodynamic properties of nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018; 116: 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.01.018>
11. Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F. Size dependent melting behaviors of nanocrystalline in particles embedded in amorphous matrix. *Journal of Applied Physics*. 2012; 111 (4): 043515 (1–4). <https://doi.org/10.1063/1.3686624>
12. Luo W., Su K., Li K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials. *Solid State Communications*. 2011; 151 (3): 229–233. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.025>
13. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010.

14. Tuleushev Yu.Zh., Volodin V.N., Zhakanbaev E.A. New Ta₃Be phase in the film coatings of tantalum-beryllium alloys. *Physics of Metals and Metallography*. 2019. 120 (4): 361–365.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X19040148>
15. Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Trebukhov S.A., Nitsenko A.V., Burabaeva N.V. Fabrication of binary niobium alloys with low-melting metals by the deposition of nanoparticles. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2019; 60 (6): 639–645.
<https://doi.org/10.3103/S106782121906021X>
16. Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Zhakanbaev E.A., Trebukhov S.A., Burabaeva N.V., Nitsenko A.V. Synthesis of intermetallic phases in the Nb–Cd and Mo–Cd systems by ion-plasma sputtering and atomic layer deposition of metals in vacuum. *Inorganic Materials*. 2020; 56 (1): 28–34.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520010185>
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 3. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001.
18. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010.
19. Володин В.Н., Ниценко А.В., Требухов С.А., Бурабаева Н.М., Тулеушев Ю.Ж. Получение двойных сплавов кадмия с тугоплавкими металлами осаждением наночастиц. В сборнике докладов XI международно-го конгресса «Цветные металлы и минералы — 2019» (Красноярск, 16–20 сент. 2019 г.). Красноярск: Научно-инновационный центр, 2019. С. 1019–1028.
20. Физическое металловедение. Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М.: Metallurgia, 1987.
21. Chuang T.H., Lin H.J., Chi C.C. Rapid growth of tin whiskers on the surface of Sn–6.6Lu alloy. *Science: Materials*. 2007; 56 (1): 45–48.
22. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Кенжалиев Б.К., Требухов С.А. Термическая деградация твердых сплавов системы ниобий–кадмий при низком давлении. *Комплексное использование минерального сырья*. 2020; (1 (312)): 41–47.
Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh., Kenzhaliev B.K., Trebukhov S.A. Thermal degradation of hard alloys of niobium-cadmium system at low pressure. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2020; (1 (312)): 41–47. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31643/2020/6445/05>

Информация об авторах

Валерий Николаевич Володин – д.ф.-м.н., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории ионно-плазменных технологий Института ядерной физики (ИЯФ) Министерства энергетики Респ. Казахстан.

<https://orcid.org/4701-1670-0043>

E-mail: volodinv_n@mail.ru

Юрий Жианшахович Тулеушев – к.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории ионно-плазменных технологий ИЯФ.

<https://orcid.org/5308-0348-2509>

E-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Асель Кыдырханкызы Калиева – младший научный сотрудник лаборатории ионно-плазменных технологий ИЯФ.

<https://orcid.org/7710-2140-1000>

E-mail: inbox2110@mail.ru; lab_ipt@mail.ru

Елдар Асхатович Жаканбаев – к.ф.-м.н., заведующий лабораторией ионно-плазменных технологий ИЯФ.

<https://orcid.org/8009-0450-2235>

E-mail: lab_ipt@mail.ru

Арсен Кайратулы Мамырбаев – инженер лаборатории ионно-плазменных технологий ИЯФ.

<https://orcid.org/9702-2227-4561>

E-mail: arsen.mamyrbaev@gmail.com

Information about the authors

Valerii N. Volodin – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Dr. Sci. (Eng.), Prof., Principal Scientist of the Laboratory “Ion-Plasma Technologies”, Institute of Nuclear Physics.

<https://orcid.org/4701-1670-0043>

E-mail: volodinv_n@mail.ru

Yurii Zh. Tuleushev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Leading Scientist of the Laboratory “Ion-Plasma Technologies”, Institute of Nuclear Physics.

<https://orcid.org/5308-0348-2509>

E-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Asel' K. Kaliyeva – Junior Research Scientist of the Laboratory “Ion-Plasma Technologies”, Institute of Nuclear Physics.

<https://orcid.org/7710-2140-1000>

E-mail: inbox2110@mail.ru; lab_ipt@mail.ru

Eldar A. Zhakanbayev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory “Ion-Plasma Technologies”, Institute of Nuclear Physics.

<https://orcid.org/8009-0450-2235>

E-mail: lab_ipt@mail.ru

Arsen K. Mamyrbayev – Engineer of the Laboratory “Ion-Plasma Technologies”, Institute of Nuclear Physics.

<https://orcid.org/9702-2227-4561>

E-mail: lab_ipt@mail.ru

Вклад авторов

В.Н. Володин – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, написание текста статьи, формулировка выводов.

Ю.Ж. Тулеушев – проведение расчетов, испытаний образцов, подготовка текста статьи.

А.К. Калиева – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

Е.А. Жаканбаев – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

А.К. Мамырбаев – проведение расчетов, анализ результатов исследований.

Contribution of the authors

V.N. Volodin – formation of the main concept, goal and objectives of the study, writing the text of the article, formulation of the conclusions.

Yu.Zh. Tuleushev – conducting the calculations, testing the samples, preparing the text of the article.

A.K. Kaliyeva – realization of experiment, processing of the research results.

E.A. Zhakanbayev – scientific guidance, correction of the text and conclusions.

A.K. Mamyrbayev – conducting the calculations, analysis of the research results.

Статья поступила в редакцию 14.04.2022, доработана 23.05.2022, подписана в печать 26.05.2022

The article was submitted 14.04.2022, revised 25.05.2022, accepted for publication 26.05.2022

УДК 544.034

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-75-83>

Научная статья

Research article



Взаимная диффузия в системах на основе тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой: титан–тантал и титан – многокомпонентный (высокоэнтропийный) сплав

М.И. Разумовский, А.О. Родин, Б.С. Бокштейн**Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»**

119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 4

✉ Михаил Игоревич Разумовский (razmikhail@gmail.com)

Аннотация: Изучены особенности взаимной диффузии в многокомпонентных (высокоэнтропийных) сплавах на основе тугоплавких металлов. В качестве объектов диффузионного исследования были выбраны следующие пары: титан – эквиатомный сплав (Hf–Nb–Ta–Ti–Zr–Mo) и, для сравнения, титан–тантал. Рассмотрены вопросы приготовления образцов, исследования микроструктуры, методика подготовки образцов для изучения диффузии и экспериментальные результаты. Диффузионный отжиг был проведен в течение 12 ч в вакууме с остаточным давлением аргона $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 1200 °С. Особое внимание уделено методике соединения диффузионных пар (титана с танталом, титана со сплавом) путем термоциклирования вблизи температуры полиморфного превращения в титане (882 °С) в пределах ± 50 °С. Показано поведение наиболее характерных элементов (Ta, Zr, Ti) в области сварного шва после соединения диффузионной пары титана и сплава. Впервые получены данные о зависимости интенсивности соответствующей линии спектра для титана и элементов многокомпонентного сплава от глубины проникновения. Изменение интенсивности сигнала для элементов систем наблюдается на глубине 150–200 мкм, а резкое падение интенсивности сигнала происходит на глубинах порядка 50 мкм. Рассчитано усредненное по всем элементам системы легирования сплава (за исключением титана) эффективное значение коэффициента диффузии элементов в титан при температуре 1200 °С. Проведено сравнение полученного значения со справочными данными: коэффициентом самодиффузии в β -титане, коэффициентами диффузии в парах титана с легирующими элементами сплава.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы на основе многих тугоплавких металлов, параметры взаимной диффузии

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20–03–00387).

Благодарности: Коллектив авторов выражает благодарность В.К. Портному и Е.А. Колесникову за помощь в проведении экспериментов.

Для цитирования: Разумовский М.И., Родин А.О., Бокштейн Б.С. Взаимная диффузия в системах на основе тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой: титан–тантал и титан – многокомпонентный (высокоэнтропийный) сплав. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29 (1): 75–83. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-75-83>

Interdiffusion in refractory metal systems with a BCC lattice: titanium–tantalum and titanium–multicomponent (high-entropy) alloy

M.I. Razumovsky, A.O. Rodin, B.S. Bokstein**National University of Science and Technology “MISIS”**

4 Leninkii pr., Moscow, 119049, Russia

✉ Mikhail I. Razumovsky (razmikhail@gmail.com)

Abstract: In this work, the interdiffusion features in multicomponent (high-entropy) alloys of refractory metals were studied. The following pairs were chosen as the diffusion study objects: titanium–equiatomic alloy (Hf–Nb–Ta–Ti–Zr–Mo) and titanium–tantalum for the sake of

comparison. The article covers the issues of sample preparation, microstructure study, sample preparation methodology for diffusion research, and experimental results. Diffusion annealing was carried out for 12 h in a vacuum at a residual argon pressure of $6.65 \cdot 10^{-3}$ Pa and a temperature of 1200 °C. Particular attention was paid to the method of combining diffusion pairs (titanium with tantalum, titanium with alloy) by thermal cycling near the polymorphic transformation temperature in titanium (882 °C) within ± 50 °C. The behaviour of the most characteristic elements (Ta, Zr, Ti) in the weld area after the titanium and alloy diffusion pair joining was demonstrated. This is the first time that data on the dependence of the intensity of the corresponding spectral line for titanium and elements of a multicomponent alloy on the penetration depth were obtained. A change in the signal intensity for system elements was observed at a depth of 150–200 μm , whereas a sharp drop in the signal intensity was seen to occur at depths of about 50 μm . The effective value of the coefficient of diffusion of elements into titanium averaged over all elements of the alloying system (except for titanium) at a temperature of 1200 °C was calculated. The obtained value was compared to reference data: the self-diffusion coefficient in β -titanium and diffusion coefficients in titanium pairs with alloy doping elements.

Keywords: high-entropy alloys based on multiple refractory metals, interdiffusion parameters

Funding: This study was carried out with the financial support of a grant from the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 20–03–00387).

Acknowledgments: The authors acknowledge V.K. Portnoi and E.A. Kolesnikov for their help with the experiments.

For citation: Razumovsky M.I., Rodin A.O., Bokstein B.S. Interdiffusion in refractory metal systems with a BCC lattice: titanium–tantalum and titanium–multicomponent (high-entropy) alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023; 29 (1): 75–83. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-75-83>

Введение

Для повышения рабочих температур газотурбинных двигателей до 1400 °C необходимы сплавы с температурой плавления более 2000 °C. Среди основных претендентов на эту роль — сплавы на основе тугоплавких металлов. Кроме высокой температуры плавления такие сплавы содержат, как правило, более 5 элементов с концентрацией каждого от 5 до 35 % и, следовательно, характеризуются большой конфигурационной энтропией. По этой причине они и были названы высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) (или HEA — High Entropy Alloys) [1, 2].

Поскольку повышение энтропии связано с увеличением беспорядка в системе, было высказано предположение о возможном замедлении диффузии (sluggish effect) [3, 4]. Данных о зависимости коэффициентов взаимной диффузии от состава сплава в бинарных системах тугоплавких металлов, тем более многокомпонентных, очень мало. В настоящей работе были отобраны и проанализированы статьи, опубликованные в журналах с высоким импакт-фактором (*Acta Materialia*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Intermetallics* etc.) за 2018–2020 гг. Статьи выбирались по двум критериям: 1) предметом исследования должны были быть многокомпонентные ВЭС; 2) полученные результаты касались диффузионной подвижности компонентов.

Из 47 отобранных статей первому критерию удовлетворяли только 10 работ [5–14], а изучению проблем диффузии в ВЭС тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой — лишь 3 [6, 9, 11]. Исследований диффузии в многокомпонентных ВЭС с ГЦК-решеткой значительно больше, чем с ОЦК. По мнению авторов [7], «такие исследования находятся в начале длинного пути».

Общие выводы можно сформулировать следующим образом: замедление диффузии в высокоэнтропийных сплавах (sluggish effect) не носит общего характера для всех ВЭС и зависит от их состава; результаты, полученные методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), наиболее информативны; эффект замедления сильнее выражен для ОЦК-структур, чем для ГЦК, хотя работ с со структурами ГЦК гораздо больше; некоторые авторы предполагают возможность реализации в ВЭС со структурой ОЦК диссоциативного, или междоузельного, механизма, являющегося следствием разупорядоченности структуры и приводящего к ускорению, а не замедлению диффузии.

В этой связи основная задача настоящего исследования — сравнительный анализ диффузионных процессов в диффузионных парах, в одной из которых присутствует сплав, а в другой — однокомпонентные вещества. Выбор состава сплава основан на анализе, сделанном в нашем обзоре [15], — это многокомпонентный эквивалентный сплав HfNbTaTiZrMo

Приготовление образцов

Для приготовления исходных смесей использовали порошки компонентов (Hf, Nb, Ta, Ti, Zr и Mo) класса «особой чистоты» (99,96 %) с размерами частиц 40–80 мкм. Помол порошковой смеси¹ проводили в планетарной мельнице P-7 (Fritsch,

¹ Образцы многокомпонентного сплава на основе тугоплавких металлов были получены на оборудовании МГУ им. М.В. Ломоносова.

Германия) в атмосфере аргона при соотношении масс порошка и шаров 1 : 8.

Горячее изостатическое прессование (ГИП) осуществляли в лабораторном газостате при температуре 1200 °С с выдержкой не менее 2 ч, а компактирование порошков — внутри предварительно вакуумированных стальных капсул в процессе ГИП.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) компактированных образцов выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой INCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания).

Основной фазой, которая образуется в процессе помола порошковой смеси, является ОЦК твердый раствор с периодом решетки $a \sim 0,34$ нм [16].

Микроструктура многокомпонентных сплавов

В рамках представленной работы были изготовлены шлифы чистых титана, тантала и сплава на основе многих тугоплавких металлов. Для выявления зеренной структуры была использована смесь плавиковой и азотной кислот.

Исследование структуры проводили на оптическом микроскопе модели «Axio Vert.A1» (Carl Zeiss, Германия) и электронном микроскопе (SEM) JSM-6480LV (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY Dry Cool (Oxford Instruments, Великобритания), а также на микроскопе FEGFEI Nava Nano SEM

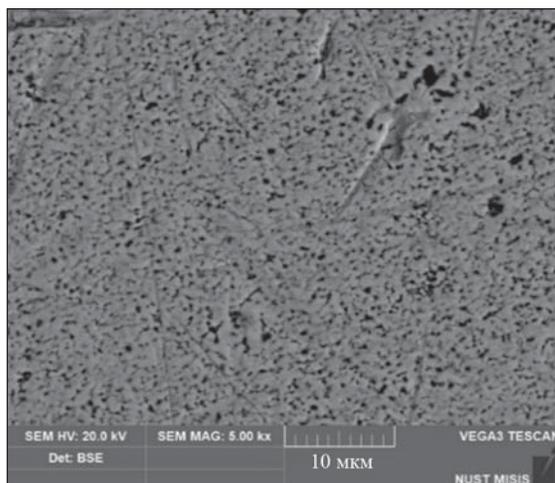


Рис. 1. Электронное изображение (SEM) структуры образца сплава

Fig. 1. SEM image of the alloy sample structure

(Field Electron and Ion Company, FEI, США) с приставкой «Bruker» (Германия).

На рис. 1 приведена фотография однородной структуры одного из образцов сплава.

Методика приготовления образцов для диффузионного исследования

Для диффузионного контакта образцов был использован метод диффузионной сварки. Для обеспечения необходимого для сварки давления ~ 2 МПа применяли струбцину из нержавеющей стали, которую помещали в кварцевый реактор в вертикальной трубчатой печи. Во избежание окисления была обеспечена продувка аргоном внутри реактора.

Режим приготовления диффузионных пар заключался в термоциклировании вблизи температуры полиморфного превращения титана в пределах ± 50 °С. Один цикл представлял собой нагрев образцов на температуру 930 °С и охлаждение до температуры 830 °С при многократном циклировании или до комнатной температуры при однократном циклировании. Охлаждение осуществляли извлечением кварцевого реактора с образцами из печи с последующей выдержкой при комнатной температуре. Для определения изменения температуры образцов в реакторе использовали термопару ТВР А1.

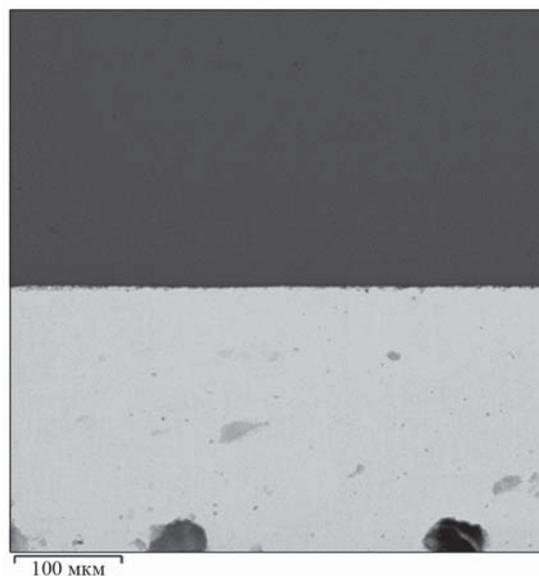


Рис. 2. Электронное изображение (SEM) сварного шва между пластинами титана и тантала

Fig. 2. SEM image of a welded joint between titanium and tantalum plates

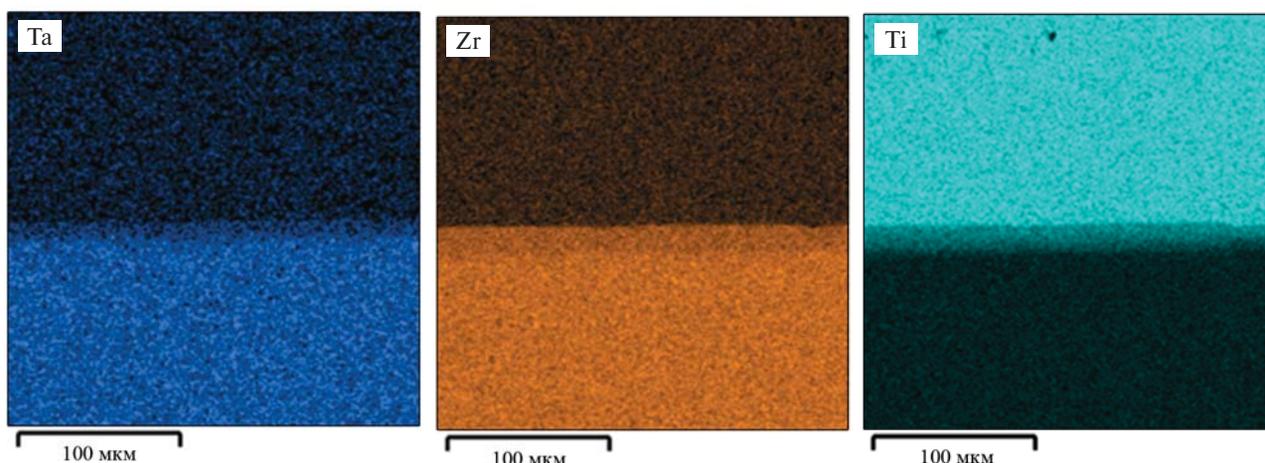


Рис. 3. Изображение SEM-EDS распределения элементов в области сварного шва титана и сплава

Fig. 3. SEM-EDS image showing element distribution in the welded titanium–alloy joint area

После сварки образцы специально обрабатывали для контроля сварного соединения. Для этого части сваренных образцов были удалены с помощью механической обработки шлифовальными кругами, после чего области сварного соединения полировали, а затем исследовали с помощью РСМА. На рис. 2, 3 показаны электронное изображение сварного шва и распределение элементов в области сварного шва.

Переходная зона, сформированная в результате изготовления диффузионной пары, не превышает нескольких микрометров и, по-видимому, является следствием фазовой перекристаллизации. Сварные швы получились сплошными, с отсутствием пор и раковин.

Экспериментальные результаты и оценочные расчеты коэффициентов диффузии

Диффузионный отжиг проводили в течение 12 ч в вакууме с остаточным давлением аргона $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 1200 °С. После отжига образцы разрезали вдоль направления диффузионного проникновения и полученную поверхность шлифовали и полировали. Типичный вид полированной поверхности приведен на рис. 4. Нижняя, более темная, часть соответствует титану, а более светлая — сплаву. Точками показаны области анализа химического состава методом энергодисперсионного анализа. Расстояние между точками составляет около 35 мкм. Типичный спектр приведен на рис. 5.

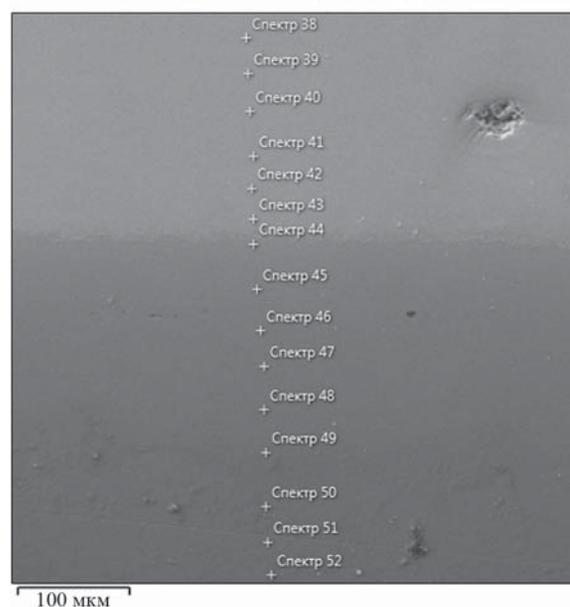


Рис. 4. РСМА зоны взаимной диффузии в паре сплав–титан

Fig. 4. EDX of an interdiffusion zone of a titanium–alloy pair (white crosses accordance each spectrum numbers from 38 to 52)

Видно, что взаимная диффузия связана в основном с проникновением компонентов сплава в титан как в более легкоплавкую часть системы (рис. 6), а изменение интенсивности сигнала наблюдается на расстоянии 150–250 мкм для всех элементов. Резкое же падение интенсивности происходит на глубинах порядка 50 мкм.

Данные о пересчитанных концентрациях компонентов приведены в таблице.

На рис. 7 представлены данные по зависимости интенсивности соответствующей линии спектра для титана и других компонентов сплава.

На рис. 8 показано распределение концентрации всех элементов, кроме Ti, системы легирования ВЭС в зоне взаимной диффузии. Для сравне-

ния приведена линия, соответствующая описанию с помощью erfс-образного решения [17, 18]:

$$C(x, t) = C_{\phi} + \frac{C_0 - C_{\phi}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\},$$

где C_{ϕ} — принятая за фон минимальная концентрация элемента; C_0 — концентрация элемента в эк-

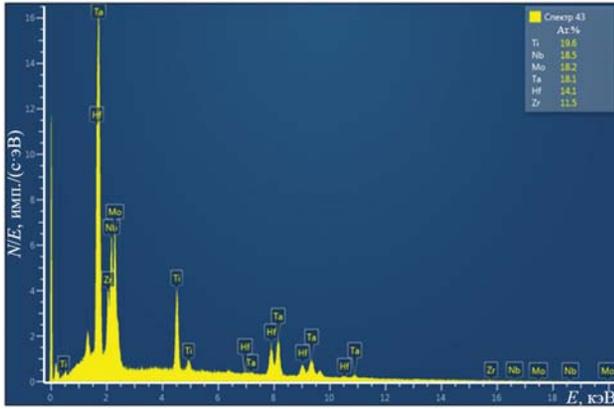


Рис. 5. Типичный спектр РСМА в зоне взаимной диффузии пары титан–сплав вблизи поверхности раздела

Fig. 5. Typical EDX spectrum in the interdiffusion zone of a titanium–alloy pair near the interface

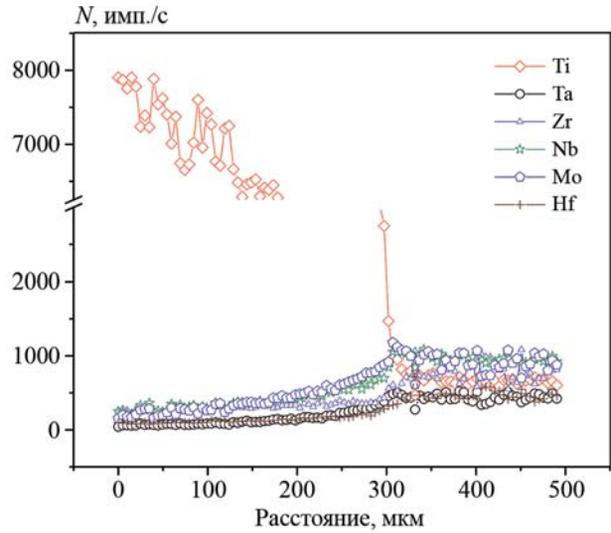


Рис. 6. Изменение интенсивности линий спектра в зоне взаимной диффузии в паре титан–сплав

Fig. 6. Change in intensity of spectral lines in the interdiffusion zone of the titan–alloy pair

Концентрации элементов в зоне взаимной диффузии, ат.%

Element concentration in the interdiffusion zone, at.%

Номер спектра	Координата, мкм	Ti	Zr	Hf	Mo	Ta	Nb
38	0	15,6	20,6	18,3	14,7	14,7	14,7
39	35	16,6	17,9	16,6	15,6	16,7	16,6
40	70	17,6	9,3	13,5	19,7	19,6	19,4
41	105	17,0	13,4	15,5	18,4	18,4	17,3
42	140	17,8	14,3	15,9	17,3	16,7	18,0
43	175	19,6	11,5	14,1	18,2	18,1	18,5
44	210	60,4	3,6	5,7	9,8	10,0	8,4
45	245	75,6	2,9	3,9	5,2	5,1	4,6
46	280	80,0	2,7	2,7	3,5	3,5	3,3
47	315	83,3	2,5	2,4	2,8	2,7	3,0
48	350	85,5	2,1	2,0	2,1	2,0	2,3
49	385	87,5	2,1	1,9	1,6	1,4	1,7
50	420	87,3	2,2	1,5	1,6	1,1	1,7

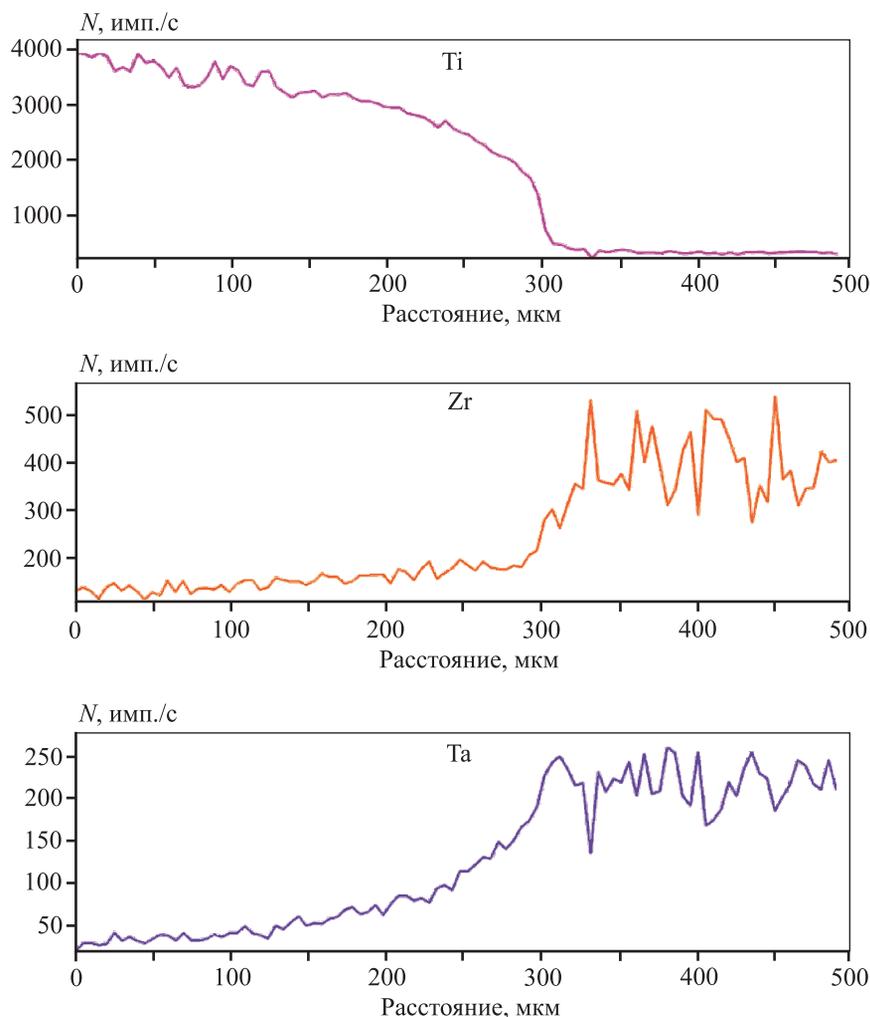


Рис. 7. Профили интенсивности некоторых компонентов сплава в зоне взаимной диффузии

Fig. 7. Intensity profiles of some alloy components in the interdiffusion zone

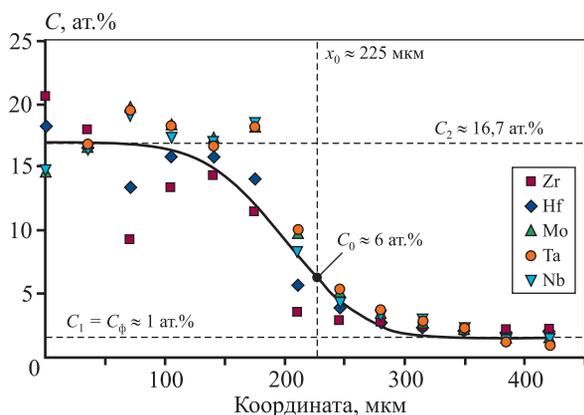


Рис. 8. Распределение элементов в диффузионной зоне пары сплав–титан

Fig. 8. Element distribution in the alloy–titanium diffusion zone

виатомном сплаве; D — коэффициент диффузии; t — время; x_0 — координата, соответствующая поверхности раздела.

На рис. 8 слева от плоскости x_0 находится область сплава, а справа — область титана.

Поведение элементов является схожим и может быть хорошо описано предложенным решением. Экспериментальные точки для пары титан–ВЭС соответствуют коэффициенту диффузии $D = 3,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$.

Аналогичные исследования проведены для пары титан–тантал. На рис. 9 представлены микрофотография и концентрационный профиль для этой пары.

Приведенные результаты показывают существенное различие диффузионных процессов в парах тантал–титан и сплав–титан. Полученным

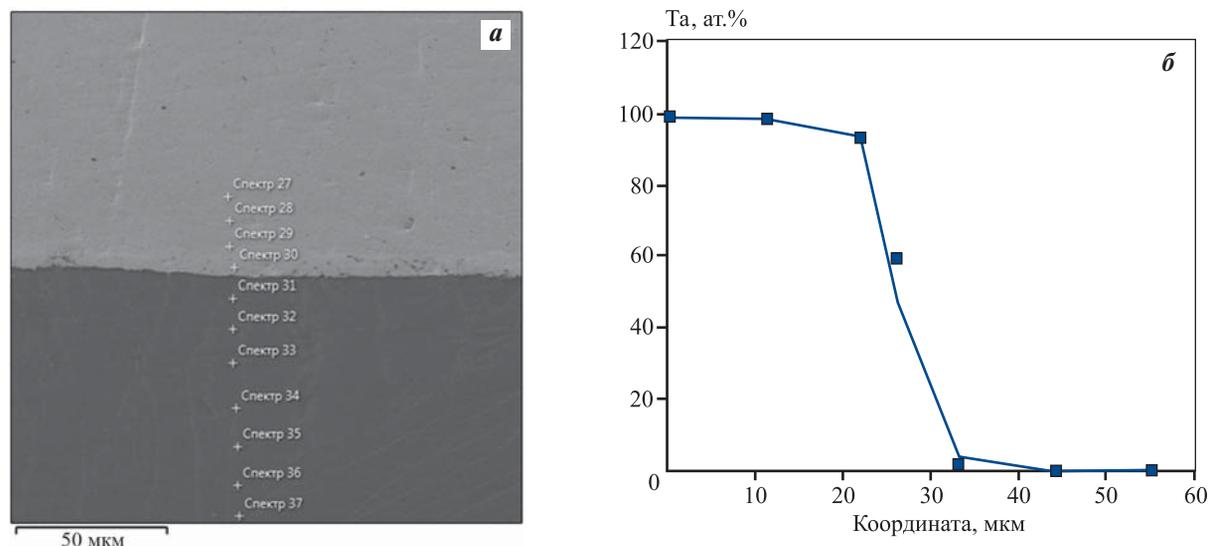


Рис. 9. Микрофотография поверхности среза (а) и распределение концентрации Ta в диффузионной паре Ti–Ta (б)

Fig. 9. Micrograph of the cut surface (a) and distribution of the Ta concentration in the Ti–Ta diffusion pair (b)

данным для пары титан—тантал соответствует коэффициент диффузии $D = 5,0 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, который примерно на 2 порядка ниже, чем для пары титан—ВЭС.

Заключение

Разработана и опробована методика исследования взаимной диффузии в парах, состоящих из однокомпонентных (титан—тантал), а также одного и многих (титан — высокоэнтропийный сплав) тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой.

Диффузионный отжиг проводили в течение 12 ч в вакууме с остаточным давлением аргона $6,65 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Химический состав в зоне взаимной диффузии определяли с помощью энергодисперсионного анализа. Полученные данные о зависимости интенсивности соответствующей линии спектра для титана и разных элементов многокомпонентных сплавов пересчитаны в концентрации основных элементов в диффузионной зоне.

Взаимная диффузия в паре титан—сплав связана в основном с проникновением компонентов сплава в титан как более легкоплавкую часть системы. Изменение интенсивности сигнала наблюдается на расстоянии 150–250 мкм для всех элементов. Резкое же падение интенсивности сигнала происходит на расстоянии порядка 50 мкм.

Поведение элементов может быть хорошо описано *erfc*-образным решением, что говорит об отсутствии заметной концентрационной зависимости коэффициентов взаимной диффузии. В условиях эксперимента усредненная по всем элементам (за исключением титана) величина коэффициента диффузии составляет $D = 3,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, что примерно на порядок меньше, чем коэффициент самодиффузии в β -титане, равный $2,0 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [19]. Также, для сравнения, можно привести значения коэффициентов диффузии в титане при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ других тугоплавких металлов, а именно: циркония — $D (\text{Zr}/\text{Ti}) = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$; молибдена — $D (\text{Mo}/\text{Ti}) = 9,3 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [20]; ниобия — $D (\text{Nb}/\text{Ti}) = 7,2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [21] (изотопный метод); тантала — $D (\text{Ta}/\text{Ti}) = 7,2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [22]; гафния — $D (\text{Hf}/\text{Ti}) = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [23].

Аналогичные исследования для пары титан—тантал показывают существенное различие диффузионных процессов в парах тантал—титан и сплав—титан. Изменение интенсивности сигнала (и, соответственно, концентрации компонентов в диффузионной зоне) наблюдается на расстоянии в 20 мкм. Полученные данные соответствуют коэффициенту взаимной диффузии $D = 5,0 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, что примерно на 2 порядка ниже, чем для пары титан—ВЭС. Отметим, что тантал и многокомпонентные сплавы имеют существенное различие в температурах плавления (области солидус—ликвидус для сплавов), которые равны 3290 К для чистого тантала и 2100–2400 К для сплавов [24].

Список литературы/References

- Divinski S.V., Lukianova O.A., Wilde G., Dash A., Esakkiraja N., Paul A. High-entropy alloys: Diffusion. *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*. 2020; 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11771-0>
- Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014; 61: 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
- Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004; (6): 299–303.
- Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys. *European Journal of Control*. 2006; 31: 633–648.
- Kumar P., Avasthi S. Diffusion barrier with 30-fold improved performance using AlCrTaTiZrN high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020; 814: 151755.
- Dabrowa J., Zajusz M., Kucza W., Cie lak G., Berent K., Czeppe T., Kulik T., Danielewski M. Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019; 783: 193–207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.300>
- Glienke M., Vaidya M., Gururaj K., Daum L., Tas B., Rogal L., Pradeep K., Divinski S., Wilde G. Grain boundary diffusion in CoCrFeMnNi high entropy alloy: Kinetic hints towards a phase decomposition. *Acta Materialia*. 2020; 195: 304–316.
- Vaidya M., Sen S., Zhang X., Frommeyer L., Rogal L. Phenomenon of ultra-fast tracer diffusion of Co in HCP high entropy alloys. *Acta Materialia*. 2020; 196: 220–230.
- Beke D., Erdélyi G. On the self- and impurity diffusion in high entropy alloys. *Diffusion Foundations*. 2018; 17: 105–114.
- Lacour-Gogny-Goubert A., Huvelin Z., Perrut M., Boivin D., Horezan N., Guillot I., Vermaut Ph., Couzinié J.P. Effect of Mo, Ta, V and Zr on a duplex bcc+orthorhombic refractory complex concentrated alloy using diffusion couples. *Intermetallics*. 2020; 124: 106836.
- Vaidya M., Pradeep K.G., Murty B. S., Wilde G., Divinski S.V. Radioactive isotopes reveal a non sluggish kinetics of grain boundary diffusion in high entropy alloys. *Scientific Reports*. 2017; 7: 12293.
- Kottke J., Daniel Utt, Laurent-Brocq M., Adnan Fareed, Gaertner D., Perrière L., Rogal L., Stukowski A., Able K., Divinski S., Wilde G. Tracer diffusion in the Ni–Co–CrFeMn system: Transition from a dilute solid solution to a high entropy alloy. *Scripta Materialia*. 2018; 159: 94–98.
- Moghaddam A.O., Trofimov E.A. Toward expanding the realm of high entropy materials to platinum group metals: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 851: 156838.
- Zhenbang Wei, Cuiping Wang, Shiyang Qin, Yong Lu, Xiang Yu, Xingjun Liu. Assessment of atomic mobilities for bcc phase in the Ti–Nb–V system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2020; 41: 191–206.
- Разумовский И.М., Береснев А.Г., Логачева А.И., Разумовский М.И., Бокштейн Б.С., Родин А.О. Сплавы на основе многих тугоплавких металлов — новое поколение жаропрочных композиционных материалов. *Конструкции из композиционных материалов*. 2019; (1): 45–50. Razumovskii I.M., Beresnev A.G., Logacheva A.I., Razumovsky M.I., Bokstein B.S., Rodin A.O. Multi-component refractory metals base alloys — new generation of high-temperature composite materials. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2019; (1): 45–50. (In Russ.).
- Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2000; 42 (8): 309–313. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal Science and Heat Treatment*. 2000; 42 (8): 309–313. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
- Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. 2-е изд. М.: Ленанд, 2019.
- Mehrer H. Diffusion in solids. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0>
- Reca N., Libanati Y. Autodifusion de titanio beta y hafnio beta. *Acta Metallurgica*. 1968; 16: 1297–1305.
- Павлинов Л.В. Диффузия металлических примесей в цирконии и титане. *Физика металлов и металловедение*. 1967; 24 (2): 272–277. Pavlinov L.V. Diffusion of metallic impurities into zirconium and titanium. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1967; 24 (2): 272–277. (In Russ.).
- Pontau A.E., Lazarus D. Diffusion of titanium and niobium in bcc Ti–Nb alloys. *Physical Review B*. 1979; 19: 4027.
- Ansel I., Thibon M., Debuigne J. Interdiffusion in the body cubic centred β -phase of Ta–Ti alloys. *Acta Materialia*. 1998; 46 (2): 423–430.
- Le Gall G., Ansel D., Debuigne J. Interdiffusion in the body cubic centered β -phase of titanium–hafnium alloys. *Acta Metallurgica*. 1987; 35 (9): 2297–2305.
- Bernstein N., Shabaev A., Lambrakos S.G. First principles study of normal and fast diffusing metallic impurities in hcp titanium. *Computational Materials Science*. 2015; 109: 380–387.

Информация об авторах

Михаил Игоревич Разумовский – аспирант кафедры физической химии Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

<https://orcid.org/0000-0002-0055-4834>

E-mail: razmikhail@gmail.com

Алексей Олегович Родин – к.ф.-м.н., доцент кафедры физической химии НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0003-1209-7594>

E-mail: arodine@mail.ru

Борис Самуилович Бокштейн – д.ф.-м.н., профессор кафедры физической химии НИТУ МИСИС.

E-mail: bokstein@mail.ru

Information about the authors

Mikhail I. Razumovsky – Postgraduate Student of the Department of Physical Chemistry, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).

<https://orcid.org/0000-0002-0055-4834>

E-mail: razmikhail@gmail.com

Aleksei O. Rodin – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Prof. of the Department of Physical Chemistry, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0003-1209-7594>

E-mail: arodine@mail.ru

Boris S. Bokstein – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. of the Department of Physical Chemistry, NUST MISIS.

E-mail: bokstein@mail.ru

Вклад авторов

М.И. Разумовский – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

А.О. Родин – подготовка эксперимента, руководство проведением эксперимента, обеспечение ресурсами.

Б.С. Бокштейн – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Contribution of the authors

M.I. Razumovsky – realization of the experiments, processing of the research results.

A.O. Rodin – preparation and management of the experiments, provision of the resources.

B.S. Bokstein – scientific guidance, correction of the text and conclusions.

Статья поступила в редакцию 19.04.2022, доработана 28.06.2022, подписана в печать 30.06.2022

The article was submitted 19.04.2022, revised 28.06.2022, accepted for publication 30.06.2022

Памяти Владимира Александровича Лебедева (23.01.1939–31.12.2022)

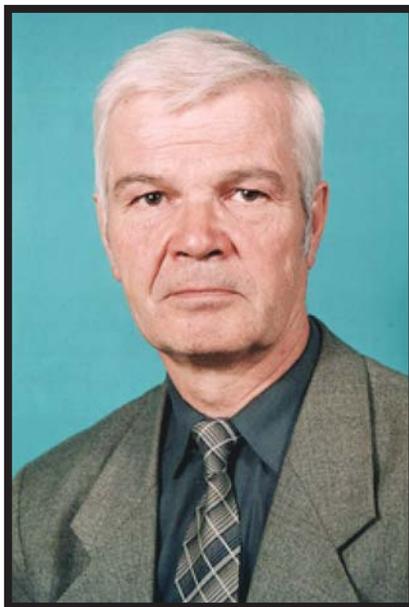
31 декабря 2022 г. ушел из жизни Владимир Александрович Лебедев – доктор химических наук, профессор, чл.-корр. Российской академии естественных наук, заслуженный работник высшей школы РФ, почетный работник высшего образования России.

В.А. Лебедев родился 23 января 1939 г. в г. Новая Ляля Свердловской области. После окончания школы он поступил в Уральский политехнический институт (УПИ) им. С.М. Кирова на физико-технический факультет, в 1962 г. получил диплом инженера-технолога по редким металлам и остался работать на кафедре, где прошел путь от инженера-исследователя до профессора (1980 г.).

В 1984 г. Владимир Александрович возглавил кафедру металлургии легких металлов на металлургическом факультете УПИ, которой успешно руководил до 2015 г. За 30 лет заведования кафедрой подготовлено более 1600 инженеров, бакалавров и магистров, в основном для Богословского и Уральского алюминиевых заводов, Соликамского магниевого завода, корпорации «ВСМПО-АВИСМА». По просьбе базовых предприятий организована и реализована ускоренная подготовка инженеров из выпускников техникумов по очной, заочной и очно-заочной формам обучения.

В.А. Лебедев участвовал в работе 3 специализированных диссертационных Советов университета и УрО РАН.

Владимир Александрович – автор фундаментальных работ, получивших международное признание, по термодинамике сплавов, кинетике электрохимических процессов в расплавленных средах. Им раскрыто влияние электрокапиллярных явлений на кинетику электродных процессов в жидкой системе «металл–соль». Предложены оригинальные способы интенсификации электролиза импульсным током, неравномерной поляризацией жидкометаллического электрода. Впервые описана поляризация, сопровождающая зарождение твердых фаз на поверхности жидкометаллического катода, показано ее значительное влияние на избирательность осаждения. Введено понятие «условный



стандартный потенциал сплава», предложены методы его расчета и экспериментального определения, обоснована целесообразность применения в электрохимии расплавов. Раскрыто существенное влияние природы солевого и жидкометаллического растворителей, температуры, режимов электролиза на эффективность разделения элементов, регенерации облученного ядерного топлива.

Разработанная В.А. Лебедевым технология переработки отходов литий-алюминиевых сплавов в алюминиевых электролизерах внедрена на Уральском и Богословском алюминиевых заводах со значительным экономическим эффектом. Технология переработки в со-

левых расплавах уран-алюминиевых сплавов и композиций реализована в НИИ атомных реакторов (г. Димитровград). Он участвовал в экспертизе проекта «Русский магний», внес значительный вклад в его реализацию. По заданию корпорации «ВСМПО-АВИСМА» разрабатывал технологию электролитического получения титана из различных видов сырья.

Владимир Александрович активно участвовал в общественной деятельности, исполнял обязанности председателя месткома УПИ, 5 лет (1980–1985 гг.) руководил партийной организацией УПИ, избирался депутатом районного и городского Советов.

За многолетнюю научно-педагогическую деятельность В.А. Лебедев удостоен знака Минвуза СССР «За отличные успехи в работе», ему присвоены звания «Почетный работник высшего образования России» и «Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации», он награжден медалями «За доблестный труд», «Ветеран труда», занесен в «Книгу Почета УГТУ–УПИ».

Владимир Александрович в течение многих лет активно и плодотворно работал в составе редакционной коллегии журнала «Известия вузов. Цветная металлургия».

Друзья, ученики и соратники вместе с редакцией журнала глубоко скорбят и будут всегда помнить Владимира Александровича как талантливого ученого и педагога, доброго, сильного и отзывчивого человека.