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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 30, № 4, 2024

Научно-технический журнал
Основан в 1958 г.
Выходит 4 раза в год

IZVESTIYA
NON-FERROUS METALLURGY

Vol. 30, No. 4, 2024

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
4 Issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

Том 30, № 4
2024

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 4 раза 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 ВИНИТИ

Учредитель

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
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., ИРНИТУ, 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, Sendai, 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 16.12.2024. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,75
Заказ 21217. Цена свободная

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

© НИТУ МИСИС, Москва, 2024
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2024

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

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

IZVESTIYA NON-FERROUS METALLURGY

Vol. 30, No. 4
2024

Scientific and Technical Journal | Founded in 1958 | 4 Issues per year | http://cvmet.misis.ru

Journal is included into the List of the peer-reviewed scientific publications 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: 1 Bld, 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-Techical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
D.V. Louzguine – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Sendai, Japan
S.V. Mamyachenkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Yekaterinburg, 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. Rychkov – 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, Yekaterinburg, 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, Yekaterinburg, 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

Leading Editor – A.A. Kudinova
Executive Editor – O.V. Sosnina
Layout Designer – E.A. Legkaya

Address: NUST MISIS, 1 Bld, 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

Signed print 16.12.2024. Format 60×90 1/8.
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9,75
Order 21217. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

© NUST MISIS, Moscow, 2024
© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2024

Articles are available under Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives

СОДЕРЖАНИЕ

Металлургия цветных металлов

5 **Солодовникова П.А., Машковцев М.А., Рычков В.Н., Гинько Г.В., Телегин Т.Е., Угрюмова М.В.**

Исследование условий (природы) образования пентакоординированного оксида алюминия

11 **Колесников А.В., Агеенко Е.И.**

К вопросу цементационной очистки цинковых растворов

22 **Колмачихина Э.Б., Колмачихина О.Б., Янкина Я.А., Голибзода З.М., Брижеватая П.А., Седельникова Д.С., Хабибулина Р.Э.**

Влияние ультразвуковой обработки на выщелачивание олова из отслуживших дисплеев в растворах серной, соляной и метансульфоновой кислот

33 **Соколов А.Ю., Касиков А.Г.**

Переработка халькопиритового концентрата с применением сульфатизирующего обжига

Обработка металлов давлением

43 **Бирюкова О.Д., Могильных А.Е., Песин А.М., Пустовойтов Д.О., Песин И.А., Бирюков М.А.**

Возможности асимметричной прокатки однослойных и слоистых материалов из алюминия и его сплавов

Металловедение и термическая обработка

54 **Петровская К.В., Тимофеев П.А.**

Определение влияния пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов на основе иглопробивной преформы на полноту пропитки расплавом кремния

66 **Новикова О.С., Саламатов Ю.А., Костина А.Е., Волков А.Ю.**

Влияние отжигов на формирование структуры и свойств сплава меди, легированного палладием и серебром

Хроника

77 Поздравляем с юбилеем Юрия Павловича Зайкова

CONTENTS

Metallurgy of Non-Ferrous Metals

5 **Solodovnikova P.A., Mashkovtsev M.A., Rychkov V.N., Ginko G.V., Telegin T.E., Ugryumova M.V.**

Investigation of the conditions (nature) of pentacoordinated aluminum oxide formation

11 **Kolesnikov A.V., Ageenko E.I.**

On the cementation purification of zinc solutions

22 **Kolmachikhina E.B., Kolmachikhina O.B., Yankina Ya.A., Golibzoda Z.M., Brizhevataya P.A., Sedel'nikova D.S., Khabibulina R.E.**

Effect of ultrasonic treatment on tin recovery from decommissioned displays in sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acid solutions

33 **Sokolov A.Yu., Kasikov A.G.**

Processing of chalcopyrite concentrate by sulfating roasting

Pressure Treatment of Metals

43 **Biryukova O.D., Mogilnykh A.E., Pesin A.M., Pustovoytov D.O., Pesin I.A., Biryukov M.A.**

Capabilities of asymmetric rolling of single-layer and laminated materials made from aluminum and its alloys

Physical Metallurgy and Heat Treatment

54 **Petrovskaya K.V., Timofeev P.A.**

Investigating the impact of the porous structure of needle-punched preform-based carbon-carbon composites on the completeness of liquid silicon infiltration

66 **Novikova O.S., Salamatov Yu.A., Kostina A.E., Volkov A.Yu.**

Effect of annealing on the structure and properties formation of a copper alloy alloyed with palladium and silver

Chronicle

77 Congratulations on the anniversary of Yuri Pavlovich Zaikov

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ / METALLURGY OF NON-FERROUS METALS

УДК 66.01
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-5-10

Научная статья
Research article

Исследование условий (природы) образования пентакоординированного оксида алюминия

П.А. Солодовникова[1], **М.А. Машковцев**[1,2], **В.Н. Рычков**[1], **Г.В. Гинько**[1], **Т.Е. Телегин**[1], **М.В. Угрюмова**[1]

[1] **Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина**
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

[2] **Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН**
Россия, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

✉ Полина Александровна Солодовникова (solly.polly@yandex.ru)

Аннотация: Оксид алюминия находит широкое применение в качестве носителя катализаторов, в том числе в системах двигателей внутреннего сгорания автомобилей, где рабочие температуры достигают свыше 1000 °С, в связи с чем он должен обладать повышенной термической устойчивостью, или термостабильностью. Данный параметр связывают с наличием пентакоординированных центров на поверхности γ-фазы Al_2O_3. В настоящей работе описано влияние pH осаждения гидроксида алюминия на присутствие пентакоординированных центров на поверхности оксида алюминия. Методом контролируемого двухструйного осаждения синтезировали образцы гидроксида алюминия с его последующим термическим разложением до оксидов. Осаждение проводили при поддержании постоянного значения pH, и для сравнения были синтезированы параллели при постоянных значениях pH = 5, 6, 7, 8 и 9. Исходные реагенты для осаждения представляли собой раствор нитрата алюминия (Al^{3+} = 1 М) и раствор аммиака (10 мас. % NH_4OH). Растворы подавали в реактор в капельном режиме при постоянном перемешивании. Полученные образцы оксида алюминия исследовали методами рентгенофазового анализа и ядерного магнитного резонанса. Полученные данные свидетельствуют о прямой зависимости между значением pH осаждения гидроксидов алюминия и образованием пентакоординированых центров на поверхности получаемых оксидов алюминия: чем выше значение pH осаждения, тем меньше содержание пентакоординированных атомов. Кроме того, была обнаружена зависимость между значением pH осаждения и размерами области когерентного рассеяния – наблюдался ее рост с увеличением pH.

Ключевые слова: пентакоординированный оксид алюминия, термостабильность, контролируемое двухструйное осаждение.

Для цитирования: Солодовникова П.А., Машковцев М.А., Рычков В.Н., Гинько Г.В., Телегин Т.Е., Угрюмова М.В. Исследование условий (природы) образования пентакоординированного оксида алюминия. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(4):5–10. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-5-10

Investigation of the conditions (nature) of pentacoordinated aluminum oxide formation

P.A. Solodovnikova[1], **M.A. Mashkovtsev**[1,2], **V.N. Rychkov**[1], **G.V. Ginko**[1], **T.E. Telegin**[1], **M.V. Ugryumova**[1]

[1] **Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin**
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

[2] **Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences**
20 Akademicheskaya Str., Ekaterinburg 620137, Russia

✉ Polina A. Solodovnikova (solly.polly@yandex.ru)

Abstract: Aluminum oxide is widely used as a catalyst carrier, including in internal combustion engine systems, where operating temperatures exceed 1000 °C. As such, aluminum oxide must exhibit enhanced thermal stability. This property is linked to the presence of pentacoordinated centers on the surface of the γ-phase of Al_2O_3. This paper examines the effect of the pH during aluminum hydroxide precipitation on the

© 2024 г. П.А. Солодовникова, М.А. Машковцев, В.Н. Рычков, Г.В. Гинько, Т.Е. Телегин, М.В. Угрюмова

formation of pentacoordinated centers on the surface of aluminum oxide. The samples of aluminum hydroxide were synthesized via controlled double-jet precipitation, followed by thermal decomposition into oxides. Precipitation was carried out at constant pH levels, and for comparison, parallel samples were synthesized at pH values of 5, 6, 7, 8, and 9. The precursors for precipitation were a 1 M aluminum nitrate solution (Al^{3+}) and a 10 wt. % ammonia solution (NH_4OH). The solutions were introduced into the reactor in a dropwise mode with continuous stirring. The resulting aluminum oxide samples were analyzed using *X*-ray diffraction and nuclear magnetic resonance techniques. The data show a direct correlation between the pH of aluminum hydroxide precipitation and the presence of pentacoordinated centers on the aluminum oxide surface: the higher the pH, the lower the content of pentacoordinated atoms. Additionally, a relationship was observed between the pH value and the size of the coherent scattering region, with an increase in coherent scattering observed at higher pH levels.

Keywords: pentacoordinated aluminum oxide, thermostability, controlled double-jet precipitation.

For citation: Solodovnikova P.A., Mashkovtsev M.A., Rychkov V.N., Ginko G.V., Telegin T.E., Ugryumova M.V. Investigation of the conditions (nature) of pentacoordinated aluminum oxide formation. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2024;30(4):5–10.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-5-10

Введение

Оксид алюминия широко используется в промышленности благодаря колоссально развитой удельной поверхности, причем значения данного параметра в значительной степени зависят от способа и условий синтеза материала [1—13]. Порошок оксида алюминия входит в состав автомобильных катализаторов: он является носителем частиц драгоценных металлов на своей поверхности [7—9; 11]. Порошки оксида алюминия для автомобильных катализаторов должны иметь стабильную структуру, высокую удельную поверхность и развитую пористость, быть устойчивыми к экстремально высоким температурам эксплуатации вплоть до 1100 °С. Эти показатели в основном зависят от наличия пентакоординированных атомов оксида алюминия (Al^V), или так называемых пента-центров [13—17].

Осаждение является наиболее распространенным методом синтеза пентакоординированного оксида алюминия в связи с простотой организации процесса с технологической точки зрения. Часто в качестве исходного раствора используют раствор соли алюминия, и, в зависимости от его pH, подбирают раствор осадителя. Частным случаем является метод контролируемого двухструйного осаждения (КДО), когда процесс ведут при постоянном значении pH, в капельном режиме осуществляя дискретную подачу растворов в реактор. После осаждения полученную суспензию подвергают различным вариантам обработки, фильтруют, затем полученный кейк сушат и обжигают, получая оксид алюминия [18; 19].

Температура обжига оказывает значительное влияние на структуру получаемого оксида [18]. Так, к низкотемпературным фазам оксида алюминия относят те, которые формируются при температурах до 700 °С, к высокотемпературным — соответственно, выше 700 °С [20].

Отдельного внимания заслуживает γ-фаза оксида алюминия. Она представляет собой метастабильный переходный структурно-полиморфный оксид алюминия [21—26]. Объемная и поверхностная структуры γ-оксида алюминия, его формирование и термическая стабильность были и остаются предметом большого количества исследований [21—26]. Однако из-за низкой кристалличности и соответствующего размера частиц γ-оксида алюминия использование традиционных аналитических методов для определения структуры его поверхности существенно затруднено.

Рядом авторов было заявлено, что именно на поверхности γ-фазы оксида алюминия находятся пентакоординированные атомы Al^{3+} [13—17], влияющие на термостабильность данного материала за счет взаимодействия каталитически активной фазы с этими частицами. Обнаружение координационных центров (тетра-, пента- или окта-) возможно с применением метода ядерного магнитного резонанса.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о влиянии pH синтеза на формирование пентакоординированных центров, а также о связи между наличием пентакоординированных центров и особенностями кристаллитов оксида алюминия, полученных при различных pH.

Цель данной работы — изучение влияния pH синтеза гидроксида алюминия на формирование пентакоординированных атомов Al^{3+} в его оксиде.

Методика исследований

В качестве метода синтеза образцов было выбрано контролируемое двухструйное осаждение гидроксидов алюминия при постоянном значении pH в периодическом режиме. После осаждения образцы сушили и прокаливали, в результате чего получали оксид алюминия.

Синтез образцов проводили следующим образом: раствор соли азотнокислого алюминия и раствор аммиака подавали в капельном режиме, при этом значение pH поддерживалось постоянным в процессе осаждения. Были выбраны такие значения pH, как 5, 6, 7, 8 и 9.

Растворы для осаждения имели следующую концентрацию: $C(Al^{3+})$ = 1 М и 10 мас. % NH_4OH. Для получения 100 г образца оксида алюминия потребовалось 2 л раствора нитрата алюминия. Процесс проводили при комнатной температуре, скорость вращения мешалки составляла 500 об/мин, скорость подачи раствора соли алюминия установили на уровне 10 мл/мин. Сушку проводили в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре 130 °С. Термическую обработку осуществляли в следующем режиме: нагрев со скоростью 500 °С/ч до 500 °С, выдержка при 500 °С в течение 4 ч, охлаждение в печи до комнатной температуры.

После синтеза содержание пентакоординированных атомов оксида алюминия определяли методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а значения ОКР рассчитывали после проведения рентгенофазового анализа.

Спектры ЯМР ^{27}Al были записаны при комнатной температуре на импульсном спектрометре «Agilent VNMR 400» (США) на частоте 104,23 МГц с поворотом под магическим углом (MAS). Частота вращения ротора составляла 10 кГц. Спектры раскладывали с помощью программы «Dmfit».

Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеноструктурного анализа. Для измерения были выбраны углы от 10° до 80°. Рентгенограммы обрабатывали с помощью программы «OriginPro», вычитали базовую линию и сглаживали форму.

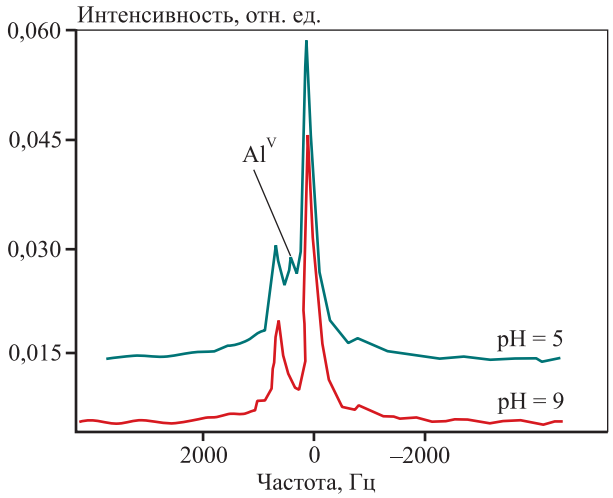


Рис. 1. ЯМР-спектры образцов оксида алюминия
Fig. 1. NMR spectra of aluminum oxide samples

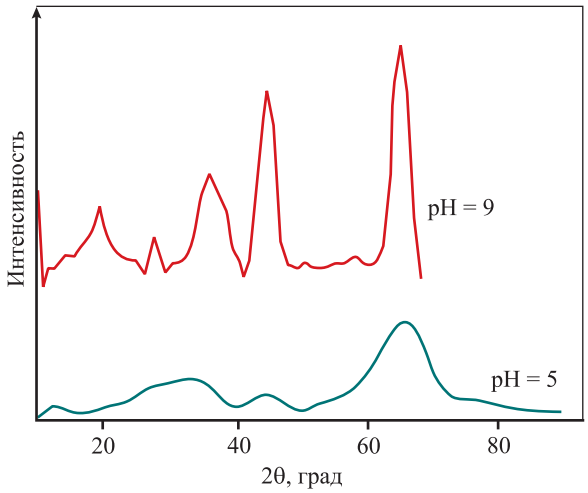


Рис. 2. Рентгенограммы образцов оксида алюминия
Fig. 2. XRD diffractograms of aluminum oxide samples

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты ядерного магнитного резонанса представлены на рис. 1. Приведены данные для двух наиболее отличающихся по содержанию пента-центров образцов, синтезированных при pH = 5 и pH = 9. Шифры образцам присваивались соответствующие. Анализ ЯМР-спектров показал, что образец с шифром pH = 9 не имеет на своей поверхности пентакоординированных атомов алюминия, о чем свидетельствует отсутствие соответствующего пика. Образец с шифром pH = 5, напротив, характеризуется наличием пика, который соответствует наличию пентакоординированных центров.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы для тех же образцов. Рентгенограммы показывают, что образцы кристаллизуются в разной степени в зависимости от pH осаждения, и все образцы представляют собой γ-Al_2O_3 (JCPDS, 10-0425). Примеси гидроксида алюминия и высокотемпературных фаз оксида алюминия обнаружены не были. По мере роста pH осаждения наблюдается уменьшение ширины пиков на половине высоты, что указывает на увеличение размера кристаллитов. Рентгенограммы образца pH = 9 характеризуются острыми пиками, и образец pH = 9 имеет более высокую кристалличность, чем образец pH = 5. Кроме того у образца pH = 5 наибольшее количество дефектов.

Для расчета размеров кристаллитов образцов оксида алюминия использовали метод Шеррера. Установлено, что размер кристаллитов увеличивается с ростом pH процесса осаждения. Полученные данные представлены ниже:

Образец	Al-5	Al-6	Al-7	Al-8	Al-9
Размер, нм	1,17	1,71	2,52	3,31	3,67

По результатам проведенных исследований были построены корреляции между значениями pH осаждения и долей пентакоординированных атомов Al^{3+}, а также размерами области когерентного рассеяния (ОКР). Показана зависимость значений изучаемых параметров от pH осаждения: доля пентакоординированных атомов Al^{3+} снижается при повышении pH синтеза (рис. 3), тогда как размер кристаллитов, напротив, возрастает (рис. 4).

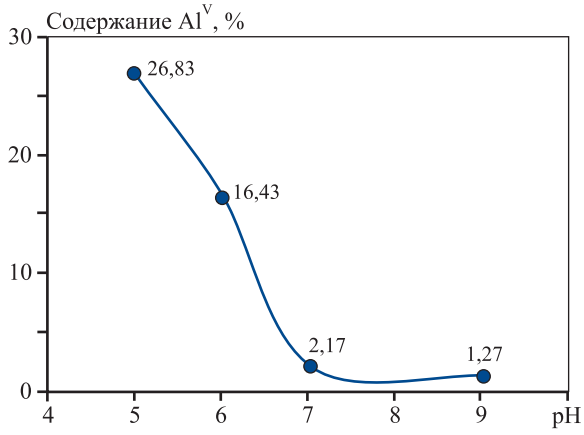


Рис. 3. Корреляция между значением pH и содержанием Al^V

Fig. 3. Correlation between pH value and Al^V content

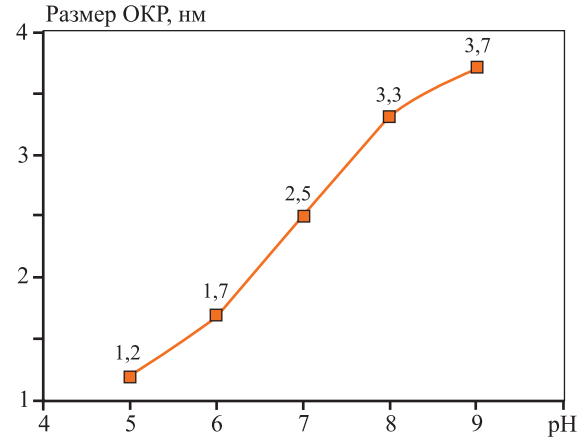


Рис. 4. Корреляция между значением pH и размерами ОКР

Fig. 4. Correlation between pH value and CSR size

Образец с шифром pH = 5 имеет наибольшее количество дефектов и наибольшую долю пентакоординированных атомов алюминия, а образец с шифром pH = 9 характеризуется наименьшим количеством дефектов и значительно более низким содержанием пентакоординированных атомов. В целом, с увеличением pH осаждения и размеров ОКР содержание пента-центров в оксидах алюминия существенно снижается.

Заключение

В ходе исследований было показано, что значение pH осаждения гидроксидов алюминия существенно влияет на содержание пентакоординированных атомов в их оксидах. С увеличением значения pH осаждения и размеров ОКР доля пентакоординированных атомов на поверхности оксида алюминия уменьшается. Полученные данные могут быть использованы при дальнейшем изучении механизма образования пентакоординированных атомов на поверхности оксида алюминия, что с практической точки зрения имеет ценность при изготовлении носителей катализаторов и адсорбентов.

Список литературы/References

1. Industrial alumina chemicals. *Analytical Chemistry*. 1987;59:706A—706A. https://doi.org/10.1021/ac00137a744
2. Ratnasamy P., Knözinger H. Infrared and optical spectroscopic study of Co—Mo—Al_2O_3 catalysts. *Journal of Catalysis*. 1978;54(2):155—165. https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90038-6
3. Rahimpour M.R., Jafari M., Iranshahi D. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review. *Applied Energy*. 2013;109:79—93. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.080
4. Datsko T.Y., Zelentsov V.I. Dependence of the surface charge and the fluorine adsorption by γ-aluminum oxide on the solution temperature. *Surface Engeneering and Applied Electrochemistry*. 2009;45:404—410. https://doi.org/10.3103/S1068375509050111
5. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chemical Reviews*. 2014;114:10613—10653. https://doi.org/10.1021/cr5002436
6. Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Effect of

χ-alumina addition on H_2S oxidation properties of pure and modified γ-alumina. *Chinese Journal of Catalysis*. 2018;39:258—274. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63016-5

7. Morales-Perez A.A., Martínez-Hernandez A., Fuentes G.A. NO adsorption during lean-rich cycles on Pt—Ba/γ-Al_2O_3 traps in a gas stream simulating the exhaust of gasoline engines. *Adsorption*. 2015;21:677—686. https://doi.org/10.1007/s10450-015-9718-0
8. Wang J., Wen J., Shen M. Effect of interaction between $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ and Al_2O_3 on structural characteristics, thermal stability, and oxygen storage capacity. *Journal of Physical Chemistry*. 2008;112(13):5113—5122. https://doi.org/10.1021/jp711331g
9. Li S., Li X., Dan Y., Jiao Y., Deng J., Xiong L., Wang J., Chen Y. Designed synthesis of nanostructured Al_2O_3 stabilized homogeneous CeO_2—ZrO_2 solid solution as highly active support for Pd-only three-way catalyst. *Molecular Catalysis*. 2019;477:110513. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110513
10. Kang D., Yu X., Ge M., Lin M., Yang X., Jing Y. Insights into adsorption mechanism for fluoride on cactus-like amorphous alumina oxide microspheres. *Chemical Engineering Journal*. 2018;345:252—259. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.174
11. Yang X., Li Q., Wang Z., Gong X., Yu Z., Guo Y., Wang L., Guo Y., Zhan W., Zhang J., Dai S. Taming the stability of Pd active phases through a compartmentalizing strategy toward nanostructured catalyst supports. *Nature Communications*. 2019;10:1611. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09662-4
12. Jang E.J., Lee J., Jeong H.Y., Kwak J.H. Controlling the acid-base properties of alumina for stable PtSn-based propane dehydrogenation catalysts. *Applied Catalysis, A: General*. 2019;572:1—8. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.024
13. Kwak J.H., Hu J.Z., Kim D.H., Szanyi J., Peden C.H.F. Penta-coordinated Al^{3+} ions as preferential nucleation sites for BaO on γ-Al_2O_3: An ultra-high-magnetic field ^{27}Al MAS NMR study. *Journal of Catalysis*. 2007;251(1):189—194. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.029
14. Kwak J.H., Hu J., Mei D., Yi C., Kim D.H., Peden C.H.F., Allard L., Szanyi J. Coordinatively unsaturated Al^{3+} centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on γ-Al_2O_3. *Science*. 2009;325:1670—1673. https://doi.org/10.1126/science.1176745
15. Lee J., Jang E.J., Kwak J.H. Effect of number and properties of specific sites on alumina surfaces for Pt—Al_2O_3 catalysts. *Applied Catalysis, A: General*. 2018;569:16833. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.004
16. Wang Ya., Pei C., Wang X., Sun G., Zhao Z., Gong J. The role of pentacoordinate Al^{3+} sites of Pt/Al_2O_3 catalysts in propane dehydrogenation. *Fundamental Research*. 2022;388:4—13. https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.08.020
17. Wang Z., Jiang Y., Jin F., Stampfl C., Hunger M., Baiker A., Huang J. Strongly enhanced acidity and activity of amorphous silica—alumina by formation of pentacoordinated Al^V species. *Journal of Catalysis*. 2019;372:1—7. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.007
18. Иванова А.С., Мелгунов М.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства. М.: Калвис, 2009. 105 с.
19. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СБ РАС, 2011. 261 с.
20. Levin I., Bendersky L.A., Brandon D.G., Rühle M. Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. *Acta Materialia*. 1997;45:3659—3669. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00040-2
21. Ivanova A.S., Litvak G.S., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Paukshtis E.A. Real structure of metastable forms of aluminum oxide. *Kinetics and Catalysis*. 2000;41:137—141. https://doi.org/10.1007/BF02756150
22. Anna K.K., Bogireddy K.R., Agarwal V., Bon R.R. Synthesis of α and γ phase of aluminium oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight: A comparative study. *Materials Letters*. 2022;317: 132085. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132085
23. Kureti S., Weisweiler W. A new route for the synthesis of high surface area γ-aluminium oxide xerogel. *Applied Catalysis, A: General*. 2002;225:251—259. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00870-5
24. Fernandes E.P., Silva T.S., Carvalho C.M., Selvasembian R., Chaukura N., Oliveira L.M.T.M., Meneghetti S.M.P., Meili L. Efficient adsorption of dyes by γ-alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9:106198. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106198
25. Mahinroosta M., Allahverdi A. Production of high purity α- and γ-alumina from aluminum dross. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials Engeneering*. 2020;2:473—482. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11473-0

Информация об авторах

Полина Александровна Солодовникова – инженер-исследователь, аспирант Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).
https://orcid.org/0000-0003-3303-8518
E-mail: solly.polly@yandex.ru

Максим Алексеевич Машковцев – к.х.н., доцент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ; заведующий лабораторией керамики Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.
https://orcid.org/0000-0002-4914-262X
E-mail: m.a.mashkovtcev@urfu.ru

Владимир Николаевич Рычков – д.х.н., профессор кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ.
E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Георгий Васильевич Гинько – студент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ.
https://orcid.org/0009-0001-0536-292X
E-mail: egorginko@gmail.com

Трофим Егорович Телегин – студент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ.
https://orcid.org/0009-0004-9180-5281
E-mail: teleginte@gmail.ru

Мария Викторовна Угрюмова – студент кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ.
https://orcid.org/0009-0009-2425-2476
E-mail: mari.ugryumova.02@mail.ru

Information about the authors

Polina A. Solodovnikova – Postgraduate Student, Engineer, Department of Rare Metals and Nanomaterials, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin (UrFU).
https://orcid.org/0000-0003-3303-8518
E-mail: solly.polly@yandex.ru

Maxim A. Mashkovtsev – Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof., Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU; Head of the Ceramics Laboratory of the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.
https://orcid.org/0000-0002-4914-262X
E-mail: m.a.mashkovtcev@urfu.ru

Vladimir N. Rychkov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU.
E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Georgiy V. Ginko – Student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU.
https://orcid.org/0009-0001-0536-292X
E-mail: egorginko@gmail.com

Trofim E. Telegin – Student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU.
https://orcid.org/0009-0004-9180-5281
E-mail: teleginte@gmail.ru

Maria V. Ugrumova – Student, Department of Rare Metals and Nanomaterials, UrFU.
https://orcid.org/0009-0009-2425-2476
E-mail: mari.ugryumova.02@mail.ru

Вклад авторов

П.А. Солодовникова – поиск и анализ литературы, написание рукописи статьи, оформление и представление экспериментальных данных.

М.А. Машковцев – идея, концептуализация, консультирование.

В.Н. Рычков – участие в обсуждении результатов, консультирование.

Г.В. Гинько – синтез образцов при постоянном pH = 5, 6, 7 и 8.

Т.Е. Телегин – синтез образцов при постоянном pH = 9.

М.В. Угрюмова – анализ синтезированных образцов.

Contribution of the authors

P.A. Solodovnikova – literature search and analysis, manuscript writing the article, data presentation and interpretation.

M.A. Mashkovtsev – idea, conceptualization, consulting.

V.N. Rychkov – participation in the discussion of results, consulting.

G.V. Ginko – synthesis of samples at a constant pH = 5, 6, 7, and 8.

T.E. Telegin – synthesis of samples at a constant pH = 9.

M.V. Ugrumova – analysis of the synthesized samples.

Статья поступила в редакцию 13.12.2023, доработана 13.05.2024, подписана в печать 16.05.2024

The article was submitted 13.12.2023, revised 13.05.2024, accepted for publication 16.05.2024

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ / METALLURGY OF NON-FERROUS METALS

УДК 541.138
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-11-21

Научная статья
Research article

К вопросу цементационной очистки цинковых растворов

А.В. Колесников, Е.И. Агеенко

Челябинский государственный университет
Россия, 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

✉ Егор Игоревич Агеенко (ag-40@mail.ru)

Аннотация: Статья посвящена исследованиям технологии цементационной очистки сульфатных цинковых растворов от примесей, отрицательно влияющих на электролиз цинка. Цель работы – поиск новых вариантов глубокой цементационной очистки растворов, позволяющих сократить расходы цинковой пыли и активирующих добавок (соединений сурьмы и меди) в технологическом процессе и улучшить качество очищенного раствора (снижением в нем содержаний кобальта, никеля, кадмия), подаваемого на электролиз цинка. Разработана новая технология цементационной очистки промышленных растворов, включающая следующие три стадии цементации примесей цинковой пылью: предварительная – очистка растворов от меди до концентрации 90–110 мг/л; первая – совместное осаждение меди, кадмия, кобальта, никеля с добавкой триоксида сурьмы; вторая – глубокая очистка растворов от всех оставшихся после 1-й стадии примесей. Эти стадии осуществлялись при следующих режимах: предварительное осаждение протекало при температуре t = 50 °C, продолжительности τ = 30 мин и расходе цинковой пыли m = 0,2÷0,4 г/л; 1-я стадия очистки – t = 80 °C, τ = 1 ч, m = 2÷3 г/л, дозировка по сурьме – 3–6 мг/л; 2-я стадия очистки – t = 75÷80 °C, τ = 1 ч, m = 2÷3 г/л, дозировка медного купороса по меди – 50 мг/л, по сурьме – 2–3 мг/л. Разработанный метод позволяет снизить содержание примесей в исходном растворе до необходимых пределов для электролиза высококачественного цинка марки SHG. При этом расход цинковой пыли на первую и вторую стадии цементации должен уменьшиться до 35 кг/т цинка.

Ключевые слова: цементация, кобальт, кадмий, никель, медь, цинковая пыль, триоксид сурьмы, температура, очищенный для электролиза раствор.

Для цитирования: Колесников А.В., Агеенко Е.И. К вопросу цементационной очистки цинковых растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2024;30(4):11–21. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-11-21

On the cementation purification of zinc solutions

A.V. Kolesnikov, E.I. Ageenko

Chelyabinsk State University
129 Bratiya Kashiriny Str., Chelyabinsk 454001, Russia

✉ Egor I. Ageenko (ag-40@mail.ru)

Abstract: The article focuses on researching the technology of cementation purification of zinc sulfate solutions from impurities that adversely affect the electrolysis of zinc. The purpose of this work is to explore new approaches for deep cementation purification of solutions, aimed at reducing the consumption of zinc dust and activating additives (antimony and copper compounds) in the technological process, while improving the quality of the purified solution by decreasing the content of cobalt, nickel, and cadmium in the solution supplied for zinc electrolysis. In this study, a new technology for the cementation purification of industrial solutions was developed, which includes the following stages of impurity removal using zinc dust: preliminary purification stage to remove copper to a concentration of 90–110 mg/L; co-precipitation of copper, cadmium, cobalt, and nickel with the addition of antimony trioxide; deep purification of the solutions from all impurities remaining after the first stage. The purification process was conducted under the following conditions: the preliminary deposition took place at a temperature

© 2024 г. А.В. Колесников, Е.И. Агеенко

of 50 °C, with a duration of 30 min and a zinc dust consumption of 0.2–0.4 g/L; the first purification stage occurred at a temperature of 80 °C, for a duration of 1 h, with a zinc dust consumption of 2–3 g/L, and an antimony dosage of 3–6 mg/L; the second purification stage was carried out at a temperature of 75–80 °C, for a duration of 1 h, with a zinc dust consumption of 2–3 g/L, and dosages of copper sulfate and antimony at 50 mg/L and 2–3 mg/L, respectively.

Keywords: cementation, cobalt, cadmium, nickel, copper, zinc dust, antimony trioxide, temperature, solution purified for electrolysis.

For citation: Kolesnikov A.V., Ageenko E.I. On the cementation purification of zinc solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2024;30(4):11–21. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-11-21

Введение

В последние годы все большая потребность возникает в высококачественном цинке марки «Specialhighgrade» (SHG), в котором доля цинка, по сравнению с цинком марки ЦОА, выше на 0,015 мас. % (табл. 1).

Одно из основных требований производства высококачественного цинка — это получение растворов с глубокой очисткой от кобальта и никеля, которое усложняется на предприятиях, имеющих высокое содержание органики, железа и других примесей в электролитах, поступающих на цементационную очистку. Практика работ цинковых заводов показывает, что кобальт является основной примесью в цинковых растворах, а остальные микропримеси закоррелированы с ним с высокой статистической надежностью. То есть в 95 случаях из 100 можно считать, что при удалении из растворов кобальта до содержаний менее 1 мг/л остальные примеси снижаются в растворах до приемлемых для электролиза концентраций [1; 2].

Анализ работ по кинетике цементации цинковой пылью

Как правило, цементационный процесс, по сравнению с коррозионным, идет быстро и не может быть охарактеризован от начала до конца каким-нибудь одним механизмом. Весь процесс цементации, от момента соприкосновения цементирующегося металла с раствором до конечной стадии замедления реакции, можно разбить на несколько довольно четко выраженных периодов, каждый из которых подчиняется своим закономерностям [3].

Типичная кинетическая кривая скорости процесса цементации представлена на рисунке. Ее вид позволяет выделить 4 периода процесса цементации. Как отмечено в работе [3], период *I* наблюдается только при наличии на поверхности металла пассивирующих пленок и связан с их удалением вследствие растворения при взаимодействии с электролитом. Если же поверхность металла в момент контакта с раствором находится в активном состоянии (без пассивирующих пленок), то период активирования поверхности отсутствует и цементация начинается непосредственно после погружения металла в электролит, т.е. без индукционного периода.

Второй период (*II*), по данным [3], связан с процессом формирования катодной поверхности, который нельзя отделить от процесса ее роста в толщину. Сразу же после появления первых центров кристаллизации восстановленного металла параллельно с образованием новых центров начинается рост уже существующих.

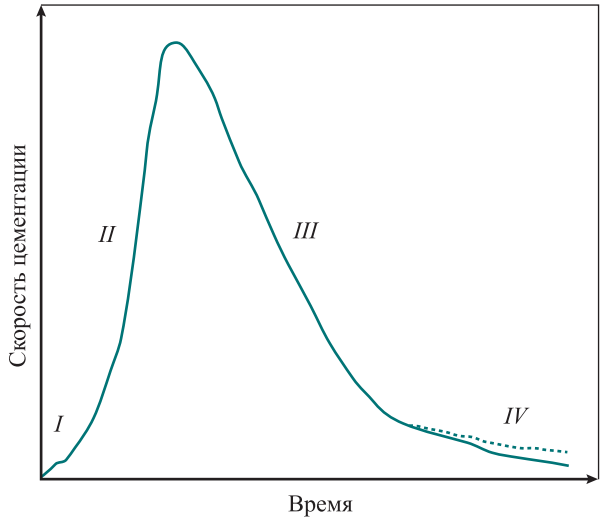
Третий период (*III*) — это главный период процесса, во время которого происходит в основном рост осадка восстанавливаемого металла и уменьшается концентрация его ионов в растворе. Скоростями побочных реакций во время главного периода обычно можно пренебречь.

Четвертый период цементации (*IV*) — это конечный период затухания реакции, сопровождающийся, как правило, существенным увеличением роли

Таблица 1. **Химический состав (мас. %) цинка марок ЦОА и SHG**

Table 1. Chemical compositions (wt. %) of zinc grades TsOA and SHG

Марка цинка	Zn, не менее	Примесь, не более					
		Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	Al
ЦОА	99,98	0,01	0,003	0,003	0,001	0,001	Не нормируется
SHG	99,995	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,005



Зависимость скорости цементации от времени
I, *II*, *III*, *IV* – периоды процесса цементации

Dependence of cementation rate on time
I, *II*, *III*, *IV* – periods of the cementation process

побочных реакций (см. пунктир на рисунке), часто прекращающих процесс восстановления задолго до наступления термодинамического равновесия [3].

В технологии гидрометаллургического производства цинка нейтральный цинковый раствор (pH = 5,0÷5,2), полученный в результате завершения растворения обожженного цинкового концентрата в серной кислоте, подвергается цементационной очистке от меди, кадмия, никеля, кобальта, сурьмы, таллия и некоторых неконтролируемых микропримесей.

Цементационное осаждение примесных Me^{Z+} из раствора осуществляется действием металлического цинка. Этот процесс основан на том, что цинк не загрязняет цинковый раствор и более электроотрицателен, чем осаждаемые примеси, поэтому он служит восстановителем примесных катионов. Осаждаемые на цинке примеси по скорости цементации при температуре ≤70 °C образуют убывающий ряд: Cu > Cd > Ni > Co, а Fe^{2+} не осаждается. При t > 80 °C, как отмечается в литературе, кадмий осаждается в меньшей степени, чем никель и кобальт. Этот ряд характерен для величин концентраций примесей в цинковом производстве.

К задачам цементационной очистки цинковых растворов от примесей относятся следующие:

— повышение степени очистки раствора;

— увеличение содержания кадмия в цементных осадках (сырье для получения кадмия);

— сокращение удельного расхода цементатора (цинковой пыли).

На показатели процесса цементации влияют температура, уровень pH, количество и соотношение осаждаемых примесей, масса твердой взвеси в исходном растворе, длительность операций, способы разделения цементных осадков от раствора [1].

Степень цементационной очистки нейтрального раствора эффективно возрастает лишь в течение ограниченного времени контакта цинковой пыли с раствором (20—30 мин). Затем окисление в первую очередь восстановленного кадмия начинает преобладать над осаждением примесей, и показатели очистки не улучшаются, а даже ухудшаются, если не добавлять «свежий» цементатор [1].

Таким образом, интенсификация цементации, как показано в вышеуказанных работах, достигается следующими способами:

— повышением удельного расхода цинковой пыли и ее дисперсности;

— применением активаторов цинковой пыли;

— повышением температуры до оптимальной;

— увеличением скорости перемешивания раствора;

— исключением передержек контакта раствора с цементатором.

При цементационной очистке на первых стадиях обычно удаляют медь и кадмий. Медь сравнительно легко удаляется из раствора при стехиометрическом расходе цинка, а полное удаление кадмия затруднительно, так как его цементный осадок способен вновь растворяться. Присутствие в цинковом растворе мышьяка, сурьмы, германия и окислителей типа Fe^{3+} способствует растворению цементного осадка кадмия [2].

Представление о том, какие металлы могут быть выделены из раствора цементацией цинком, можно получить, сравнивая стандартные электродные потенциалы металлов. Из теории электрохимических процессов следует, что все металлы, имеющие стандартный потенциал положительнее −0,763 В, могут быть цементированы цинком.

Практика очистки цинковых растворов от примесей, отрицательно влияющих на электролиз цинка

По данным информационно-аналитического банка данных [1] нами рассчитано (в процентном выражении) число заводов (всего 32), работающих по различным технологиям и показателям очистки от Co, включая схемы (периодическую и непрерывную) очистки, число стадий, актива-

торы, температуру очистки, содержание кобальта в очищенном растворе. Большинство заводов в мире работают по непрерывной схеме очистки от примесей в две или три стадии. В 22 % случаях вместо цинковой пыли для очистки от Co используют α—β-нафтол. Наиболее распространенная температура на очистке от кобальта — t = 60÷70 °C. Глубина очистки от кобальта практически равномерно распределяется в диапазоне содержаний 0,1—2,0 мг/л. В качестве активаторов цинковой пыли используют Sb_2O_3, As_2O_3, $CuSO_4$, в меньшей степени — соль шлиппе и тартрат калия.

На одном цинковом заводе реализована схема очистки, включающая две стадии очистки цинковой пылью крупностью +0,063—0,25 мм на первой стадии и –0,063 мм — на второй. На 2-ю стадию подавались такие активаторы, как медный купорос и соединения сурьмы. На 2-й стадии t = = 70÷90 °C. Назначение 1-й стадии — удалить из растворов медь и кадмий до концентраций < 1 мг/л (Cu) и менее 7—10 мг/л (Cd) и получить медно-кадмиевый кек, используемый для производства кадмия. На 2-й стадии необходимо очистить растворы от никеля, кобальта, кадмия и других примесей, остаточная концентрация которых должна удовлетворять требованиям электролиза цинка марки SHG [1]. Однако при внедрении новой схемы пришлось столкнуться с рядом трудностей по подготовке растворов к электролизу цинка. Ситуация усложнилась при переработке на заводе цинковых концентратов и окисленных руд с высоким содержанием кобальта и никеля и, как следствие, повышением содержания этих металлов в цинковых растворах, направляемых на цементационную очистку. В создавшейся ситуации возникла необходимость более глубокого изучения процесса цементации кобальта и никеля.

Известно [1; 2], что самым распространенным способом очистки цинковых растворов от кобальта является цементация его цинковой пылью с добавкой активаторов, в качестве которых чаще всего используют мышьяк и сурьму в виде солей, оксидов или простых веществ. Причем, как правило, усиление активации цинковой пыли происходит, когда в раствор вводят сурьму и мышьяк с ионами меди. В некоторых работах показывают преимущество ведения очистки от Co^{2+} и Ni^{2+} с применением активатора сурьмы в пятивалентном состоянии в количестве 0,25—0,4 мг/л [4].

Также на стадии цементации Co^{2+} и Ni^{2+} используют цинковую пыль с включениями свинца, алюминия, меди и сурьмы [5—7]. В работе [5] предложено вести очистку сульфатного раствора цинка от примесей цементацией цинковой пылью, содержащей, %: 0,001—0,03 Al, 0,05—1,0 Pb и иногда 0,02—0,1 Cu. Сплав для получения цинковой пыли готовят добавкой свинца и цинка к сплаву цинка с алюминием [5—7]. Процесс очистки цинковой пылью ведут в две стадии по принципу противотока. Цинковую пыль, содержащую вышеуказанные примеси, подают с избытком на 2-ю стадию цементации, на которой удаляют из раствора кобальт и никель. По крайней мере, часть полученного цементного осадка с избытком цинковой пыли направляют на 1-ю стадию цементации для осаждения из раствора кадмия и меди.

Авторы [8] исследовали влияние на процесс цементации PbO и оксидов, образующихся на первом переделе по Гаррису, представляющих смесь окисленных соединений свинца и сурьмы. При этом показано, что оксиды свинца в растворе способствуют более полному осаждению кобальта и никеля при их цементации цинковой пылью. Для повышения эффективности осаждения никеля предложено вводить цинковые кеки, а также сульфиды свинца и цинка [1]. В работе [9] предлагают при очистке растворов добавлять кроме сурьмы соли свинца (20—100 мг/л) и серу (100—5000 мг/л), активированный уголь, бентонит, известняк.

Цинк-электролитный завод в Debari (Индия) вступил в строй в 1967 г. [10], а в 1976 г. его производство было расширено до 45 тыс. т. При этом был введен процесс очистки электролита посредством добавки K—Sb-тартрата к цинковой пыли для цементации примесей. Вначале расход цинковой пыли составлял 62 кг/т цинка, однако начиная с 1977 г. ее удельный расход постоянно возрастал, достигнув 80 кг/т из-за снижения качества сульфидного цинкового сырья. На основе исследований по сокращению расхода пыли была разработана двустадийная схема очистки. Первая стадия предусматривала заниженную подачу цинковой пыли, а образующийся в технологии медно-кадмиевый кек выводили из процесса. На второй стадии также подают цинковую пыль, а отделенный в гидроциклоне кек возвращают на 1-ю стадию очистки. Внедрение двустадийного способа на заводе снизило расход цинковой пыли до 35—40 кг/т.

В работе [11] дано описание технология трехстадийной очистки. На 1-й стадии подают оборотную цинковую пыль со 2-й и 3-й стадий и при t = = 70÷75 °C полностью цементируют медь и кадмий, а также значительную часть кобальта. Осадок от-

деляют в двух сгустителях диаметром 9 м. Слив подогревают до 95 °C и подают на 2-ю стадию (каскад из 4-х чанов). Здесь удаляют остатки кобальта путем подачи порошка Sb_2O_3 в 1-й чан и цинковой пыли в 1-й, 3-й и 4-й чаны. Избыток цинковой пыли вместе с осадком кобальта отделяют от раствора в гидроциклонах и возвращают на 1-ю стадию очистки. Слив гидроциклона поступает на 3-ю стадию, которая служит для окончательной очистки и является буфером для раствора перед подачей его на фильтрацию. На 3-ю стадию подают небольшое количество цинковой пыли для предотвращения перехода из осадка в раствор кобальта, кадмия и меди. Для лучшей фильтруемости pH раствора поддерживают на уровне 3,6—3,8. Фильтрацию ведут на фильтр-прессах через пропиленовую ткань и крафт-бумагу. Отфильтрованный раствор подают на электролиз.

В ряде работ показана эффективность очистки растворов от кобальта путем использования бутилового ксантогената и других органических веществ типа гидроксиламина, этилендиамина, мочевины, водорастворимой соли нитрозосоединения [12; 13], солей винной кислоты [14]. В то же время отмечено [1], что присутствие органических веществ сильно тормозит цементацию кобальта из-за их адсорбции на катодных участках металлического цинка. Поэтому разработанные методы очистки от примесей [15] имеют актуальное значение не только для очистки сточных вод, но и для получения качественных растворов для электролиза.

Установлено [16], что добавки нонилфенолполиэтиленгликоля, полиэтиленгликоля ухудшают цементацию кобальта, а добавки динафтилметан-4,4-дисульфоновой кислоты не влияют на цементацию. Показано, что медь оказывает позитивное влияние на цементацию кобальта, а сурьма, наоборот, отрицательное. Также отмечено, что при t = 65÷85 °C реакция цементации Co^{2+} протекает в кинетическом режиме и описывается уравнением 1-го порядка. При этом исследуемый процесс включает в себя два периода: начальный (до 4 мин) и основной (до 10 мин), связанный с интенсивным выделением водорода.

В публикациях [17; 18] рассматривается влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на цементацию никеля цинковым порошком крупностью 54—74 мкм из растворов с содержаниями никеля и меди 180 и 200 мг/л соответственно. Добавки ПАВ составляли 15—30 мг/л. Установлено, что присутствие ПАВ ингибирует процесс цементации никеля, при этом уменьшаются размер зерен и пористость цементных осадков. С повышением температуры увеличиваются кристаллы никеля и пористость осадка.

В работе [18] также рассмотрено влияние добавки нонилфенолполиэтиленгликоля на цементацию кадмия цинковым порошком крупностью 54—74 мкм из растворов 202 мг/л Cd^{2+} + 200 мг/л Cu^{2+} при pH = 4,5. Установлено, что, в отличие от отрицательного влияния на цементацию никеля всех исследуемых ПАВ, в случае с кадмием, наоборот, процесс ускорялся. Выявлено, что константа скорости цементации кадмия в присутствии меди ($K \cdot 10^3$, см/с) уменьшается в ряду: с 4,2 в присутствии нонилфенолполиэтиленгликоля до 3,7 (без добавок), до 3,3 при добавке полиэтиленгликоля и до 2,6 в присутствии динафтилметан-4,4-дисульфоновой кислоты.

Авторами [19] отмечено, что при организации непрерывного процесса очистки растворов до допустимого содержания в них отрицательных для электролиза цинка примесей присутствие ПАВ в исходном растворе потребует увеличения расхода цинковой пыли для достижения заданного уровня очистки.

В работе [20] для цементации кобальта в качестве активатора использовали порошок Sb_2O_3. При этом были определены оптимальные условия для цементации кобальта из растворов сульфата цинка, содержащих 150 000 мг/л $ZnSO_4$ и 24 мг/л кобальта. Так, содержание Co^{2+} в растворе было снижено до 1 мг/л при следующих режимах цементации: расход цинковой пыли крупностью 120—150 мкм составлял 5 г/л; добавка Sb_2O_3 — 4 мг/л; pH раствора — 4,5, t = 85 °C. Были установлены [20] оптимальные условия очистки растворов от кобальта при добавке оксида сурьмы (III): t = = 80÷85 °C, концентрация Cu^{2+} — 200—300 мг/л, соотношение Sb : Co = (0,5÷2) : 1.

В работе [21] описан модифицированный вариант глубокой очистки растворов сульфата цинка от кобальта. Исходный раствор содержал, мг/л: 80—180 Cu, 300—450 Cd, 4—8 Co, 4—8 Ni, 5—12 Ti, 0,1—0,15 As. При оптимальных расходах цинкового порошка 3,0—3,5 г/л, рвотного камня $K(SbO)C_4H_4O_6$ — 1 мг/л, $CuSO_4$ — 25 мг/л (минимум), pH = 4,5÷4,8, t = 80÷85 °C, τ = 3,0÷3,5 ч получен очищенный раствор, содержащий 0,1 мг/л Co, < 0,3 мг/л Ni и повышенное количество (в мг/л) меди (0,13—0,15), кадмия (1,0) и таллия (2,0).

Изучены [22] условия очистки от кобальта сульфатных цинковых растворов с содержанием цин-

ка 154 000 мг/л и примесей (в мг/л): Cu — 290, Cd — 610, Co — 22, Fe — 3, Ni — 6, Sb — 2. Цементация проходила в две стадии при температуре 70 °C, pH = 4,5 и добавках Cu^{2+} — 20 мг/л, As — 100 мг/л, расходе цинкового порошка 2 г/л. На первой стадии степень очистки от кобальта составила 50 %. После второй стадии содержание кобальта в растворах понижается до <0,75 мг/л.

Исследовано [23] влияние добавок солей металлов (Cu, Cd, Pb, Sb, Sn) на кинетику цементации кобальта с использованием цинкового порошка с размером частиц 50—750 мкм и удельной поверхностью 1,74 $м^2$/г. Определен оптимальный режим цементации: температура 85 °C, добавки (в мг/л): Cu — 15, Cd — 10, Sb — 2. Установлено, что процесс цементации кобальта описывается кинетическим уравнением 1-го порядка и энергия активации составляет 51 кДж/моль. Показаны значительные отличия в цементации кобальта из промышленного и синтезированного растворов.

Исследования, проведенные в работе [24], доказали, что при цементации кобальта с добавками Sb_2O_3 происходит соосаждение сурьмы с кобальтом и получаемый цементный продукт содержит в этом случае металлическое соединение типа CoSb.

Изучена [25] цементация кобальта цинковым порошком из раствора состава, мг/л: 13—28 Co, 3,0 Sb_2O_3, 150 000 Zn при pH = 5,0. Определен оптимальный режим цементации, при котором содержание кобальта в растворе составляет <0,5 мг/л: t = 85 °C, τ = 90 мин, скорость перемешивания пульпы — 300 об/мин, расход цинкового порошка (крупность < 55 мкм) — 1,6 г/л.

Определены [26] оптимальные условия цементации кобальта и никеля в присутствии активирующих добавок $CuSO_4$ и $KSbC_4H_2O_6$: t = 80 °C, τ = 75 мин, расход цинкового порошка — 1500 % (от стехиометрии), отношение Sb : Co = 1. Отмечается, что при увеличении продолжительности очистки (τ > 75 мин) фиксируется частичное растворение цементных осадков. Отсутствие меди в растворе очень сильно влияет на цементацию никеля, в меньшей степени влияет отсутствие мышьяка.

Показано [27] отрицательное влияние цинка на цементацию кобальта. Отмечено, что при концентрации цинка >50 000 мг/л через 3 ч из раствора удалялось только несколько процентов кобальта. Процесс цементации протекал на вращающемся диске из металлического цинка при t = 90 °C, исходной концентрации кобальта 10 мг/л, pH = 3,3, без активирующих добавок.

Исследован [28] механизм удаления кобальта цинковой пылью с добавлением As_2O_3 и Cu в гальванической ячейке с мембраной и цинковым анодом и медным катодом. Дана конструкция ячейки. Приведены катодные реакции: $2H^+ + 2e^- = H_2$ (г) , $2Co^{2+} + 2HAsO_2 + 6H^+ + 10e^- = 2CoAs + 4H_2O$ и анодная реакция: $Zn = Zn^{2+} + 2e$. Показано, что степень удаления кобальта возрастает с увеличением температуры и количества добавляемого As_2O_3. Дозировка Cu^{2+} ускоряет выделение кобальта, что объясняется образованием гальванической пары между цинком и медью. При дозировке активирующих добавок картина цементации кобальта существенно меняется. Приводятся [28; 29] сравнительные данные скоростей цементации кобальта, отн. ед.: 1 (без добавок), 1,1 (добавка медь), 3,0 (сурьма), 18,0 (медь + сурьма) при температуре 73 °C, содержании в исходном растворе, мг/л: Co — 30, Cu — 30, Sb — 1,5, расходе цинковой пыли 4 г/л, pH = 3,6.

В работах [2; 9; 30] отмечено, что влияние ПАВ на процессы цементации состоит в том, что они, адсорбируясь на поверхности цементационных элементов, создают дополнительное сопротивление в электрической цепи, в результате чего снижается ток. В макроэлектролизе заданный ток легко поддерживается путем изменения подводимого к ванне напряжения, а в маломощных цементационных элементах для преодоления дополнительного сопротивления пришлось бы подбирать гальваническую пару с большой величиной ЭДС. В конечном итоге наличие ПАВ в растворах, подвергаемых цементации, ведет к увеличению времени процесса, необходимого для достижения заданного остаточного содержания осаждаемого металла в растворах [30—34].

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует, что практически на всех заводах реализована трехстадийная схема очистки, включая промежуточную очистку для частичного вывода меди из процесса. Известно, что для глубокой очистки растворов от кобальта и никеля необходимы повышенный расход цинковой пыли с крупностью менее 55 мкм, обязательные добавки соединений сурьмы и присутствие в растворе меди. Существенное снижение расхода цинковой пыли было достигнуто на цинковом заводе «Цинкур» (Kokkola, Финляндия) за счет использования на стадии цементации триоксида мышьяка [1]. Кроме того, на указанном заводе существуют различия с другими известными схемами очистки, связанные с последовательностью

проведения операций: после промежуточной стадии частичной очистки от меди на 1-й стадии проводится глубокая очистка от кобальта и никеля (в большинстве заводов — от меди и кадмия), а на конечной стадии — глубокая очистка от кадмия (на других предприятиях — от кобальта и никеля).

В связи с вышесказанным в настоящей работе была исследована схема очистки с глубоким осаждением кобальта и никеля на 1-й стадии.

Цель работы — поиск новых вариантов глубокой цементационной очистки растворов, позволяющих сократить расходы цинковой пыли и активирующих добавок (соединений сурьмы и меди) в технологическом процессе и улучшить качество очищенного раствора (за счет снижения в нем содержаний кобальта, никеля, кадмия), подаваемого на электролиз цинка.

Экспериментальная часть

В работе предлагается следующая технология цементационной очистки промышленных растворов:

— предварительная стадия — цементационная очистка растворов от меди до ее концентрации 90—110 мг/л (t = 50 °C, τ = 30 мин, расход цинковой пыли m = 0,2÷0,4 г/л);

— 1-я стадия — совместное осаждение меди, кадмия, кобальта, никеля с добавкой триоксида сурьмы (t = 80 °C, τ = 1 ч, m = 2÷3 г/л, дозировка по сурьме — 3—6 мг/л);

— 2-я стадия — глубокая очистка растворов от всех оставшихся после 1-й стадии примесей (t = 75÷80 °C, τ = 1 ч, m = 2÷3 г/л, дозировка медного купороса по меди — 0—50 мг/л, дозировка по сурьме — 2—3 мг/л).

Общий расход реагентов составил: цинковая пыль — 4,2—6,4 г/л, дозировка медного купороса по меди — 50 мг/л, дозировка по сурьме — 5—9 мг/л.

Расходные показатели цинковой пыли и реагентов показаны в некоторых пределах, что связано с разным содержанием примесей в используемом в опытах нейтральном промышленном цинковом растворе.

В качестве исходных материалов применялись:

— нейтральные промышленные цинковые растворы состава (средние данные), мг/л: Zn — 136 800, Co — 4,09, Cd — 562, Cu — 306, Ni — 3,85, Sb — 0,41, As — 0,35, $Fe_{общ}$ — 91,1, Fe^{2+} — 22,9;

— раствор триоксида сурьмы — суспензия с концентрацией по твердому 800 мг/л;

— раствор сульфата меди;

— мелкодисперсная цинковая пыль.

На стадии предварительного осаждения проводили цементацию меди из цинковых растворов, получаемых при выщелачивании обожженного цинкового концентрата, используя цинковую пыль (40—60 % фракции —0,063 мм).

В результате после предварительного осаждения были получены фильтраты, используемые на 1-й стадии цементационной очистки, с различным содержанием меди:

Номер фильтрата	1	2	3	4	5	6	7
Cu, мг/л	65	93	100	115	124	200	300

На первой стадии цементационной очистки в исходный фильтрат с различным остаточным содержанием меди (от 65 до 300 мг/л), после ее предварительного осаждения, добавляли сурьму в виде пульпы Sb_2O_3 из расчета, что Sb : (Co + Ni) = 1 : 1, и цинковую пыль крупностью –0,063 мм для осаждения примесей (Cu, Cd, Co и Ni) с расходом 2,5 г/л. Цементацию на 1-й стадии вели при температуре 80 °C в течение 1 ч. Указанные параметры (расход цинковой пыли, температура и продолжительность процесса) были определены при проведении дополнительных опытов с использованием фильтратов, полученных после предварительного осаждения меди до ее концентраций 90—110 мг/л. Было установлено влияние содержания меди в фильтратах после предварительного осаждения на остаточное содержание кадмия и кобальта в растворе после 1-й стадии цементации:

Cu, мг/л	65	93	100	111	124	200	300
Cd, мг/л	0,12	0,13	0,15	0,25	2,6	4,8	104,5
Co, мг/л	0,26	0,21	0,22	0,27	0,30	0,35	2,62

Видно, что содержание кадмия и кобальта в растворе после 1-й стадии очистки снижается с уменьшением содержания меди в растворе после стадии предварительной цементации. Таким образом, можно было сделать предварительный вывод, что для получения приемлемых для электролиза цинка показателей кадмия и кобальта необходимо достигать содержание меди в растворе после предварительной цементации 90—110 мг/л.

Как было отмечено выше, для установления более точных режимов проведения очистки была поставлена дополнительная серия опытов, в ходе которой определяли температуру и продолжительность протекания процесса, дозировку

Таблица 2. **Химический анализ растворов (мг/л) после 1-й стадии очистки от примесей, отрицательно влияющих на электролиз цинка**

Table 2. Chemical analysis of solutions (mg/L) after the first stage of purification from impurities that negatively affect zinc electrolysis

t, °C	Cd	Co	Ni
75	0,15	0,39	0,31
80	0,11	0,22	0,31
85	0,07	0,41	0,21

цинковой пыли и активирующих добавок. Также была доказана необходимость стадии предварительного осаждения меди до указанных концентраций 90—110 мг/л. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из полученных данных (табл. 2) видно, что с повышением температуры наблюдается снижение содержания некоторых примесей в фильтрате, однако в случае с кобальтом при t = 85 °C через 1 ч протекает обратное растворение с ростом его количества. Поэтому можно считать целесообразным применение температурного режима в 80 °C, так как концентрация других примесей колеблется в допустимых пределах.

Были также поставлены опыты по цементации примесей на 1-й и 2-й стадиях очистки при разных расходах цинковой пыли (табл. 3) при расходах меди и сурьмы 50 и 2 мг/л соответственно.

Как видно из приведенных данных (табл. 3), при расходах цинковой пыли от 2,5 до 4,0 г/л были получены приемлемые для 1-й стадии результаты очистки растворов. На 2-й стадии при высоком качестве раствора после 1-й стадии получены стабильно высокие показатели очистки от кобальта и кадмия на уровне 0,2 и 0,1 мг/л соответственно при расходе цинковой пыли 1,5 г/л.

Были проведены исследования с различными добавками реагентов, выступающих в роли катализатора цементации, а именно с раствором сульфата меди с концентрацией по меди 50 мг/л и с сурьмой в виде пульпы Sb_2O_3 с концентрацией по сурьме 6—7 мг/л на 2-й стадии очистки. Результаты сведены в табл. 4.

Из полученных данных (табл. 4) видно, что при введении на 2-й стадии цементации 50 мг/л меди и 2 мг/л сурьмы количество примесей в очищенном растворе сводится к минимуму. Увеличение

Таблица 3. **Концентрация примесей в растворе (мг/л) после очистки при разных дозировках цинковой пыли (г/л)**

Table 3. Concentration of impurities (mg/L) in the solution after purification at different zinc dust dosages (g/L)

1-я стадия				2-я стадия			
Цинковая пыль	Cd	Co	Ni	Цинковая пыль	Cd	Co	Ni
2,5	0,24	0,20	0,29	1,5	0,105	0,233	0,218
3,0	0,23	0,19	0,23	2,0	0,103	0,209	0,162
4,0	0,22	0,13	0,19				

Таблица 4. **Содержание примесей в растворе после очистки цинковой пылью при изменении дозировки активирующих добавок на 2-й стадии цементации (τ = 1 ч, *t* = 80 °C, расход цинковой пыли 2,5 г/л)**

Table 4. Impurity content in the solution after purification with zinc dust when varying the dosage of activating additives at the second stage of cementation (τ = 1 h, *t* = 80 °C, zinc dust consumption 2.5 g/L)

Дозировка реагентов на 2-й стадии цементации, мг/л		Cd, мг/л		Co, мг/л	
Cu	Sb	Раствор после 1-й стадии цементации	Очищенный раствор после 2-й стадии	Раствор после 1-й стадии цементации	Очищенный раствор после 2-й стадии
0	2	0,32	0,11	0,37	0,33
50	2	0,20	0,10	0,35	0,14
50	0	0,15	0,10	0,26	0,28
50	4	0,35	2,59	0,45	0,43

Таблица 5. **Содержание кобальта и кадмия (мг/л) на 1-й стадии очистки при увеличении продолжительности процесса**

Table 5. Cobalt and cadmium content (mg/L) at the first stage of purification with increasing process duration

τ, мин	Cd	Co
0	516	3,54
30	15,5	1,41
60	15,8	0,73
90	59,3	1,64
120	104,5	2,62

дозировки сурьмы до 4 мг/л на 2-й стадии очистки при одновременном дополнительном введении ионов меди до 50 мг/л ухудшает качество раствора — в очищенном растворе наблюдается возрастание количества кадмия до 2,59 мг/л и кобальта до 0,43 мг/л.

В табл. 5 приведены данные по влиянию продолжительности проведения цементации на 1-й стадии на качество полученного раствора. Расход цинковой пыли составлял 2,5 г/л. На первой стадии цементации использовали раствор после выщелачивания продуктов обжига цинковых концентратов без проведения стадии предварительного осаждения меди. Содержание в нем меди составляло 300 мг/л.

Из табл. 5 следует, что минимальное содержание примесей наблюдается через 60 мин протекания 1-й стадии процесса, а при увеличении ее продолжительности возрастает содержание как кадмия, так и кобальта, что указывает на их обратное растворение. Приведенные в табл. 5 данные еще раз свидетельствуют о необходимости предварительной цементации меди в растворе до концентрации 90—110 мг/л.

В табл. 6 показаны сравнительные данные цементационной очистки растворов по известной [1] и разработанной технологиям.

Выводы

1. Предложена новая схема цементационной очистки цинковых растворов, включающая:

— предварительную цементацию примесей цинковой пылью в растворах после стадии выщелачивания продуктов обжига до концентраций в них меди 90—110 мг/л;

— проведение первой стадии цементации от кобальта и никеля и других примесей цинковой пылью крупностью –0,063 мм при температуре 80 °C с добавкой соединений сурьмы;

— осуществление второй стадии цементации цинковой пылью крупностью –0,063 мм от кадмия и других примесей при температуре 80 °C с добавкой соединений меди и сурьмы.

2. Экспериментально доказана необходимость в предварительном осаждении меди из растворов выщелачивательного цеха до 90—110 мг/л перед первой стадией очистки, что значительно улучшает показатели цементационной очистки растворов.

3. Разработанный метод позволяет снизить содержание примесей в исходном растворе до необходимых для электролиза высококачественного цинка SHG пределов. При этом расход цинковой пыли на 1-ю и 2-ю стадии должен снизиться до 35 кг/т цинка.

Таблица 6. **Сравнительные данные известной и разработанной технологий**

Table 6. Comparative data of the known and developed technologies

№	Известная технология	Разработанная технология
1	Частичная цементационная очистка от меди	Предварительная стадия цементационной очистки от меди до концентрации в растворе 90–110 мг/л
2	Первая стадия цементации – медно-кадмиевая очистка	Первая стадия цементации – очистка от примесей: Co, Ni, Cd, Cu и др.
3	Вторая стадия цементации – очистка от Co, Ni и других цементных примесей	Вторая стадия цементации – глубокая очистка от цементных примесей, оставшихся в фильтрате после 1-й стадии цементации
4	Суммарный расход цинковой пыли крупностью –0,63 мм на 1-ю и 2-ю стадии цементации – 75 кг/т	Суммарный расход цинковой пыли крупностью –0,63 мм на 1-ю и 2-ю стадии цементации – 35 кг/т
5	Содержание в очищенном растворе, мг/л: Co – 0,28; Cd – 0,53; Ni – 0,31; Sb – 0,12; Cu – 0,18	Содержание в очищенном растворе, мг/л: Co – 0,1; Cd – 0,1; Ni – 0,2; Sb – 0,015; Cu – 0,069

Список литературы/References

1. Колесников А.В. Исследование и разработка процессов получения высококачественного цинка из сырья с повышенным содержанием кобальта и никеля: Дис. ... докт. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2007.
2. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Метал-лургия, 1981. 113 с.
3. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.
4. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 462 с.
5. Агеенко Е.И., Колесников А.В., Павловский Д.А. Исследование кинетики цементации кадмия в присутствии флокулянта. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 2023;16(2):287—299.
Ageenko E.I., Kolesnikov A.V., Pavlovsky D.A. Study of the kinetics of cadmium cementation in the presence of a flocculant. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry.* 2023;16(2):287—299. (In Russ.).
6. Danuta K. Cementation purification of industrial solutions of zinc sulfate. *Rud Imetaleniezel.*1979;24(2):65—75.
7. Quathers R. The method of purification of the electrolyte in hydrometallurgy of zinc. *Metallurgie.* 1976;16(3):164—166.
8. Abrasheva B., Karoleva V. The influence of lead oxide on the deposition of cobalt and nickel from zinc sulfate solutions by zinc dust. Study of the conditions for using oxides of the first stage according to Harris as an activating additive. *Godishn. Institute of Nonferrous Metallurgy.* 1977;15:19—39.
9. Алкацев В.М., Алкацева М.И. Влияние ПАА клея на процессы цементации меди, кадмия и кобальта. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1991;(2):119—120.
Alkatsev V.M., Alkatseva M.I. The influence of PAA glue on the processes of cementation of copper, cadmium and cobalt. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 1991;(2):119—120. (In Russ.).
10. Агеенко Е.И., Колесников А.В., Павловский Д.А. Исследование кинетики цементации кадмия в присутствии ПАВ. *Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия.* 2023;15(2):107—115.
Ageenko E.I., Kolesnikov A.V., Pavlovsky D.A. Investigation of cadmium cementation kinetics in the presence of surfactants. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2023;15(2):107—115. (In Russ.).
https://doi.org/10.14529/chem230210
11. Колесников А.В. К вопросу очистки растворов от кобальта цинковой пылью. *Цветная металлургия*. 2012;(1):42—47.
Kolesnikov A.V. On the issue of cleaning solutions from cobalt with zinc dust. *Non-Ferrous Metallurgy.* 2012;(1):42—47. (In Russ.).
12. Поляков М.Л., Полякова Е.М., Полякова О.М. Способ очистки сульфатных цинковых растворов от никеля и кобальта. Авт. св-во 358271 (СССР). 1985.
13. Колесников А.В. Восстановление меди металлическим цинком в водных растворах в присутствии высокомолекулярных ПАВ. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2016;18(1):46—55.
Kolesnikov A.V. Reduction of copper by metallic zinc in aqueous solutions in the presence of high molecular weight surfactants. *Condensed Matter and Interphases.* 2016;18(1):46—55. (In Russ.).
14. Bockman O., Ostvold T. The effect of tartaric acid salts on the cementation of cobalt from a solution of zinc sulfate on a rotating zinc disk. *Hydrometallurgy.* 2000;55(1):107—112. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00079-1
15. Палант А.А., Брюквин В.А. Очистка гидрометаллургических растворов от органических примесей. *Цветные металлы*. 2001;(1):87—89.
Palant A.A., Bryukvin V.A. Purification of hydrometallurgical solutions from organic impurities. *Non-Ferrous Metals.* 2001;(1):87—89 (In Russ.).
16. Karavasteva M. The effect of certain surfactants on the cementation of cobalt from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper or antimony. *Canadian Metallurgical Quarterly.* 2001;40(2):179—184. https://doi.org/10.1179/000844301794388416
17. Karavasteva M. Effect of surfactants on the cementation of nickel with zinc powder from zinc sulfate solutions in the presence of copper. *Canadian Metallurgical Quarterly.* 1999;38(3):207—209.
https://doi.org/10.1179/cmq.1999.38.3.207
18. Karavasteva M. The influence of copper on the effect of certain surfactants during the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy.* 1998;48(3):361—366.
https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00009-7
19. Wang T., Lin G., Gu L., Hu T., Xie T., Qu H., Wang S., Zhang L., Cheng S., Liu J. Role of organics on the purification process of zinc sulfate solution and inhibition mechanism. *Materials Research Express.* 2019;6(10):106588. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3dc5
20. Dai J., Wang D., Q. Jiang L., Jin M. Removal of cobalt from zinc sulfate solutions using the addition of antimony trioxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2002;12(6):1172—1175.
21. Ragyavan R., Mohanan P.K., Verma S.K. Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process. *Hydrometallurgy.* 1999;51(2):187—206.
https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00076-0
22. Jiang L., Wang D., Dai J., Jin M., Wei X. Zinc powder consumption decrease in cobalt removal from zinc leaching solution with arsenic oxide. *Nonferrous Metals (China).* 2003;55(1):90—95.
23. Dreher T.M., Nelson A., Demopoulos G.P., Filippou D. The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. *Hydrometallurgy.* 2001;60(2):105—116. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00152-3
24. Guo Zhang-cheng, Yan Jiang-fend, Yang Xian-wan. Mechanism of Sb_2O_3 in removal of cobalt in zinc sulfate solutions. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals.* 2000;10(5):697—700.

25. Liu Z., Tang C., Zhang D., Guo X., Chen H. Study on the purifying processes for zinc leach solutions with antimony trioxides. *Journal of Central South University of Technology (China).* 2000;31(3):225—227.
26. Boyanov B.S., Konareva V.V., Kolev N.K. Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy.* 2004;73(1-2):163—168. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.09.002
27. Tozawa K., Nishimura T., Akahori M., Malaga M.A. Comparison between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides. *Hydrometallurgy.* 1992;30(1-3):445—461. https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90099-L
28. Bøckman O., Østvold T., Voyiatzis G.A., Papatheodorou G.N. Raman spectroscopy of cemented cobalt on zinc substrates. *Hydrometallurgy.* 2000;55(1):93—105. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00080-8
29. Багаев А.С. Оптимальное содержание ионов меди и степень извлечения кобальта при цементационной очистке цинковых растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1981;(4):57—58.
Bagaev A.S. Optimal content of copper ions and the degree of cobalt extraction during cementation cleaning of zinc solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 1981;(4):57—58. (In Russ.).
30. Колесников А.В., Цыганова И.В. Исследование влияния флокулянтов на кинетические параметры восстановления меди в водном растворе металлическим цинком. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2019;(3):4—11. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-4-11
Kolesnikov A.V., Tsyganova I.V. Investigation of flocculant influence on the kinetic parameters of copper recovery in aqueous solution with metal zinc. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2019;(3):4—11. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-4-11
31. Zahmati F., Shayesteh K., Vahidfard V. Removal of cadmium in process of nickel production out of cold purification waste of zinc factories. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D.* 2024:1—10. https://doi.org/10.1007/s40033-023-00617-0
32. Abbasi P., Shayesteh K., Vahidfard V., Jangara H. Removal of cadmium in the cold purification step by semi-batch process. *Chemical Review and Letters.* 2023;6(4):449—460. https://doi.org/10.22034/crl.2023.408052.1234
33. Granata G., Tsendorj U., Liu W., Tokoro C. Direct recovery of copper nanoparticles from leach pad drainage by surfactant-assisted cementation with iron powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2019;580:123719. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123719
34. Колесников А.В., Працкова С.Е. Теория и практика очистки растворов цинковой пылью в гидрометаллургии. Экспериментальные и теоретические данные. Рига: Palmarium Academic Publishing, 2017. 130 с.

Информация об авторах

Александр Васильевич Колесников – д.т.н., заведующий кафедрой аналитической и физической химии Челябинского государственного университета (ЧелГУ).
https://orcid.org/0000-0002-9747-1241
E-mail: avkzinc@csu.ru

Егор Игоревич Агеенко – ст. преподаватель кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ.
https://orcid.org/0000-0002-2701-9831
E-mail: ag-40@mail.ru

Information about the authors

Alexander V. Kolesnikov – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of analytical and physical chemistry of Chelyabinsk State University.
https://orcid.org/0000-0002-9747-1241
E-mail: avkzinc@csu.ru

Egor I. Ageenko – Senior Lecturer at the Department of analytical and physical chemistry of Chelyabinsk State University.
https://orcid.org/0000-0002-2701-9831
E-mail: ag-40@mail.ru

Вклад авторов

А.В. Колесников – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования.

Е.И. Агеенко – осуществление расчетов, анализ результатов исследования.

Contribution of the authors

A.V. Kolesnikov – development of the main concept, setting the goals and objectives of the study.

E.I. Ageenko – conducting calculations and analyzing the research results.

Статья поступила в редакцию 14.02.2024, доработана 04.07.2024, подписана в печать 08.07.2024
The article was submitted 14.02.2024, revised 04.07.2024, accepted for publication 08.07.2024

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ / METALLURGY OF NON-FERROUS METALS

УДК 669.63
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-22-32

Научная статья
Research article

Влияние ультразвуковой обработки на выщелачивание олова из отслуживших дисплеев в растворах серной, соляной и метансульфоновой кислот

Э.Б. Колмачихина, О.Б. Колмачихина, Я.А. Янкина, З.М. Голибзода, П.А. Брижеватая, Д.С. Седельникова, Р.Э. Хабибулина

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Эльвира Барыевна Колмачихина (e.b.khazieva@urfu.ru)

Аннотация: Изучены физико-химические закономерности выщелачивания олова с поверхности стеклянных подложек отслуживших дисплеев в соляной, серной и метансульфоновой кислотах. Установлено влияние концентрации указанных кислот (0,1–1,0 н), продолжительности (10–60 мин), температуры (298–353 К) и интенсивности ультразвуковой обработки (УЗО) (120–300 Вт/см^2) на показатели выщелачивания. Показано, что ультразвуковое воздействие оказывает положительное влияние на сернокислотное выщелачивание олова, позволяя повышать его извлечение на 14–16 %. При выщелачивании в растворах соляной и метансульфоновой кислот УЗО приводила к снижению извлечения олова до 28 и 1,7 % соответственно, что связано с их разложением под действием ультразвука. Частные порядки реакций выщелачивания олова по HCl, H_2SO_4 и CH_3SO_3H составили 0,8, 1,4 и 1,1, при воздействии ультразвука частные порядки изменялись следующим образом для соответствующих кислот: 1,5, 1,1 и 0,3. Увеличение температуры с 298 до 333 К значительно повышало извлечение олова в серной и соляной кислотах. Повышение температуры до 353 К приводило к снижению концентрации ионов олова через 10–20 мин процесса, что, вероятнее всего, связано с гидролизом и осаждением олова. Рассчитанные величины кажущейся энергии активации растворения оксида олова без и с использованием УЗО в растворах HCl составили 40,4 и 22,9 кДж/моль соответственно. В случае использования H_2SO_4 кажущаяся энергия активации составила 4,0 кДж/моль, а при акустическом воздействии – 29,0 кДж/моль. Таким образом, проведенные исследования показали, что выщелачивание олова из стекол отслуживших дисплеев протекает в кинетическом режиме при использовании HCl и в диффузионном режиме в растворах H_2SO_4, а УЗО способствует переходу процессов в смешанный режим.

Ключевые слова: олово, серная кислота, соляная кислота, метансульфоновая кислота, выщелачивание, ультразвук.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00129, https://rscf.ru/project/22-79-00129/

Для цитирования: Колмачихина Э.Б., Колмачихина О.Б., Янкина Я.А., Голибзода З.М., Брижеватая П.А., Седельникова Д.С., Хабибулина Р.Э. Влияние ультразвуковой обработки на выщелачивание олова из отслуживших дисплеев в растворах серной, соляной и метансульфоновой кислот. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2024;30(4):22–32.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-22-32

Effect of ultrasonic treatment on tin recovery from decommissioned displays in sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acid solutions

E.B. Kolmachikhina, O.B. Kolmachikhina, Ya.A. Yankina, Z.M. Golibzoda, P.A. Brizhevataya, D.S. Sedel'nikova, R.E. Khabibulina

Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

✉ Elvira B. Kolmachikhina (e.b.khazieva@urfu.ru)

Abstract: The study investigates the physicochemical patterns of tin leaching from the surface of glass substrates from decommissioned displays in hydrochloric, sulphuric, and methanesulphonic acids. The effects of acid concentration (0.1–1.0 N), duration (10–60 min), temperature

© 2024 г. Э.Б. Колмачихина, О.Б. Колмачихина, Я.А. Янкина, З.М. Голибзода, П.А. Брижеватая, Д.С. Седельникова, Р.Э. Хабибулина

(298–353 K), and ultrasonic treatment intensity (UST) (120–300 W/cm^2) on leaching performance were evaluated. It was demonstrated that ultrasonic treatment positively impacts sulphuric acid leaching of tin, increasing its recovery by 14–16 %. However, during leaching in hydrochloric and methanesulphonic acid solutions, UST led to a reduction in tin recovery to 28 % and 1.7 %, respectively, due to acid decomposition under ultrasound. The partial reaction orders for tin leaching in HCl, H_2SO_4, and CH_3SO_3H were determined to be 0.8, 1.4, and 1.1, respectively, and changed to 1.5, 1.1, and 0.3 under ultrasound for the corresponding acids. An increase in temperature from 298 K to 333 K significantly improved tin recovery in sulphuric and hydrochloric acids. However, raising the temperature to 353 K led to a decrease in tin ion concentration after 10–20 min, likely due to tin hydrolysis and precipitation. The calculated apparent activation energies of tin oxide dissolution in HCl solutions were 40.4 kJ/mol without UST and 22.9 kJ/mol with UST. For H_2SO_4, the apparent activation energy was 4.0 kJ/mol, increasing to 29.0 kJ/mol under ultrasonic treatment. Therefore, the study showed that tin leaching from glass substrates of decommissioned displays proceeds in a kinetic regime when HCl is used and in a diffusion regime in H_2SO_4 solutions, with ultrasonic treatment facilitating the transition to a mixed regime.

Keywords: tin, sulphuric acid, hydrochloric acid, methanesulphonic acid, leaching, ultrasound.

Acknowledgements: This research was funded by a grant from the Russian Science Foundation, Project No. 22-79-00129, https://rscf.ru/en/project/22-79-00129/

For citation: Kolmachikhina E.B., Kolmachikhina O.B., Yankina Ya.A., Golibzoda Z.M., Brizhevataya P.A., Sedel'nikova D.S., Khabibulina R.E. Effect of ultrasonic treatment on tin recovery from decommissioned displays in sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acid solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2024;30(4):22–32. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-22-32

Введение

Одним из основных видов отслуживших электронных устройств являются экраны и мониторы. На эту категорию приходится около 10 % от общей массы образующихся электронных отходов. Практически во всех экранах и мониторах дисплеи содержат оксид индия—олова (indium tin oxide, далее ITO). ITO (90 % In_2O_3, 10 % SnO_2) прозрачен для видимого света и обладает электропроводностью, применяется в качестве токопроводящего слоя, который наносят на стеклянную подложку дисплея [1]. Кроме того, ITO широко используется при производстве солнечных батарей, оптических покрытий, антистатических пленок и теплозащиты.

Основной объем получаемого ITO (около 75 %) применяется в производстве плоских панельных дисплеев (Flat Panel Display). Дисплеи мониторов состоят из нескольких слоев: поляризационные фильтры, стеклянные подложки и жидкие кристаллы. На поверхность стеклянной подложки наносят слой ITO толщиной 50—200 нм [2], а на обратную сторону подложки прикрепляют слой поляризатора из поливинилацетатной пленки. Содержание индия и олова в стеклянных подложках составляет 100—350 мг/кг [3; 4] и 25—60 мг/кг [5; 6] соответственно. Но несмотря на низкое содержание индия в стеклянных подложках, такое содержание сопоставимо с содержанием индия в цинковых концентратах, которые получают из сульфидных руд [7]. Поэтому отслужившие мониторы служат наиболее перспективным вторичным источником индия.

Олово является дефицитным металлом [8; 9], который относится к стратегическим металлам во многих странах. С ускоряющимся развитием индустрии полупроводников и электромобилей увеличилось и потребление олова. Выделение олова из вторичных источников позволит снизить нехватку минеральных ресурсов и уменьшить загрязнение окружающей среды.

В исследованиях, направленных на переработку жидкокристаллических дисплеев, чаще всего делают акцент на поведение индия ввиду его высокого содержания в ITO. Несмотря на небольшое содержание олова в ITO, изучение способов его извлечения позволит комплексно решить проблему переработки отслуживших дисплеев.

Переработка стеклянных подложек начинается с предварительной подготовки, которая может включать стадии удаления поляризатора, дробления, измельчения и обогащения [10—13]. Последующая металлургическая переработка может осуществляться пирометаллургическими (восстановление и отгонка соединений индия и олова) [14] и/или гидрометаллургическими (выщелачивание, жидкостная экстракция, цементация и др.) [15—19] способами.

В данном исследовании была проведена сравнительная оценка скорости выщелачивания олова с поверхности стеклянных подложек в соляной, серной и метансульфоновой кислотах. Применяемые в работе кислоты относятся к сильным: их можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения их силы, выраженной через константу диссоциации (pK_{d1}): CH_3SO_3H (–1,86), H_2SO_4 (–3), HCl (–7) [20—22]. Для ускорения процесса выщелачивания ITO использовали ультразвуковую обработку (УЗО), которая оказывает термическое, механическое и сонохимическое воздействия [23—30].

Целью данной работы являлось исследование влияния ультразвуковой обработки, температуры, концентрации и типа исследуемых кислот на физико-химические закономерности растворения олова с поверхности измельченных стеклянных подложек отслуживших жидкокристаллических дисплеев.

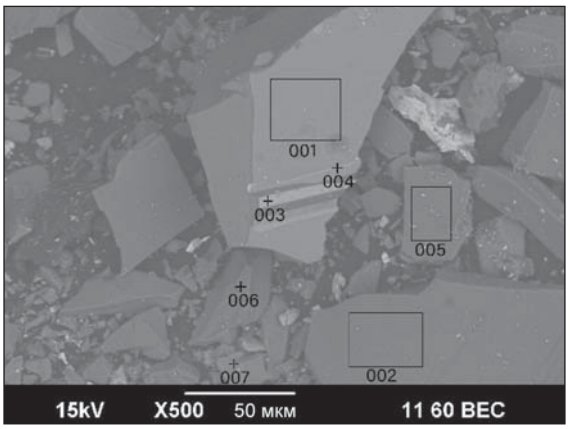
Методика эксперимента

Материалы, оборудование и методы исследования

Стеклянные подложки отслуживших жидкокристаллических дисплеев предварительно промывали водой, сушили на воздухе, затем выдерживали при температуре 463 К для размягчения и удаления пленки ручным способом. Очищенные стеклянные подложки измельчали в стержневой мельнице. Выделяли фракцию –1 мм измельченного материала методом рассева. Данную фракцию использовали для проведения дальнейших экспериментов. После тщательного усреднения материала отбирали представительную пробу методом квартования для последующего химического анализа на атомно-абсорбционном спектрофотометре (ААС) «novAA 300» (Analytik Jena, Германия). Гранулометрический состав материала определяли с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц HELOS&RODOS (Sympatec GmbH, Германия). Морфологию образцов измельченного материала и его химический состав изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LA (JEOL, Япония), снабженного системой энергодисперсионного микроанализа JED-2300 (JEOL, Япония).

Основная масса материала (>85 %) включала частицы неправильной формы крупностью менее 300 мкм (рис. 1). Согласно данным элементного анализа и ранее проведенным исследованиям, в материале преобладали оксиды алюминия, кремния и кальция. На поверхности стекла (рис. 1, т. *1*) присутствовали соединения индия, олова, а на поверхности токопроводящих дорожек — молибдена (рис. 1, т. *3*, *4*). Измельченные стеклянные подложки дисплеев содержали, мг/кг: In — 174,8, Sn — 1,7.

В экспериментах использовали серную H_2SO_4 (ХЧ), соляную HCl (ХЧ) и метансульфоновую CH_3SO_3H (ХЧ) кислоты. Исходные растворы кислот готовили разбавлением концентрированных кислот при перемешивании на магнитной мешалке.



Элемент	Номер области измерения						
	001	002	003	004	005	006	007
Mg	2,1	1,7	0,9		1,6		4,0
Al	10,3	19,0	5,0	23,3	18,3	12,8	19,8
Si	77,8	67,2	73,2	61,7	67,8	48,8	69,5
Ca	2,9	12,1	2,1	1,3	12,3	38,5	6,7
Cr	–	–	12,7	–	–	–	–
Fe	–	–	3,2	–	–	–	–
Mo	–	–	2,3	13,7	–	–	–
In	5,5	–	–	–	–	–	–
Sn	1,3	–	–	–	–	–	–

Рис. 1. СЭМ-изображение и элементный состав (%) измельченных стеклянных подложек дисплеев

Fig. 1. SEM image and elemental composition (%) of crushed glass substrates from displays

Ультразвуковую обработку проводили с помощью аппарата УЗТА-0,1/28-О (ООО «Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ», г. Бийск), оснащенного излучателем погружного типа, при частоте 28 ± 2,5 кГц и интенсивности ультразвукового воздействия (*I*) 120—300 Вт/см^2.

Выщелачивание измельченных стекол

Опыты по выщелачиванию проводили в термостатируемом реакторе объемом 0,5 дм^3 при температуре T = 298÷353 К, продолжительности τ = = 10÷60 мин, концентрации кислот 0,1—1,0 н, соотношении жидкого и твердого Ж : Т (см^3/г) = 10 : 1.

Растворы кислот с заданной концентрацией заливали в реактор, герметизировали, нагревали до заданной температуры при постоянном перемешивании. Затем в реактор погружали ультразвуковой излучатель на фиксированную глубину, загружали навеску материала (20 г), включали ультразвуковой генератор и далее автоматически поддерживали температуру пульпы с точностью ±2 К.

Пульпу после выщелачивания фильтровали, кек промывали дистиллированной водой. Далее кек подвергали кислотной обработке при $T = 363$ K в 20 %-ном растворе соляной кислоты в течение нескольких часов для полного перехода металлов в раствор. После кислотной обработки кек также фильтровали и промывали дистиллированной водой. Пробы, отобранные в процессе выщелачивания, фильтраты после выщелачивания и кислотной обработки и промывные воды анализировали на содержание ионов олова с помощью ААС (novAA300, Analytik Jena, Германия). Общее извлечение олова (α_{Sn}) оценивали по его содержанию в фильтратах и промывных водах.

Обработка экспериментальных данных

Степень извлечения олова оценивали с учетом объемов отбираемых проб по формуле

$$\alpha^i_{Sn} = \frac{C^i(V_{исх} - V_{пробы}(i-1)) + \sum_1^{i-1}(C^i V_{пробы})}{G_{Sn}} \cdot 100, \quad (1)$$

где α^i_{Sn} — степень извлечения олова к моменту отбора i-й пробы, %; C^i — концентрация олова в i-й пробе, г/дм^3; $V_{пробы}$ — объем пробы, дм^3; $V_{исх}$ — исходный объем раствора выщелачивания, дм^3; G_{Sn} — масса олова в навеске материала, г.

Кинетические характеристики (частные порядки реакций, кажущиеся энергии активации) определяли путем нахождения мгновенной скорости выщелачивания в начальный момент времени (υ_0) через построение касательных к кривым $\alpha_{Sn} = f(\tau)$. Касательные проводили через точку начала координат.

Результаты и их обсуждение

Влияние интенсивности УЗО на извлечение олова

Интенсивность ультразвукового воздействия оказывала различное влияние на исследуемые системы (табл. 1). При сернокислотном выщелачивании увеличение интенсивности УЗО до I = = 120 Вт/см^2 позволяло повысить извлечение олова на 14,5 %. Дальнейшее повышение величины I не приводило к значительному росту извлечения олова, что связано с ослаблением кавитационных процессов при чрезмерном увеличении радиуса кавитационных пузырьков [31].

При солянокислом выщелачивании с акустическим воздействием извлечение олова уменьшалось

Таблица 1. **Влияние интенсивности УЗО на извлечение олова при выщелачивании в серной, соляной и метансульфоновой кислотах ($C_{кислот}$ = 0,2 н, T = 333 K, τ = 60 мин)**

Table 1. Effect of ultrasonic treatment intensity on tin recovery during leaching in sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acids (C_{acids} = 0.2 N, T = 333 K, τ = 60 min)

I, Вт/см^2	Извлечение олова, %		
	H_2SO_4	HCl	CH_3SO_3H
0	14,9	47,5	5,6
120	29,4	28,0	1,7
180	29,0	28,5	2,8
240	31,6	28,8	2,8
300	31,2	29,3	4,3

до 28—29 % и было сопоставимо с показателями сернокислотного выщелачивания. Снижение эффективности солянокислого выщелачивания при введении УЗО, вероятнее всего, связано с уменьшением растворимости хлороводорода в водном растворе ввиду локального перегрева в горячих точках, образующихся при схлопывании кавитационных пузырьков [32].

При выщелачивании ITO в метансульфоновой кислоте УЗО снижала извлечение олова во всем исследуемом диапазоне интенсивности УЗО до 1,7—4,3 %, что может свидетельствовать о термическом разложении метансульфоновой кислоты при акустической кавитации [33]. Некоторое увеличение извлечения олова с ростом интенсивности УЗО связано, вероятно, с ослаблением кавитационных процессов.

Последующие исследования влияния концентрации кислот и температуры проводили при постоянной интенсивности УЗО: I = 180 Вт/см^2.

Влияние типа и концентрации кислот на извлечение олова

Согласно полученным данным (рис. 2), при выщелачивании ITO без использования УЗО в растворах соляной (рис. 2, *а*) и серной (рис. 2, *в*) кислот в первые 20—40 мин происходило наиболее интенсивное растворение олова, после чего скорость процесса значительно уменьшалась из-за снижения количества непрореагировавшего ITO и концентрации ионов H^+. При выщелачивании в растворах метансульфоновой кислоты (без УЗО) графики зависимости $\alpha_{Sn} = f(\tau)$ были прямолинейными (рис. 2, *д*) ввиду низкого извлечения и боль-

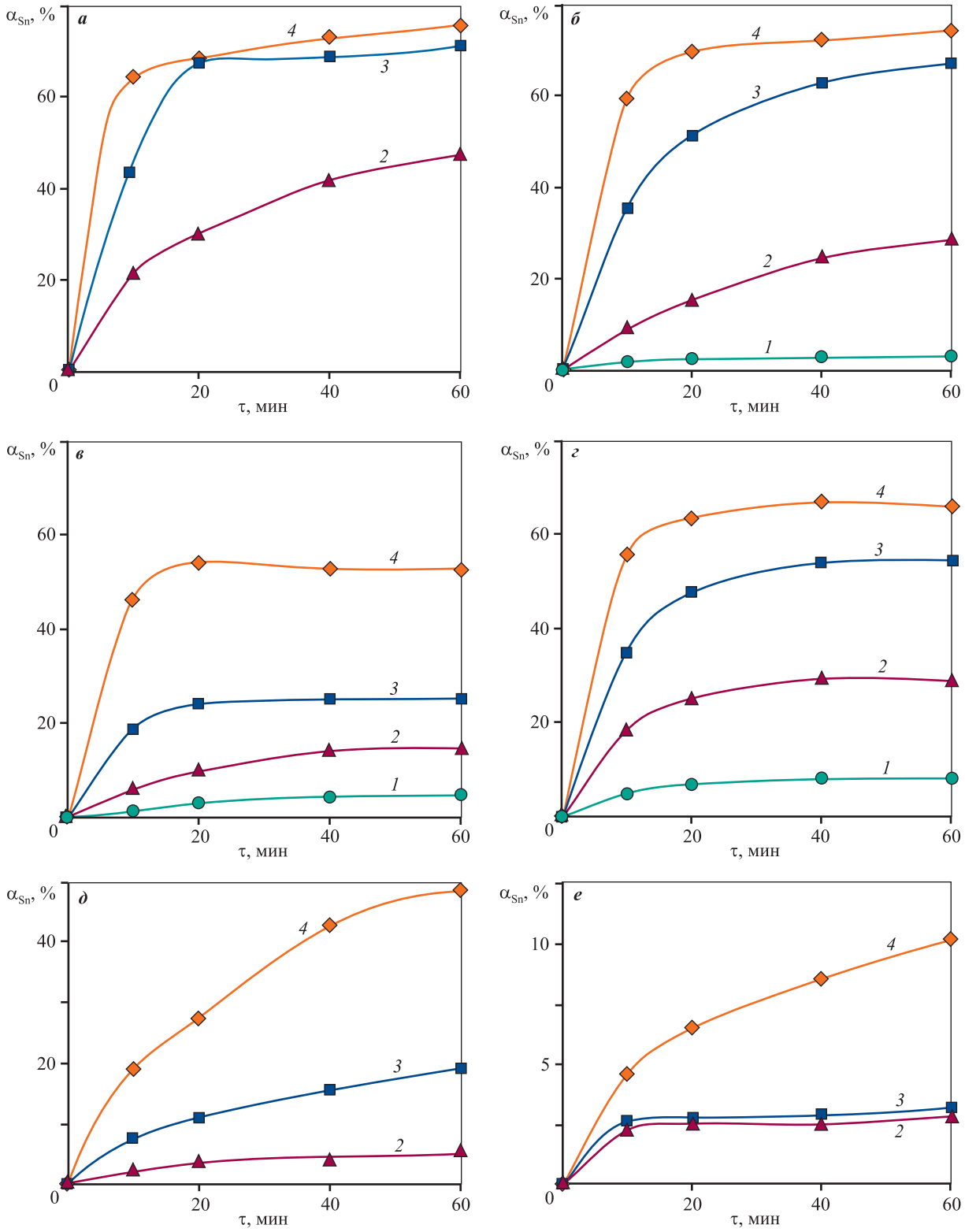


Рис. 2. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение олова при различных концентрациях соляной (***а***, ***б***), серной (***в***, ***г***) и метансульфоновой (***д***, ***е***) кислот без использования (***а***, ***в***, ***д***) и с использованием (***б***, ***г***, ***е***) УЗО

T = 333 K; I = 180 Вт/см^2; $C_{кислот}$, н: 0,1 (***1***), 0,2 (***2***), 0,4 (***3***) и 1,0 (***4***)

Fig. 2. Effect of leaching duration on tin recovery at various concentrations of hydrochloric (***а***, ***б***), sulphuric (***в***, ***г***) and methanesulphonic (***д***, ***е***) acids without (***а***, ***в***, ***д***) and with (***б***, ***г***, ***е***) ultrasonic treatment

T = 333 K; I = 180 W/cm^2; C_{acids}, N: 0.1 (***1***), 0.2 (***2***), 0.4 (***3***), and 1.0 (***4***)

шого количества непрореагировавшего оксида олова.

Растворение олова без воздействия ультразвука наиболее интенсивно происходило в растворах соляной кислоты: извлечение достигало 76 % в 1,0 н растворе HCl. При выщелачивании в серной и метансульфоновой кислотах максимальное извлечение олова составляло 53 и 48,5 % соответственно ($C_{кислот}$ = 1,0 н). Очевидно, что высокие степени извлечения олова в соляной кислоте обусловлены ее более высокой степенью диссоциации по сравнению с серной и метансульфоновой кислотами.

Ультразвуковая обработка интенсифицировала выщелачивание олова в серной кислоте: извлечение олова повышалось на 13—30 % и достигало 66 % (рис. 2, *г*). Напротив, акустическое воздействие снижало извлечение олова в соляной (рис. 2, *б*) и метансульфоновой (рис. 2, е) кислотах. Например, без УЗО извлечение олова в 0,2 н растворе соляной кислоты достигало 48 %, а при воздействии ультразвука оно снижалось на 20 %. При выщелачивании в метансульфоновой кислоте УЗО уменьшала извлечение олова в 2—6 раз, в раствор переходило лишь 10 % олова за 60 мин выщелачивания в 1,0 н растворе кислоты. Столь заметное снижение извлечения олова в соляной и метансульфоновой кислотах, вероятнее всего, связано с разложением кислот под воздействием ультразвука.

Таблица 2. **Частные порядки реакций выщелачивания оксида олова по серной, соляной и метансульфоновой кислотам**

Table 2. Partial orders of tin oxide leaching reactions by sulphuric, hydrochloric, and methanesulphonic acids

Кислота	Порядок реакций по кислотам	
	без УЗО	с УЗО
HCl	0,8	1,5
H_2SO_4	1,4	1,1
CH_3SO_3H	1,5	0,3

Частные порядки реакций выщелачивания оксида олова по исследуемым кислотам значительно меняются под воздействием ультразвука (рис. 3, табл. 2), особенно это характерно для соляной и метансульфоновой кислот, которые наиболее сильно подвергаются разложению под акустическим воздействием.

Влияние температуры выщелачивания на извлечение олова

Повышение температуры с 298 до 333 К заметно интенсифицировало выщелачивание олова в растворах серной (рис. 4, *в*) и соляной (рис. 4, *а*) кислот. Однако, при T = 353 К после 10—20 мин выщелачивания концентрация ионов олова в

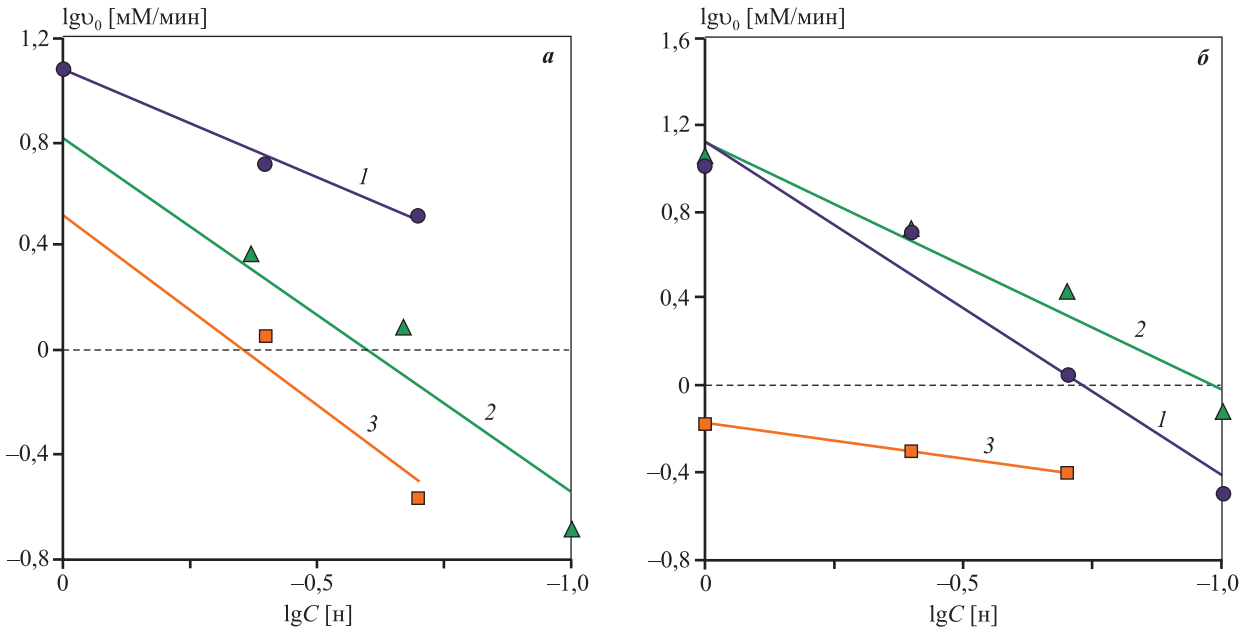


Рис. 3. Определение частного порядка реакций растворения олова в растворах соляной (***1***), серной (***2***) и метансульфоновой (***3***) кислот без использования (***а***) и с использованием (***б***) УЗО

Fig. 3. Evaluation of the partial reaction orders for tin dissolution in hydrochloric (***1***), sulphuric (***2***), and methanesulphonic (***3***) acid solutions without (***a***) and with (***б***) ultrasonic treatment

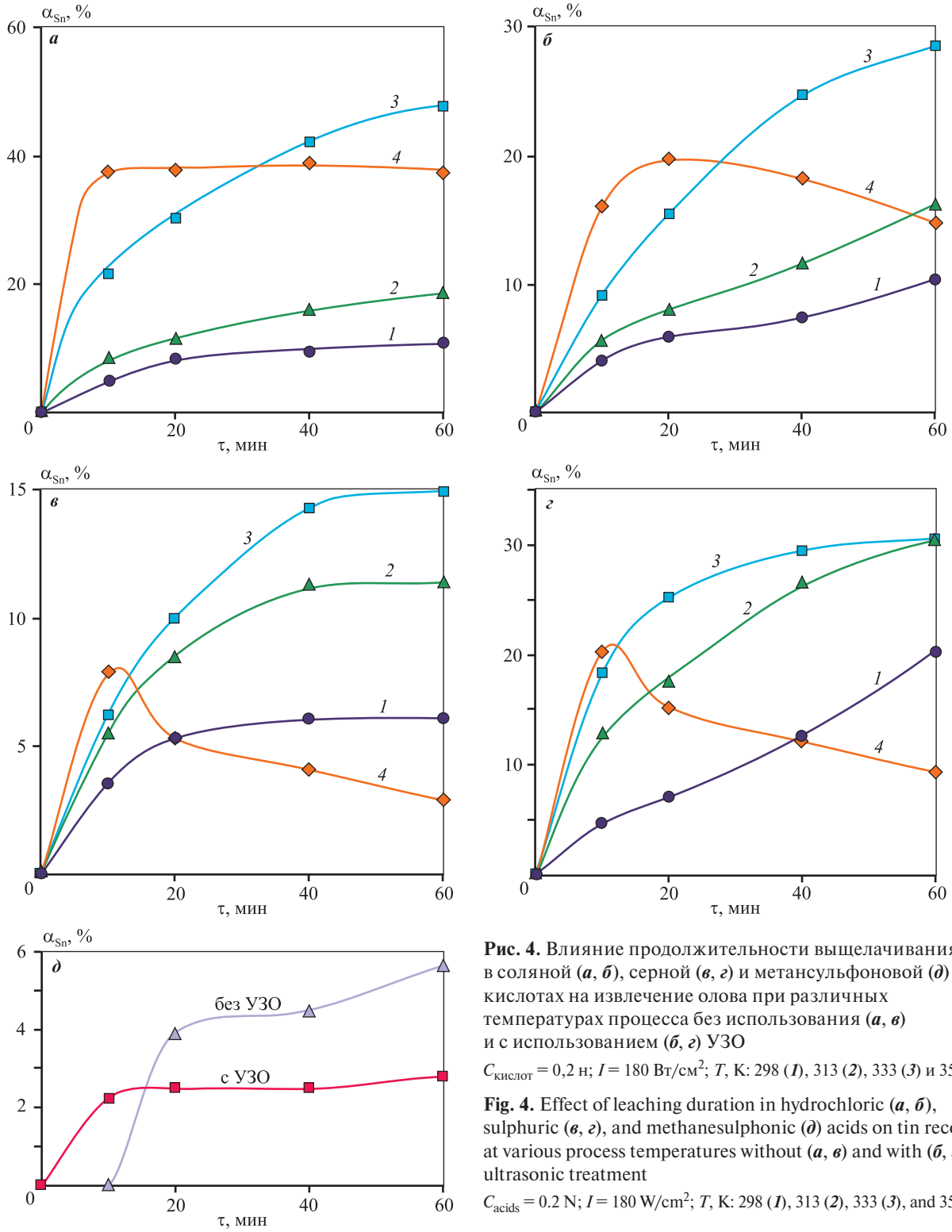


Рис. 4. Влияние продолжительности выщелачивания в соляной (***а***, ***б***), серной (***в***, ***г***) и метансульфоновой (***д***) кислотах на извлечение олова при различных температурах процесса без использования (***а***, ***в***) и с использованием (***б***, ***г***) УЗО

$C_{кислот}$ = 0,2 н; I = 180 Вт/см^2; T, К: 298 (***1***), 313 (***2***), 333 (***3***) и 353 (***4***)

Fig. 4. Effect of leaching duration in hydrochloric (***а***, ***б***), sulphuric (***в***, ***г***), and methanesulphonic (***д***) acids on tin recovery at various process temperatures without (***а***, ***в***) and with (***б***, ***г***) ultrasonic treatment

C_{acids} = 0.2 N; I = 180 W/cm^2; T, K: 298 (***1***), 313 (***2***), 333 (***3***), and 353 (***4***)

растворах снижалась (рис. 4, *а*, *в*, кр. *4*), что может свидетельствовать о возможности гидролиза и осаждения олова при повышенных температурах [34].

В отсутствие УЗО извлечение олова из ITO было максимальным в растворах соляной кислоты и достигало 47 % при T = 333 К. Применение ультразвука приводило к уменьшению эффективности солянокислого выщелачивания по сравнению с опытами, проведенными без УЗО: извлечение олова снижалось на 19—22 % при T = 333÷353 К (рис. 4, *б*).

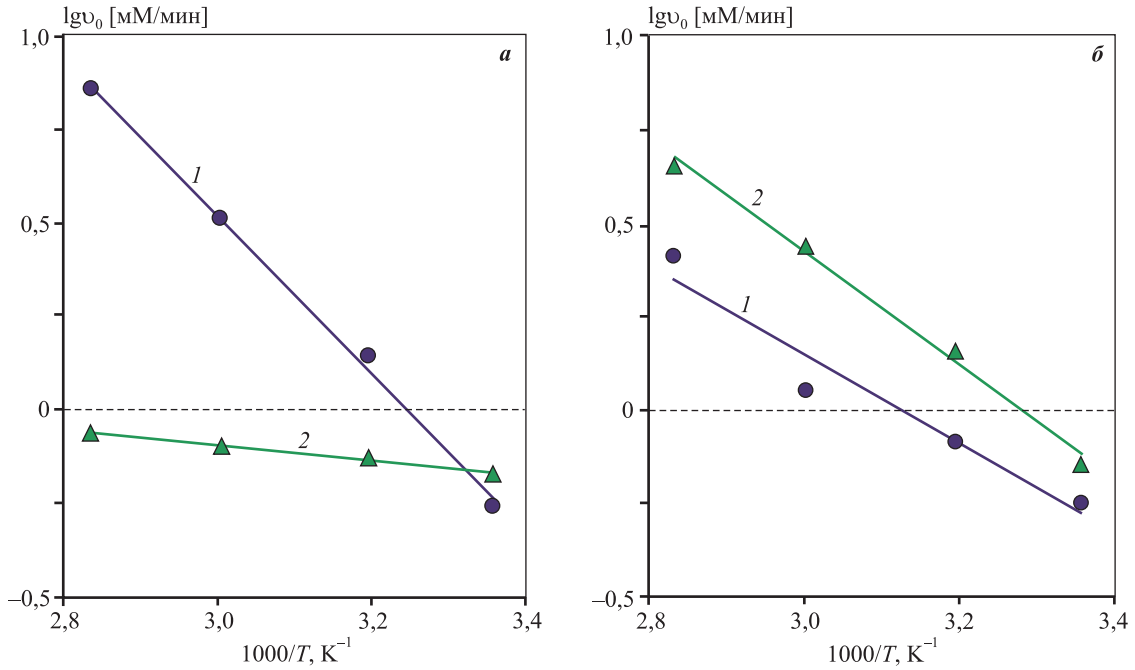


Рис. 5. Определение кажущейся энергии активации реакций выщелачивания олова в соляной (***1***) и серной (***2***) кислотах без использования (***а***) и с использованием (***б***) УЗО

Fig. 5. Evaluation of the apparent activation energy for tin leaching reactions in hydrochloric (***1***) and sulphuric (***2***) acids without (***a***) and with (***б***) ultrasonic treatment

Сернокислотное выщелачивание олова, напротив, интенсифицировалось под воздействием ультразвука во всем изучаемом температурном интервале: извлечение олова в раствор повышалось в 2,0—3,4 раза, достигая 30,5 % при T = 313÷333 K (рис. 4, *г*). Растворение олова в метансульфоновой кислоте было незначительным, ионы олова были обнаружены только в растворах после выщелачивания при T = 333 K: в отсутствие УЗО α_{Sn} = 5,6 %, а при использовании УЗО — 2,8 % (рис. 4, *д*).

На основе полученных кинетических закономерностей рассчитана (рис. 5) кажущаяся энергия активации (E_a) растворения оксида олова в соляной и серной кислотах: HCl — 40,4 (22,9) кДж/моль, H_2SO_4 — 4,0 (29,0) кДж/моль (в скобках указаны значения, полученные при выщелачивании с использованием УЗО). Полученное значение E_a и величина частного порядка реакции выщелачивания оксида олова в соляной кислоте (без УЗО) свидетельствуют о протекании процесса в кинетическом режиме. Под акустическим воздействием величина E_a реакции солянокислого выщелачивания оксида олова уменьшается, что может быть признаком перехода процесса в смешанный режим. Сернокислотное выщелачивание оксида олова (без УЗО), вероятнее всего, протекает в диффузионном режиме, а УЗО способствует снижению влияния диффузионных факторов, что проявляется в переходе процесса в смешанный режим.

Выводы

Проведенные исследования, направленные на установление влияния выбора кислот, их концентраций, температурных режимов, ультразвуковой обработки и продолжительности выщелачивания отслуживших дисплеев на показатели выщелачивания, позволили установить следующие закономерности:

1. Ультразвуковая обработка интенсифицировала растворение оксида олова в 0,2 н растворах серной кислоты, позволяя извлекать на 14—16 % больше олова. Применение ультразвука при выщелачивании оксида индия—олова в соляной и метансульфоновой кислотах снижало извлечение олова до 28 и 1,7 % соответственно.

2. Максимальное извлечение олова (76 %) при выщелачивании без акустического воздействия было достигнуто в растворах соляной кислоты (C_{HCl} = 1,0 н) при T = 333 K за 60 мин. При воздействии ультразвука наибольшее извлечение олова (66 %) было получено в 1,0 н растворе серной кислоты при T = 333 K за 60 мин.

3. Повышение температуры выщелачивания значительно увеличивало начальные скорости растворения олова. Полученные величины кажущейся энергии активации выщелачивания олова в соляной кислоте свидетельствуют о протекании процесса в кинетическом режиме без использования ультразвука и в смешанном режиме в случае воздействия УЗО. При использовании серной кислоты выщелачивание олова протекает в диффузионном режиме, а ультразвуковое воздействие приводит к переходу процесса в смешанный режим.

Список литературы/References

1. Pasquarelli R.M., Ginley D.S., O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chemical Society Reviews*. 2011;40(11):5406—5441. https://doi.org/10.1039/c1cs15065k
2. Illés I.B., Nagy S., Kékesi T. The recycling of pure metallic indium from waste LCD screens by a combined hydro-electrometallurgical method. *Hydrometallurgy*. 2022;213:105945. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105945
3. Wang H.Y. A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete. *Waste Management*. 2009;29(1):335—341. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.03.005
4. Lee C.H., Popuri S.R., Peng Y.H. Analysis of indium and tin in different scrap liquid crystal display glass by heavy metal digestion method. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2019;5(4):617—626. https://doi.org/10.1007/s40831-019-00254-6
5. Mineral commodity summaries 2022. URL: https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf (accessed: 12.02.2024).
6. Mineral commodity summaries 2024. URL: https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024.pdf (accessed: 12.02.2024).
7. Savvilotidou V., Kousaiti A., Batinic B., Vaccari M., Kastanaki E., Karagianni K., Gidarakos E. Evaluation and comparison of pre-treatment techniques for recovering indium from discarded liquid crystal displays. *Waste Management*. 2019;87:51—61. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.029
8. Li J., Gao S., Duan H., Liu L. Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management*. 2009;29(7):2033—2039. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.013
9. Lahtela V., Virolainen S., Uwaoma A., Kallioinen M., Kärki T., Sainio T. Novel mechanical pre-treatment methods for effective indium recovery from end-of-life liquid-crystal display panels. *Journal of Cleaner Production*. 2019;230:580—591. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.163
10. Wang S., He Y., Yang J., Feng Y. Enrichment of indium tin oxide from colour filter glass in waste liquid crystal display panels through flotation. *Journal of Cleaner Production*. 2018;189:464—471. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.096
11. Zheng K., Benedetti M.F., van Hullebusch E.D. Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste) — A review. *Journal of Environmental Management*. 2023;347:119043. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119043
12. Wang Y., Wang R., Zhang C., Wang J. Full components recovery of organic matter and indium from discarded liquid crystal display panels. *Journal of Cleaner Production*. 2021;299:126862. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126862
13. Zhang L., Wu B., Chen Y., Xu Z. Energy and valuable resource recovery from waste liquid crystal display panels by an environment-friendly technological process: pyrolysis of liquid crystals and preparation of indium product. *Journal of Cleaner Production*. 2017;162:141—152. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.031
14. Park K.S., Sato W., Grause G., Kameda T., Yoshioka T. Recovery of indium from In_2O_3 and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. *Thermochimica Acta*. 2009;493(1-2):105—108. https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.03.003
15. Assefi M., Maroufi S., Nekouei R.K., Sahajwalla V. Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. *Journal of Cleaner Production*. 2018;180:814—822. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.165
16. Schuster J., Ebin B. Investigation of indium and other valuable metals leaching from unground waste LCD screens by organic and inorganic acid leaching. *Separation and Purification Technology*. 2021;279:119659. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119659
17. Qin J., Ning S., Zeng J., He Z., Hu F., Li Y., Fujita T., Wei Y. Leaching behavior and process optimization of tin recovery from waste liquid crystal display under mechanical activation. *Journal of Cleaner Production*. 2023;399:136640. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136640
18. Houssaine Moutiy E, Tran L.H., Mueller K.K., Coudert L., Blais J.F. Optimized indium solubilization from LCD panels using H_2SO_4 leaching. *Waste Management*. 2020;114:53—61. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.07.002
19. Kato T., Igarashi S., Ishiwatari Y., Furukawa M., Yamaguchi H. Separation and concentration of indium from a

liquid crystal display via homogeneous liquid—liquid extraction. *Hydrometallurgy*. 2013;137:148—155. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.004

20. Guthrie J.P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pK_a values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pK_a holding over a range of 20 *pK* units. *Canadian Journal of Chemistry*. 1978;56(17):2342—2354. https://doi.org/10.1139/v78-385
21. Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gurbanova U.D., Lunin V.V. Dissociation constants of perchloric and sulfuric acids in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2018;122(23):6277—6286. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.8b01947
22. Зинченко А.В., Изотова С.Г., Румянцев А.В. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
23. Vyas S., Ting Y.P. A review of the application of ultrasound in bioleaching and insights from sonication in (bio) chemical processes. *Resources*. 2017;7(1):3. https://doi.org/10.3390/resources7010003
24. Bang J.H., Suslick K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials*. 2010;22(10):1039—1059. https://doi.org/10.1002/adma.200904093
25. He C., Liu L., Fang Z., Li J., Guo J., Wei J. Formation and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution via ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014;21(2):542—548. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.003
26. Gungoren C., Ozkan S.G., Ozdemir O. Use of ultrasound in physical and chemical mineral processing operations. In: *Advances in minerals research. Advances in material research and technology*. Ed. S.R. Ikhmayies. Cham: Springer, 2024. P. 25—54.
27. Yuan Y., Yu X., Shen Q., Zhao Q., Li Y., Wu T. A novel approach for ultrasonic assisted organic acid leaching of waste lithium-containing aluminum electrolyte and recovery of lithium. *Chemical Engineering and Processing — Process Intensification*. 2023;192:109508. https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109508
28. Delmas H., Barthe L., Cleary R. Ultrasonic mixing, homogenization, and emulsification in food processing and other applications. In: *Power ultrasonics*. Eds. J.A. Gallego-Juárez, K.F. Graff, M. Lucas. Amsterdam: Elsevier B.V., 2023. P. 665—685.
29. Rahimi M.R., Mosleh S. Intensification of sorption processes. Amsterdam: Elsevier B.V., 2022. 258 p.
30. Zhang K., Li B., Wu Y., Wang W., Li R., Zhang Y.N., Zuo T. Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave. *Waste Management*. 2017;64:236—243. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.031
31. Merouani S., Hamdaoui O., Rezgui Y., Guemini M. Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles — Theoretical study. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20(3):815—819. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.015
32. Bu X., Tong Z., Bilal M., Ren X., Ni M., Ni C., Xie G. Effect of ultrasound power on HCl leaching kinetics of impurity removal of aphanitic graphite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2023;95:106415. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106415
33. Binnemans K., Jones P.T. Methanesulfonic acid (MSA) in hydrometallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2023;9:26—45. https://doi.org/10.1007/s40831-022-00641-6
34. Rudnik E., Wincek D. Preliminary studies on hydrometallurgical tin recovery from waste of tin stripping of copper wires. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 2017;43(1):7—20. https://doi.org/10.7494/mafe.2017.43.1.7

Информация об авторах

Эльвира Барыевна Колмачихина – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).
https://orcid.org/0000-0002-6007-498X
E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Ольга Борисовна Колмачихина – к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ.
https://orcid.org/0000-0002-7879-8791
E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru

Яна Александровна Янкина – студентка кафедры МЦМ, УрФУ.
E-mail: yankina.1999@mail.ru

Замира Мирзомурод Голибзода – студентка кафедры МЦМ, УрФУ.
E-mail: golibzoda@mail.ru.

Полина Александровна Брижеватая – студентка кафедры МЦМ, УрФУ.
E-mail: Polina.brizhevataya@mail.ru

Дарья Сергеевна Седельникова – студентка кафедры МЦМ, УрФУ.
E-mail: d.s.sedelnikova@mail.ru

Раиса Энверовна Хабибулина – ассистент кафедры МЦМ, УрФУ.
E-mail: raisa.khabibulina@urfu.ru

Information about the authors

Elvira B. Kolmachikhina – Cand. Sci. (Eng.), Researcher of the Laboratory of advanced technologies for complex processing of mineral and technogenic raw materials of non-ferrous and ferrous metals, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin (UrFU).
https://orcid.org/0000-0002-6007-498X
E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru

Olga B. Kolmachikhina – Cand. Sci. (Eng.), Associated Professor of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.
https://orcid.org/0000-0002-7879-8791
E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru

Yana A. Yankina – Student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.
E-mail: yankina.1999@mail.ru

Zamira M. Golibzoda – Student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.
E-mail: golibzoda@mail.ru

Polina A. Brizhevataya – Student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.
E-mail: Polina.brizhevataya@mail.ru

Daria S. Sedel'nikova – Student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.
E-mail: d.s.sedelnikova@mail.ru

Raisa E. Khabibulina – Assistant of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU.
E-mail: raisa.khabibulina@urfu.ru

Вклад авторов

Э.Б. Колмачихина – определение цели работы, проведение экспериментов и анализов, написание статьи.

О.Б. Колмачихина – участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Я.А. Янкина – проведение экспериментов и химического анализа, участие в обсуждении результатов.

З.М. Голибзода – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

П.А. Брижеватая – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Д.С. Седельникова – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Р.Э. Хабибуллина – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

E.B. Kolmachikhina – defined the objectives of the study, conducted experiments and analyses, and wrote the article.

O.B. Kolmachikhina – contributed to the discussion of the results and co-authored the article.

Ya.A. Yankina – performed experiments, conducted chemical analysis, and participated in the discussion of the results.

Z.M. Golibzoda – carried out experiments and contributed to the discussion of the results.

P.A. Brizhevataya – carried out experiments and contributed to the discussion of the results.

D.S. Sedel'nikova – carried out experiments and contributed to the discussion of the results.

R.E. Khabibulina – carried out experiments and contributed to the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 14.02.2024, доработана 18.03.2024, подписана в печать 27.03.2024

The article was submitted 14.02.2024, revised 18.03.2024, accepted for publication 27.03.2024

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ / METALLURGY OF NON-FERROUS METALS

УДК 66.046.4.094.3 + 661.856.532
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-33-42

Научная статья
Research article

Переработка халькопиритового концентрата с применением сульфатизирующего обжига

А.Ю. Соколов, А.Г. Касиков

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук
Россия, 184209, г. Апатиты, ул. Академгородок, 26а

✉ Артем Юрьевич Соколов (aiu.sokolov@ksc.ru)

Аннотация: Халькопирит ($CuFeS_2$) является одним из основных минералов, перерабатываемых в промышленном масштабе для получения меди, который зачастую превалирует в медных концентратах, поступающих на последующую пирометаллургическую переработку. В работе показана возможность эффективного и селективного выделения меди из халькопиритового концентрата с применением сульфатизирующего обжига, сернокислотного выщелачивания и жидкостной экстракции. Установлено, что при температуре обжига 700 °С в течение 1,5 ч происходит полное разложение халькопирита с образованием гематита (Fe_2O_3) и халькоцианита ($CuSO_4$). В результате выщелачивания огарка раствором серной кислоты концентрацией 0,02 М в водную фазу переходит большая часть меди, в то время как железо концентрируется в твердом остатке. Кроме того, в результате выщелачивания огарка в остатке концентрируются и благородные металлы, содержание которых составляет, г/т: Pd – 41,61, Pt – 5,65, Ag – 96,22, Au – 4,81. Очистка раствора выщелачивания от железа посредством жидкостной экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой показала высокую эффективность: при использовании 25 %-ного раствора экстрагента при соотношении О : В = 1 : 1 на двух ступенях концентрация железа в водной вазе снижается с 3,05 до 0,01 г/дм^3, а при О : В = 1 : 2 на четырех ступенях – до 0,006 г/дм^3. После железоочистки и упаривания раствора получен медный купорос, содержащий, %: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 99,84 (в пересчете на медь – 25,42), Ni – 0,014, Al – 0,007, Fe – 0,0003, As – 0,0002.

Ключевые слова: медный концентрат, халькопирит, обжиг, медь, железо, экстракция, благородные металлы.

Для цитирования: Соколов А.Ю., Касиков А.Г. Переработка халькопиритового концентрата с применением сульфатизирующего обжига. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(4):33–42. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-33-42

Processing of chalcopyrite concentrate by sulfating roasting

A.Yu. Sokolov, A.G. Kasikov

Tananaev Institute of Chemistry of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences
26a Akademgorodok Str., Apatity 184209, Russia

✉ Артем Юрьевич Соколов (aiu.sokolov@ksc.ru)

Abstract: Chalcopyrite ($CuFeS_2$) is one of the primary minerals processed on an industrial scale for copper production and often dominates copper concentrates sent for pyrometallurgical processing. This study demonstrates the efficient and selective extraction of copper from chalcopyrite concentrate through sulfating roasting, sulfuric acid leaching, and solvent extraction. At a roasting temperature of 700 °C for 1.5 h, chalcopyrite fully decomposes into hematite (Fe_2O_3) and chalcanthite ($CuSO_4$). Leaching the calcine with a 0.02 M sulfuric acid solution transfers most of the copper to the aqueous phase, while iron concentrates in the solid residue. Additionally, precious metals concentrate in the residue after leaching of the calcine, with the following content in g/t: Pd – 41.61, Pt – 5.65, Ag – 96.22, Au – 4.81. The removal of iron from the leach solution using solvent extraction with di-2-ethylhexyl phosphoric acid was highly effective: with a 25 % extractant solution and an organic-to-aqueous ratio of 1:1 over two stages, the iron concentration in the aqueous phase dropped from 3.05 to 0.01 g/dm^3, and with an organic-to-aqueous ratio of 1:2 over four stages, it decreased to 0.006 g/dm^3. After iron purification and solution evaporation, copper sulfate was obtained with the following composition (%): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 99.84 (equivalent to 25.42 % copper), Ni – 0.014, Al – 0.007, Fe – 0.0003, As – 0.0002.

Keywords: copper concentrate, chalcopyrite, roasting, copper, iron, extraction, precious metals.

For citation: Sokolov A.Yu., Kasikov A.G. Processing of chalcopyrite concentrate by sulfating roasting. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(4):33–42. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-33-42

© 2024 г. А.Ю. Соколов, А.Г. Касиков

Введение

Халькопирит ($CuFeS_2$) — один из основных промышленных медьсодержащих минералов, на который приходится порядка 70 % всех мировых запасов меди. Преобладающим методом извлечения меди из халькопиритовых руд является пенная флотация с получением богатого медью концентрата [1]. Бóльшая часть меди производится по металлургической схеме: плавка—конвертирование—рафинирование. При плавке богатых сульфидных руд или концентратов получают штейны, содержащие до 40 % Cu [2].

Несмотря на высокую эффективность классических пирометаллургических способов переработки медных концентратов (МК) [3], в настоящий момент активно изучаются альтернативные методы их переработки, однако они не нашли широкого применения в промышленности. Так, для сокращения выбросов сернистого газа в атмосферу [4] исследуются различные способы выщелачивания халькопиритсодержащих концентратов: автоклавное сернокислотное [5], микроволновое сернокислотное [6], хлоридное [5], выщелачивание растворами минеральных солей с серной кислотой [7] и др. Гидрометаллургические методы также позволяют избежать перехода мышьяка, зачастую присутствующего в сульфидных медных концентратах, в газовую фазу, что снижает себестоимость получения меди за счет отсутствия необходимости применения специализированных систем пыле- и газоочистки [8]. Однако гидрометаллургические способы переработки халькопирита затруднительны в связи с образованием пассивирующего слоя на поверхности минерала, что приводит к необходимости использования либо сильных окислителей — пероксида водорода [9] или озона [10], либо его предварительной обработки, например механоактивацией [11], что значительно усложняет его переработку. Интенсифицировать гидрометаллургическую переработку сульфидных МК также возможно посредством применения автоклавного выщелачивания [12; 13].

Все интенсивнее развивается бактериальное выщелачивание халькопиритсодержащих материалов [13—15], однако биовыщелачивание характеризуется низкой скоростью протекания процесса, а также необходимостью поддерживать оптимальные условия для обеспечения жизни бактерий, что ограничивает реализацию способа на практике.

Помимо вышеописанных методов, для переработки сульфидных и халькопиритовых МК возможно использование сульфатизирующего обжига с переводом меди и железа из сульфида в сульфаты [16—19]. Преимуществом способа является применение более низких температур по сравнению с классическим окислительным обжигом [20], однако при выщелачивании такого концентрата в водную фазу перейдут оба металла, и, следовательно, возникнет проблема разделения железа и меди гидрометаллургическим способом. Из литературных данных известно, что при температуре обжига халькопирита 330—357 °С происходит его разложение на сульфиды железа и меди, а в интервале 357—555 °С — преобразование сульфидов в соответствующие сульфаты [21]. С увеличением температуры обжига до 555—613 °С протекает разложение сульфата железа до оксидов железа и серы, в то время как для разложения сульфата меди требуется бóльшая температура [21], что говорит о возможности селективного извлечения меди из халькопиритового концентрата на стадии выщелачивания. Помимо этого, интерес представляет и поведение благородных металлов, зачастую присутствующих в сульфидных МК, при обжиге и выщелачивании халькопиритового концентрата. В связи с этим целью представленной работы является изучение поведения меди, железа и благородных металлов при обжиге халькопиритового концентрата и выщелачивании огарка с последующей железоочисткой для получения медного купороса требуемого качества.

Методика эксперимента

В работе использовали халькопиритовый МК, полученный при обогащении медно-сульфидной руды Чинейского месторождения, содержащий, %: Cu — 20,35; Fe — 23,07; S — 22,91; Ni — 0,47; Ca — 0,75; Al — 0,87; Co — 0,05 и микропримеси, г/т: As — 138,95; Se — 98,31; Te — 15,74; V — 128,12; Mo — 249,18; Pd — 25,95; Pt — 2,84; Au — 2,97; Ag — 60,58. Низкое содержание мышьяка в исходном концентрате позволяет применять к нему пирометаллургические методы переработки. По фазовому составу исходный концентрат представляет собой халькопирит с примесью кианита (Al_2SiO_5) (рис. 1).

Указанный концентрат измельчали до размера <74 мкм и выдерживали в лабораторной электропечи SNOL 7,2/1300 (Umega Group, Литва) в течение 0,25—2,0 ч в интервале температур 650—900 °С. Скорость нагрева концентрата до требуемой температуры составляла 10 °С/мин, масса его

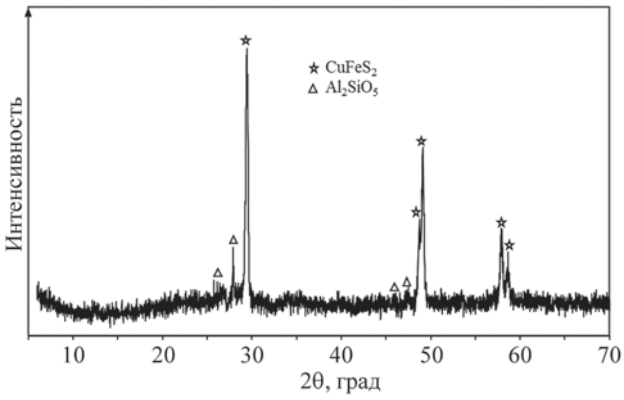


Рис. 1. Фазовый состав исходного МК

Fig. 1. Phase composition of the initial CC

навески — 50 г. Полученный огарок выщелачивали раствором серной кислоты различной концентрации. Экстракцию железа (III) из раствора выщелачивания проводили ди-2-этилгексилфосфорной кислотой марки D (Д2ЭГФК) (Волгоградпромпроект, Россия) в инертном алифатическом разбавителе РЖ-3 (Волганефтехим, Россия) в течение 5 мин при различных соотношениях О : В и температуре. Концентрации цветных металлов и железа определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе «AAnalyst 400» (Perkin Elmer, США), концентрации благородных металлов и микропримесей — методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Фазовый состав проб оценивали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония).

Результаты и их обсуждение

1. Термическая обработка медного концентрата

Обжиг медного концентрата проводили в течение 120 мин в интервале температур 650—900 °C. На рис. 2 представлены рентгенограммы концентратов, обожженных при разной температуре. Установлено, что при низкой температуре прокаливания (650—750 °C) основной железосодержащей фазой является гематит (Fe_2O_3), а медьсодержащей — халькоцианит ($CuSO_4$). Однако уже при t = = 800 °C происходит образование оксида меди (CuO)

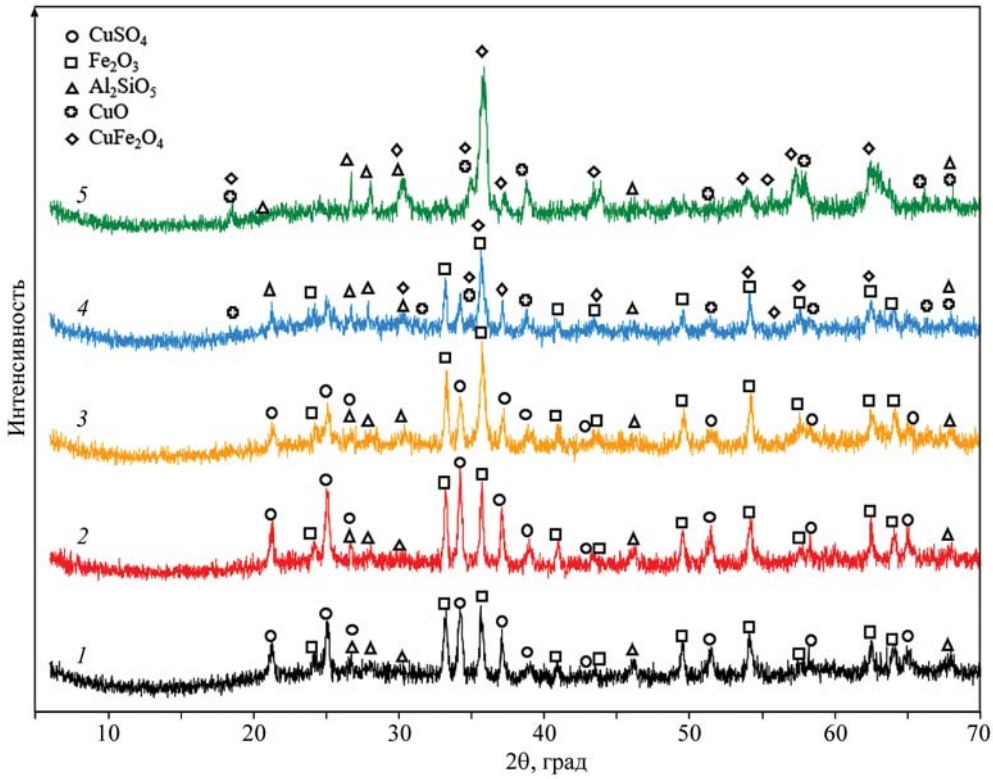


Рис. 2. Фазовый состав огарка после обжига в течение 120 мин при различных температурах
t, °C: ***1*** – 650, ***2*** – 700, ***3*** – 750, ***4*** – 800, ***5*** – 900

Fig. 2. Phase composition of the calcine after roasting for 120 min at various temperatures
t, °C: ***1*** – 650, ***2*** – 700, ***3*** – 750, ***4*** – 800, ***5*** – 900

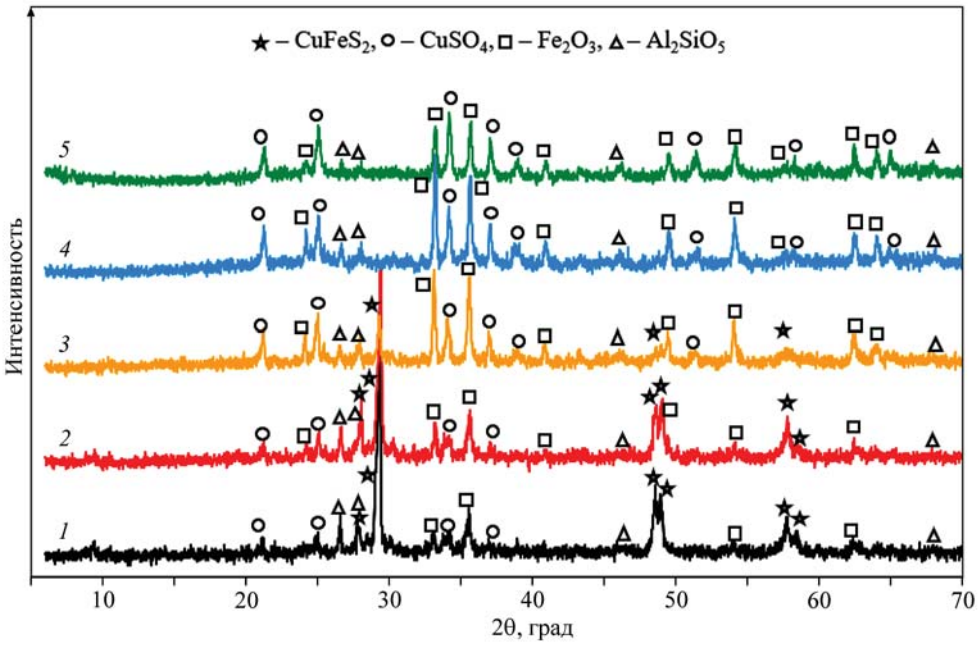


Рис. 3. Фазовый состав огарка в зависимости от времени обжига при t = 700 °C
τ, мин: ***1*** – 15, ***2*** – 30, ***3*** – 60, ***4*** – 90, ***5*** – 120

Fig. 3. Phase composition of the calcine at different roasting times at 700 °C
τ, min: ***1*** – 15, ***2*** – 30, ***3*** – 60, ***4*** – 90, ***5*** – 120

и феррита меди ($CuFe_2O_4$), что связано с разложением сульфата меди, а также началом взаимодействия оксида меди и оксида железа. Взаимодействие оксидов металлов подтверждает рентгенограмма, полученная для образца, обожженного при t = = 900 °C, на которой отсутствуют характеристические пики гематита, а основной железосодержащей фазой становится феррит меди. Помимо этого, медь также присутствует в виде оксида.

Таким образом протекающие процессы при различных температурах обжига в общем виде можно записать в виде следующих уравнений:

$$\textbf{650—750 °C:}\quad 2CuFeS_2 + 7{,}5O_2 \rightarrow \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 2SO_2, \qquad (1)$$

$$\textbf{800 °C:}\quad 4CuFeS_2 + 13O_2 \rightarrow \rightarrow 3CuO + Fe_2O_3 + CuFe_2O_4 + 8SO_2, \qquad (2)$$

$$\textbf{900 °C:}\quad 2CuFeS_2 + 6{,}5O_2 \rightarrow \rightarrow CuO + CuFe_2O_4 + 4SO_2. \qquad (3)$$

Изучение изменения фазового состава огарка в зависимости от времени обжига проводилось при температуре 700 °C. Установлено, что фаза халькопирита ($CuFeS_2$) перестает идентифицироваться спустя 90 мин обжига, при этом медь и железо в результате обжига присутствуют только в виде халькоцианита и гематита (рис. 3), что говорит о возможности эффективного разделения железа и меди из фазы обожженного МК в ходе выщелачивания.

2. Сернокислотное выщелачивание обожженного концентрата

При изучении выщелачивания огарка МК, полученного после обжига при t = 700 °C, растворами серной кислоты различной концентрации установлено, что при использовании для выщелачивания раствора, содержащего 0,02 М H_2SO_4, извлечение меди составляет E(Cu) = 83 %, а железа — E(Fe) = 4,6 % (рис. 4). С увеличением концентрации кислоты до 1,5 М извлечение меди и железа возрастает до 93 и 14 % соответственно. Полученные данные согласуются с результатами, представленными на рис. 2 и 3: в ходе обжига медь переходит в водорастворимый халькоцианит, а железо — в нерастворимый гематит. При повышении концентрации кислоты гематит реагирует с серной кислотой с образованием растворимого сульфата железа (III), что приводит к росту концентрации Fe(III) в растворе выщелачивания. Увеличение концентрации меди в растворе может быть связано

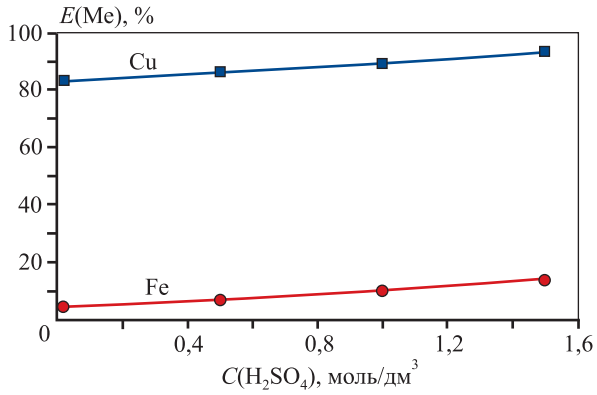


Рис. 4. Влияние концентрации H_2SO_4 на выщелачивание огарка МК
t = 60 °C, τ = 1 ч, Т : Ж = 1 : 5

Fig. 4. Effect of H_2SO_4 concentration on the leaching of copper concentrate calcine
t = 60 °C, τ = 1 h, S : L = 1 : 5

с наличием в огарке оксида меди, количества которого недостаточно для идентификации методом РФА, однако он реагирует с серной кислотой при выщелачивании, и, следовательно, концентрация меди в растворе после выщелачивания возрастает. Несмотря на то, что повышение концентрации кислоты способствует извлечению меди, применение менее концентрированного раствора для выщелачивания предпочтительнее, так как увеличение концентрации кислоты приводит к затруднению дальнейшего разделения железа и меди.

Помимо поведения макрокомпонентов при сернокислотном выщелачивании огарка, немалый интерес представляет распределение благородных металлов и иных примесей, содержащихся в концентрате. Анализ состава остатков выщелачивания огарка показал, что из других ценных металлов в раствор переходит порядка 60 % никеля, тогда как благородные металлы практически не переходят в водную фазу, а концентрируются в остатке (табл. 1). Остальные микропримесные элементы — мышьяк, селен, теллур, ванадий и молибден — практически не выщелачиваются H_2SO_4 концентрацией 0,02 М, что позволяет сконцентрировать их в остатке выщелачивания. Содержание микропримесей в остатке после выщелачивания H_2SO_4 концентрацией 1,5 М меньше, чем в случае 0,02 М H_2SO_4, что особенно заметно по мышьяку и молибдену. Следовательно, с ростом концентрации кислоты происходит большее извлечение этих компонентов в раствор, что приводит к снижению селективности процесса выщелачивания. На основании данных, представленных на рис. 4 и в табл. 2, в качестве раствора для выщелачивания обожженного концентрата выбрана H_2SO_4 концентрацией 0,02 М.

При изучении кинетики выщелачивания огарка установлено, что извлечение меди в раствор в течение первых 15 мин процесса составляет 72,4 % с постепенным его увеличением до 83,5 % при проведении процесса 60 мин (рис. 5). Железо, в свою очередь, за 15 мин извлекается на 0,9 %, однако спустя 60 мин выщелачивания его извлечение в раствор составляет 4,6 %. Увеличение времени выщелачивания не способствует значительному по-

Таблица 1. **Распределение металлов при выщелачивании огарка МК (Т : Ж = 1 : 10, t = 60 °C, τ = 1 ч)**

Table 1. Metals distribution during leaching of copper concentrate calcine (S : L = 1 : 10, t = 60 °C, τ = 1 h)

Me	Единица измерения	$C(Me)_{исх}$	Состав остатков выщелачивания огарка	
			$C(H_2SO_4)$ = = 0,02 М	$C(H_2SO_4)$ = = 1,5 М
Ni	%	0,47	0,31	0,30
Cu		20,35	2,0	1,6
Ca		0,75	0,70	0,70
Co		0,05	0,02	0,01
Al		0,87	1,30	1,62
Fe		23,07	40,8	40,1
As	г/т	138,95	257,80	134,20
Se		98,31	128,30	97,30
Te		15,74	22,63	25,96
Ag		60,58	96,22	101,49
Pd		25,95	41,61	45,44
Au		2,97	4,81	5,59
Pt		2,84	5,65	5,06
V		128,12	208,3	192,9
Mo		249,18	349,8	217,1

Таблица 2. **Влияние температуры на выщелачивание огарка МК ($Т : Ж = 1 : 5$, $C(H_2SO_4)$ = 0,02 М, τ = 1 ч)**

Table 2. Effect of temperature on the leaching of copper concentrate calcine (S : L = 1 : 5, $C(H_2SO_4)$ = 0.02 M, τ = 1 h)

t, °C	E(Cu), %	E(Fe), %
20	81,5	4,5
40	82,3	4,6
60	83,2	4,6

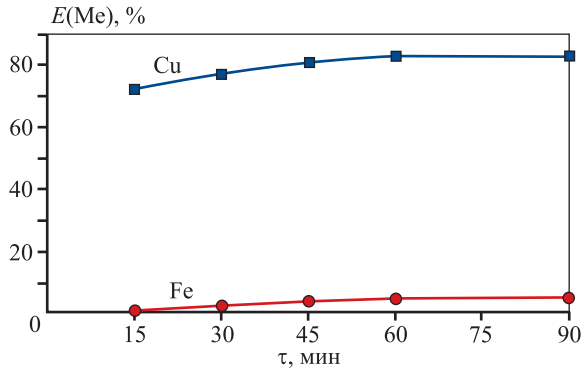


Рис. 5. Кинетика выщелачивания огарка
Т : Ж = 1 : 5, $C(H_2SO_4)$ = 0,02 М, t = 60 °С

Fig. 5. Kinetics of calcine leaching
S : L = 1 : 5, $C(H_2SO_4)$ = 0.02 M, t = 60 °C

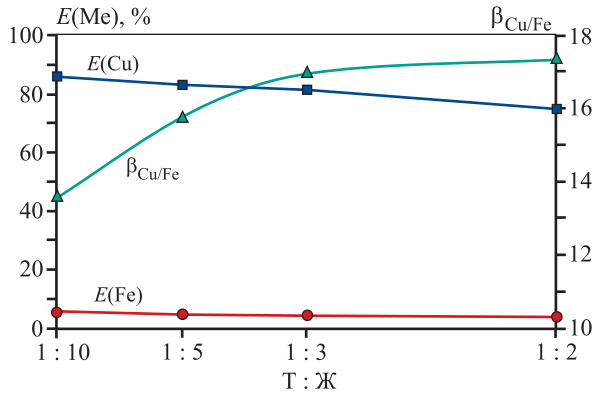


Рис. 6. Влияние Т : Ж на извлечение и разделение Fe и Cu при выщелачивании
$C(H_2SO_4)$ = 0,02 М, τ = 1 ч, t = 60 °С

Fig. 6. Effect of S : L on the extraction and separation of Fe and Cu during leaching
$C(H_2SO_4)$ = 0.02 M, τ = 1 h, t = 60 °C

вышению извлечения как меди, так и железа, однако для достижения максимального извлечения меди в раствор последующие процессы выщелачивания проводились в течение 60 мин.

При исследовании влияния соотношения Т : Ж на выщелачивание концентрата установлено, что извлечение меди снижается незначительно — при Т : Ж = 1 : 10 степень извлечения в раствор составляет 85,9 %, в то время как при Т : Ж = 1 : 2 — 74,6 %, что эквивалентно концентрациям меди 17,46 и 75,96 г/дм^3 соответственно (рис. 6). При этом извлечение железа на всем интервале Т : Ж не превышает 5,6 %, которое наблюдается при Т : Ж = = 1 : 10, а его максимальная концентрация составляет 4,38 г/дм^3 при Т : Ж = 1 : 2. Стоит отметить, что извлечение меди в раствор при Т : Ж = 1 : (3÷5) составляет 81,2 и 83,1 % соответственно, что говорит о большей эффективности процесса, чем при выщелачивании при Т : Ж = 1 : 2. При Т : Ж = 1 : 10 концентрация меди в растворе 17,46 г/дм^3 является недостаточной для его дальнейшей переработки.

Немаловажным является и влияние Т : Ж на разделение меди и железа при выщелачивании. Так, если исходное соотношение Cu/Fe в концентрате составляет $\beta_{Cu/Fe}$ = 0,88, то в ходе выщелачивания оно повышается в растворе до 13,5 и 17,3 при Т : Ж = 1 : 10 и 1 : 2 соответственно, причем зависимость носит нелинейный характер (см. рис. 6). Отсутствие прямой пропорциональности можно объяснить повышением концентрации меди в растворе при уменьшении соотношения Т : Ж, что, вероятно, приводит к снижению активности серной кислоты, менее интенсивно взаимодействующей с гематитом. В связи с вышеуказанным оптимальным является интервал соотношений Т : Ж = 1 : (5÷3), на котором концентрации меди и железа в растворе составляют, соответственно, 33,8—55,0 и 2,15—3,25 г/дм^3 при коэффициенте разделения $\beta_{Cu/Fe}$ = 15,7÷16,9.

Установлено, что повышение температуры выщелачивания незначительно увеличивает извлечение меди в раствор и практически не влияет на извлечение железа (см. табл. 2). Малое влияние температуры на извлечение меди обусловлено отсутствием химической реакции при выщелачивании меди, т.е. процесс основан на растворении халькоцианита в жидкой фазе. Отсутствие влияния температуры на извлечение железа объясняется низкой концентрацией кислоты в растворе выщелачивания.

3. Экстракция железа из раствора выщелачивания

Для разделения железа (III) и меди (II) в сульфатных растворах зачастую применяют гидролитический способ осаждения железа в виде нерастворимого в водной фазе гидроксида (железистого кека) [22]. Однако в образующийся кек соосаждается часть меди, что приводит к ее потерям с отвальными продуктами. В связи с этим предложено проводить разделение железа (III) и меди (II) посредством экстракции Fe(III) из медного раствора экстрагентами на основе Д2ЭГФК, которые успешно показали себя для извлечения железа (III) из медного электролита [23]. Для экстракции применялся 25 %-ный раствор технической Д2ЭГФК в алифатическом инертном разбавителе. Исходя из изотермы экстракции Fe(III) из раствора выщелачивания установлено, что железо практически

количественно извлекается за 2 ступени экстракции при О : В = 1 : 1 и за 4 ступени при О : В = = 1 : 2 — остаточная концентрация железа (III) в рафинатах составляет 0,01 и 0,006 г/дм^3 соответственно (рис. 7), что эквивалентно степени извлечения 99,7 и 99,8 %. Стоит отметить, что извлечение меди (II) не превышает 2,7 %, так как в изучаемых условиях сродство Д2ЭГФК к железу (III) больше, чем к меди (II) [24], следовательно, экстракция Fe(III) происходит с большей эффективностью. В результате органическая фаза насыщается железом (III), которое препятствует соэкстракции меди (II).

Органическую фазу, насыщенную железом (III), возможно регенерировать посредством реэкстракции соляной [25] или щавелевой [26] кислотами с возвращением экстрагента в оборот на стадию экстракции. После глубокой экстракционной железоочистки полученный рафинат упаривали с последующим охлаждением, что привело к осаждению сульфата меди, содержащего, %: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 99,84 (в пересчете на медь — 25,42), Ni — 0,014, Al — 0,007, Fe — 0,0003, As — 0,0002. Полученный маточный раствор либо упаривают, либо направляют на выщелачивание обожженного концентрата. При дальнейшем концентрировании в растворе примесей никеля фильтрат выводится на переработку, в ходе которой происходит эффективное разделение меди и никеля, например методом жидкостной экстракции [27].

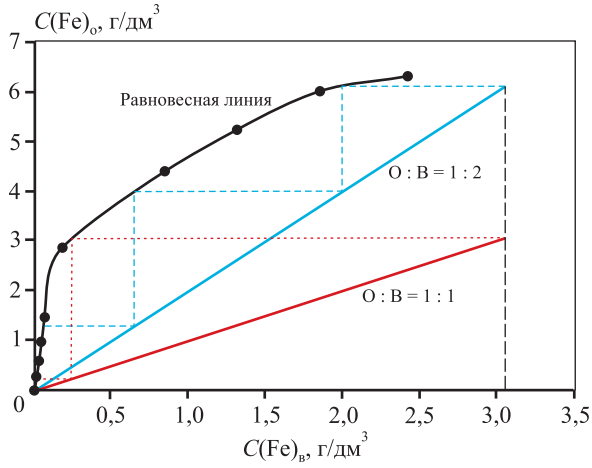


Рис. 7. Изотерма экстракции Fe(III) Д2ЭГФК
C(Cu) = 35 г/дм^3, $C(Fe^{3+})$ = 3,05 г/дм^3, $C(H_2SO_4)$ = 0,02 М, t = 20 °C, τ = 5 мин

Fig. 7. McCabe-Thiele plot for Fe(III) solvent extraction by D2EHPA
C(Cu) = 35 g/dm^3, $C(Fe^{3+})$ = 3.05 g/dm^3, $C(H_2SO_4)$ = 0.02 M, t = 20 °C, τ = 5 min

Таким образом, посредством сульфатизирующего обжига возможно не только эффективное разделение меди от железа и благородных металлов на стадии выщелачивания, но и получение медного купороса, содержащего менее 0,16 % примесей после экстракционной железоочистки полученного раствора сульфата меди.

Заключение

Представленный в работе способ переработки халькопиритового медного концентрата позволяет избежать одну из основных проблем гидрометаллургии цветных металлов — стадию железоочистки растворов гидролитическим способом. Разница в термической стойкости сульфатов железа и меди в интервале температур 650—750 °C дает возможность переводить основную часть железа в оксид, в то время как медь после обжига остается в форме сульфата, в результате чего на стадии сернокислотного выщелачивания медь переходит в водную фазу, а железо остается в нерастворимом остатке. Установлено, что выщелачивание целесообразно проводить раствором серной кислоты концентрацией 0,02 М в течение 1 ч при соотношении Т : Ж = 1 : (3÷5) и температуре 20 °C. Немаловажным является и возможность разделения меди и благородных металлов, которые наряду с железом в процессе выщелачивания концентрируются в твердой фазе. Низкое содержание железа и серной кислоты в растворе выщелачивания позволяет провести железоочистку посредством селективной катионообменной экстракции — при использовании 25 %-ного раствора Д2ЭГФК в инертном алифатическом разбавителе при О : В = 1 : 1 на двух ступенях железо извлекается на 99,7 %. Полученный рафинат направляется на получение медного купороса, а также может быть использован для электролитического осаждения меди.

Список литературы/References

1. Faris N., Rama R., Chena M., Tardio J., Pownceby M.I., Jones L.A., McMaster S., Webster N.A.S., Bhargava S. The effect of thermal pre-treatment on the dissolution of chalcopyrite ($CuFeS_2$) in sulfuric acid media. *Hydrometallurgy.* 2017;169: 68—78. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.006
2. Медведев А.С., Со Ту, Хамхаш А., Гостеева Н.В., Птицын А.М. Вариант переработки сульфидного медного концентрата комбинированным спо-

собом (В порядке обсуждения). *Цветные металлы*. 2010;(1):33—36.
Medvedev A.S., So Tu, Khamkhash A., Gosteeva N.V., Ptitsyn A.M. Option for processing copper sulfide concentrate using a combined method (For discussion). *Tsvetnye Metally*. 2010;(1):33—36. (In Russ.).

3. Ding Z., Yang C., Zhang H., Mei J., Wang J., Yang S. New utilizations of natural $CuFeS_2$ as the raw material of Cu smelting for recovering Hg^0 from Cu smelting flue gas. *Fuel*. 2023;34:126997.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126997
4. Хамхаш А., Медведев А.С., Крылова Л.Н. Изменение фаз минералов при переработке сульфидного медного концентрата. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2007;(1):35—40.
Khamkhash A., Medvedev A.S., Krylova L.N. Changes in the mineral phases during the processing of a copper sulfide concentrate. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2007;(1):35—40. (In Russ.).
5. Васильева А.А., Бодуэн А.Я., Васильев Р.Е. Анализ возможности применения гидрометаллургических методов с целью улучшения переработки медных концентратов. *iPolytech Journal*. 2022;26(2):320—335.
https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-320-335
Vasilieva A.A., Boduen A.Ya., Vasiliev R.E. The feasibility of hydrometallurgical methods for enhancing the processing of copper concentrates. *iPolytech Journal*. 2022;26(2):320—335. (In Russ.).
https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-320-335
6. Turkmen Y., Kaya E. Leaching of chalcopyrite concentrate in sulphuric acid with the aid of mechanical activation and microwave energy. *Asian Journal of Chemistry*. 2010;22(10):8107—8116.
7. Neira A., Pizarro D., Quezada V., Velásquez-Yévenes L. Pretreatment of copper sulphide ores prior to heap leaching: A review. *Metals*. 2021;11:1067.
https://doi.org/10.3390/met11071067
8. Olubambi P.A., Potgieter J.H. Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the presence of hydrogen peroxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*. 2009;30:327—345.
https://doi.org/10.1080/08827500902958191
9. Тер-Органесян А.К., Нетрусов А.О., Мильман Б.М., Васильев Р.Е. Комплексная гидрометаллургическая переработка высокомышьяковистых медных концентратов, содержащих благородные металлы. В сб.: *Тезисы докладов XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов* (г. Новосибирск, 3—7 октября 2022 г.). Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022. С. 92.
https://doi.org/10.26902/Chern-2022-068
10. Wang J., Faraji F., Ghaherman A. Evaluation of ozone as an efficient and sustainable reagent for chalcopyrite leaching: Process optimization and oxidative mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021;104:333—344.
https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.036
11. Vafaeian S., Ahmadian M., Rezaei B. Sulphuric acid leaching of mechanically activated copper sulphidic concentrate. *Minerals Engineering*. 2011;24:1713—1716.
https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.010
12. Зайцев П.В., Шнеерсон Я.М. Автоклавные процессы переработки медьсодержащего сырья. *Цветные металлы*. 2016;(1):26—31.
https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.04
Zaitsev P.V., Shneerson Ya.M. Autoclave processes for treatment copper-containing raw materials. *Tsvetnye Metally*. 2016;(1):26—31. (In Russ.).
https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.04
13. Меретуков М.А., Струков К.И. Современные гидрометаллургические способы переработки золото-медных и медно-золотых руд. Зарубежный опыт. *Цветные металлы*. 2023;(1):21—37.
https://doi.org/10.17580/tsm.2023.01.03
Meretukov M.A., Strukov K.I. Modern hydrometallurgical methods for processing gold-copper and copper-gold ores. Foreign experience. *Tsvetnye Metally*. 2023;(1):21—37. (In Russ.). https://doi.org/10.17580/tsm.2023.01.03
14. Насиров У.Ф., Очилов Ш.А., Умирзаков А.А., Турдикулова Г.И., Ботиров Э.А. Метод бактериального кучного выщелачивания для обработки из низкосортной первичной сульфидной медной руды. *Journal of Advanced Research and Stability*. 2022;Special Issue:259—264.
Nasirov U.F., Ochilov Sh.A., Umirzakov A.A., Turdikulova G.I., Botirov E.A. Bacterial heap leaching method for processing low-grade primary copper sulfide ore. *Journal of Advanced Research and Stability*. 2022;Special Issue:259—264. (In Russ.).
15. Янишевская Е.С., Горячев А.А. Бактериальное выщелачивание основных сульфидных минералов медно-никелевых руд: Обзор. В сб.: *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2019;(16):637—642.
https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.131

16. Саргсян Л.Е., Оганесян А.М. Активированный сульфатизирующий обжиг халькопиритового концентрата для сернокислотного выщелачивания. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2010;(5):11—13.
Sargsyan L.E., Oganesyan A.M. Activated sulfatizing roasting of chalcopyrite concentrate for sulfuric acid leaching. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2010;(5):11—13. (In Russ.).
17. Рогожников Д.А., Каримов К.А., Дизер О.А., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. Комплексная переработка полиметаллических сульфидных промпродуктов предприятий цветной металлургии. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2022. 142 с.
18. Бумажнов Ф.Т. Исследование физико-химических закономерностей сульфатизирующего обжига. *Записки Горного института*. 1966;46(3):47—57.
Bumazhnov F.T. Study of the physico-chemical laws of sulfatizing roasting. *Zapiski Gornogo Instituta*. 1966;46(3):47—57. (In Russ.).
19. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Металлургия меди, никеля и кобальта. Т. 1: Металлургия меди. М.: Металлургия, 1977. 295 с.
20. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Челябинск: Металлургия, 1988. 432 с.
21. Atesoglu G., Atilgan I. Effect of roasting temperature on the leaching of chalcopyrite concentrate in sulphuric acid. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2022;39:2199—2208. https://doi.org/10.1007/s42461-022-00669-y
22. Жунусова Г.Ж., Алтайбаев Б.Т., Кальянова О.А., Серкебаева С.К., Сыдыканов М.М. Гидролитическая очистка сульфатных растворов от примесей железа, мышьяка, сурьмы, алюминия и кремния. *Приоритетные научные направления: от теории к практике*. 2013;(8):123—129.
Zhunusova G.Zh., Altaibaev B.T., Kalyanova O.A., Serkebaeva S.K., Sydykanov M.M. Hydrolytic purification of sulfate solutions from impurities of iron, arsenic, antimony, aluminum and silicon. *Prioritetnye nauchnye napravleniya: ot teorii k praktike*. 2013;(8):123—129. (In Russ.).
23. Соколов А.Ю., Касиков А.Г., Багрова Е.Г. Экстракционная очистка сернокислых растворов от железа ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. В сб.: *Материалы Международной конференции «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья»* (Плаксинские чтения) (г. Апатиты, 21—26 сентября 2020 г.). Апатиты: Издательство КНЦ РАН, 2020. С. 270—272.
24. Corrae M.M.J., Silvas F.P.C., Aliprandini P., de Moraes V.T., Dreisinger D., Espinosa D.C.R. Separation of copper from a leaching solution of printed circuit boards by using solvent extraction with D2EHPA. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2018;35(3):919—930.
https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180353s20170144
25. Hirato T., Wu Z.-C., Yamada Y., Majima H. Improvement of the stripping characteristics of Fe(III) utilizing a mixture of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate. *Hydrometallurgy*. 1992;28:81—93.
https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90066-9
26. Singh D.K., Mishra S.L., Singh H. Stripping of iron (III) from the D2EHPA + TBP extract produced during uranium recovery from phosphoric acid by oxalic acid. *Hydrometallurgy*. 2006;81:214—218.
https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.12.006
27. Devi N.B., Nayak B. Liquid-liquid extraction and separation of copper (II) and nickel (II) using LIX®984N. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2008;114(11):937—943.

Информация об авторах

Артем Юрьевич Соколов – к.т.н., мл. науч. сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН).
https://orcid.org/0000-0002-0281-5284
E-mail: aiu.sokolov@ksc.ru

Александр Георгиевич Касиков – к.х.н., вед. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН.
https://orcid.org/0000-0001-7694-0910
E-mail: a.kasikov@ksc.ru

Information about the authors

Artem Yu. Sokolov – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (ICT KSC RAS).
https://orcid.org/0000-0002-0281-5284
E-mail: aiu.sokolov@ksc.ru

Alexandr G. Kasikov – Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, ICT KSC RAS.
https://orcid.org/0000-0001-7694-0910
E-mail: a.kasikov@ksc.ru

Вклад авторов

А.Ю. Соколов – определение цели работы, проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, подготовка статьи.

А.Г. Касиков – определение цели работы, предоставление исходного материала для работы, участие в обсуждении результатов, подготовка статьи.

Contribution of the authors

A.Yu. Sokolov – defined the objectives of the study, conducted the experiments, contributed to the discussion of the results, and wrote the article.

A.G. Kasikov – defined the objectives of the study, provided the source materials, contributed to the discussion of the results, and wrote the article.

Статья поступила в редакцию 21.02.2024, доработана 01.07.2024, подписана в печать 03.07.2024

The article was submitted 21.02.2024, revised 01.07.2024, accepted for publication 03.07.2024

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ / PRESSURE TREATMENT OF METALS

УДК 621.77
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-43-53

Научная статья
Research article

Возможности асимметричной прокатки однослойных и слоистых материалов из алюминия и его сплавов

О.Д. Бирюкова[1], А.Е. Могильных[1], А.М. Песин[1], Д.О. Пустовойтов[1], И.А. Песин[1], М.А. Бирюков[2]

[1] **Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова**
Россия, 455000, Челябинская обл., г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38

[2] **ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат»**
Россия, 455000, Челябинская обл., г. Магнитогорск, ул. Кирова, 93

✉ Олеся Дмитриевна Бирюкова (fimapatisonchik@inbox.ru)

Аннотация: Асимметричная прокатка алюминиевых сплавов является одним из способов улучшения их механических и эксплуатационных характеристик. Кинематическая асимметрия при прокатке осуществляется при варьировании отношений скоростей рабочих валков (V_1/V_2). Считается, что при $V_1/V_2 > 3$ процесс асимметричной прокатки по механизму совмещения больших деформаций сжатия и сдвига приближен к процессам интенсивной пластической деформации. Выявлено, что большее количество исследований основано на данных, полученных при ограниченном диапазоне соотношения скоростей валков $V_1/V_2 < 2$ при асимметричной прокатке. В статье рассмотрены эффекты, полученные при $V_1/V_2 = 1 \div 7{,}7$. Реализация данного условия стала возможна благодаря уникальной научной установке – лабораторно-промышленному стану 400 асимметричной прокатки лаборатории «Механика градиентных наноматериалов им. А.П. Жиляева» МГТУ им. Г.И. Носова. Проведены эксперименты по асимметричной тонколистовой прокатке алюминиевых сплавов 2024, 5083 и 6061 и аккумулирующей прокатке с получением листовых слоистых алюминиевых композитов 5083/2024, 5083/1070 и 6061/5083. Выявлены недостатки асимметричной прокатки по сравнению с симметричной: наблюдалось разрушение образцов при единичных относительных обжатиях от 37 % для листовых слоистых алюминиевых композитов (5083/2024) и от 40 % – для тонколистовых алюминиевых сплавов (6061). Описаны нюансы подготовки материала к обработке, в том числе необходимость зачистки и обезжиривания поверхности сплавов перед соединением в композит. Подобраны температурные режимы прокатки, определившие холодную асимметричную тонколистовую прокатку (комнатная температура обработки) и теплую асимметричную аккумулирующую прокатку (температура нагрева заготовок в печи перед прокаткой 320–350 °С). Показаны снижение силы прокатки (минимально в 1,3 раза), возможность варьирования твердости (в том числе увеличения минимально на 30 %) и технологической пластичности при изменении отношений скоростей валков в пределах от 2 до 7,7. Предложены варианты сокращения технологических циклов обработки алюминиевых сплавов без снижения качества готовой продукции путем уменьшения количества прокаток и отжигов в стандартной схеме.

Ключевые слова: асимметричная прокатка, аккумулирующая прокатка, интенсивная пластическая деформация, технологическая пластичность, твердость, кинематическая асимметрия, сила прокатки.

Благодарности: Исследования выполнены за счет гранта РНФ (соглашение № 23-79-30015).

Для цитирования: Бирюкова О.Д., Могильных А.Е., Песин А.М., Пустовойтов Д.О., Песин И.А., Бирюков М.А. Возможности асимметричной прокатки однослойных и слоистых материалов из алюминия и его сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2024;30(4):43–53. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-43-53

© 2024 г. О.Д. Бирюкова, А.Е. Могильных, А.М. Песин, Д.О. Пустовойтов, И.А. Песин, М.А. Бирюков

Capabilities of asymmetric rolling of single-layer and laminated materials made from aluminum and its alloys

O.D. Biryukova[1], **A.E. Mogilnykh**[1], **A.M. Pesin**[1], **D.O. Pustovoytov**[1], **I.A. Pesin**[1], **M.A. Biryukov**[2]

[1] **Nosov Magnitogorsk State Technical University**
38 Lenin Prosp., Magnitogorsk, Chelyabinsk Region 455000, Russia

[2] **PJSC "Magnitogorsk Iron and Steel Works"**
93 Kirov Str., Magnitogorsk, Chelyabinsk Region 455000, Russia

✉ Olesya D. Biryukova (fimapatisonchik@inbox.ru)

Abstract: Asymmetric rolling of aluminum alloys is one of the methods for improving their mechanical and performance characteristics. Kinematic asymmetry during rolling is achieved by varying the roll speed ratios (V_1/V_2). It is believed that when $V_1/V_2 > 3$, the process of asymmetric rolling, by combining significant compression and shear deformations, approximates the processes of severe plastic deformation. It has been found that the majority of studies are based on data obtained within a limited roll speed ratio range, $V_1/V_2 < 2$, in asymmetric rolling. This article examines the effects observed at $V_1/V_2 = 1 \div 7.7$. The implementation of this condition became possible thanks to a unique scientific facility – the 400 laboratory-industrial asymmetric rolling mill at the Zhilyaev laboratory "Mechanics of Gradient Nanomaterials" at Nosov Magnitogorsk State Technical University Experiments were conducted on asymmetric thin-sheet rolling of aluminum alloys 2024, 5083, and 6061, as well as accumulative roll bonding to produce laminated sheet aluminum composites 5083/2024, 5083/1070, and 6061/5083. The disadvantages of asymmetric rolling compared to symmetric rolling were identified: sample failure was observed at single relative reductions of 37 % for layered sheet aluminum composites (5083/2024) and 40 % for thin-sheet aluminum alloys (6061). The nuances of material preparation for processing were described, including the necessity of cleaning and degreasing the alloy surfaces before bonding into a composite. The rolling temperature regimes were selected, determining cold asymmetric thin-sheet rolling (room temperature processing) and warm asymmetric accumulative roll bonding (heating of the workpieces in the furnace before rolling at 320–350 °C). A reduction in rolling force (by a minimum of 1.3 times), the ability to vary hardness (including an increase by a minimum of 30 %), and technological plasticity with changes in the roll speed ratios within the range of 2 to 7.7 were demonstrated. Options were proposed for reducing the processing cycles of aluminum alloys without compromising the quality of the finished product by reducing the number of rolling passes and annealing steps in the standard process scheme.

Key words: asymmetric rolling, accumulative roll bonding, severe plastic deformation, technological plasticity, hardness, kinematic asymmetry, rolling force.

Acknowledgements: This research was supported by the Russian Science Foundation grant (agreement No. 23-79-30015).

For citation: Biryukova O.D., Mogilnykh A.E., Pesin A.M., Pustovoytov D.O., Pesin I.A., Biryukov M.A. Capabilities of asymmetric rolling of single-layer and laminated materials made from aluminum and its alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2024;30(4):43–53.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-43-53

Введение

В соответствии со стратегией развития металлургической промышленности Российской Федерации на период до 2030 г.[1] установлен ряд задач, ориентированных на получение металлопродукции высокого качества. Отдельно стоит отметить, что отрасль цветной металлургии в таких условиях должна показывать прирост производства, в том числе не только для импортозамещения, но и для возможности экспорта высококачественной конкурентоспособной продукции. Важно, что освоение обработки новых сверхпрочных и в то же время очень легких материалов определяет вектор развития технического прогресса в таких отраслях, как космическая, электротехническая, автомобилестроение и авиастроение. Алюминий и его сплавы являются материалами основного выбора при проектировании конструкций в данных областях производства.

Обеспечить качество алюминиевого металлопроката позволят способы обработки материалов, направленные на комплексное улучшение свойств, структуры и геометрических параметров продукции. Например, асимметричная прокатка — перспективный способ получения качественных материалов, с ее помощью возможно улучшить такие механические характеристики, как прочность, твердость, пластичность, а также эксплуатацион-

[1] Распоряжение Правительства РФ от 28 декабря 2022 г. № 4260-р «Об утверждении стратегии развития металлургической промышленности РФ на период до 2030 г.».

ные свойства — обрабатываемость давлением, технологическую пластичности и т.п. [1—10]. Асимметрия при прокатке создается целенаправленно несколькими способами: варьированием отношения скоростей валков возможно получить кинематическую асимметрию; изменяя отношение диаметров валков, — геометрическую; модифицируя поверхность рабочих валков или обрабатываемого материала, — физико-механическую или контактную и т.д. [11—14]. Однако кинематическая асимметрия является наиболее технологичным видом, которому чаще всего отдается предпочтение. На сегодняшний день процесс асимметричной прокатки с соотношением скоростей рабочих валков $V_1/V_2 > 3$ считается видом обработки металлов давлением, который максимально приближен к процессам интенсивной пластической деформации. Главная особенность заключается в возможности совмещения больших деформаций сжатия и сдвига при реализации схемы простого и чистого сдвига, что влияет на деформируемость металлов и сплавов в том числе.

Установлено, что при асимметричной прокатке значительно возрастают твердость и прочность материалов [15—19], пластичность при этом снижается, что вызывает необходимость проводить промежуточные и заключительные термические обработки металлопроката. Но при сочетании высоких значений обжатий и отношений скоростей валков возможно сохранение или даже увеличение относительного удлинения проката.

Стоит отметить, что в зарубежных публикациях [20—23] авторы в подавляющем большинстве случаев рассматривают ограниченный диапазон рассогласования скоростей валков, а именно отношение V_1/V_2 не более 2. Данные по влиянию более широкого диапазона отношений рабочих валков ($V_1/V_2 = 2 \div 10$) практически полностью отсутствуют как в российских, так и в зарубежных исследованиях. В связи с этим рассматриваемый вопрос является, несомненно, актуальным.

Реализация асимметричной прокатки с использованием кинематической асимметрии при установленном отношении скоростей рабочих валков V_1/V_2 в диапазоне 1,05—10,0 стала возможной благодаря уникальной научной установке (УНУ)[1] — лабораторно-промышленному стану 400 асимметричной прокатки[2] лаборатории механики градиентных наноматериалов им. А.П. Жиляева Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. Данное оборудование не имеет аналогов в России, а наиболее схожий по характеристикам агрегат расположен в Южной Корее (отношение скоростей рабочих валков V_1/V_2 может составлять 2).

Методика исследований

Исследовалось влияние кинематической асимметрии при тонколистовой и аккумулирующей прокатке на изменение механических свойств в алюминиевых сплавах. Технология асимметричной прокатки проводилась на УНУ «Стан асимметричной прокатки 400» при комнатной температуре. Смазки не были использованы, однако предварительно выполнялась прокатка алюминия для осуществления его налипания на поверхность валков и увеличения тем самым коэффициента трения. Прокатке подвергались алюминиевые сплавы 1ххх, 2ххх, 5ххх и 6ххх серий, а именно 1070, 2024, 5083 и 6061, химический состав которых представлен в табл. 1. Выбор сплавов был обусловлен их распространенностью и популярностью применения в отраслях производства, для которых проводилось данное исследование (автомобилестроение, космическая отрасль и т.д.)

Алюминиевые сплавы 2024, 5083 и 6061 обрабатывали методом асимметричной прокатки с варьированием значений относительных обжатий в пределах от 5 до 89 % при отношениях скоростей валков V_1/V_2 от 1 до 7,7. Образцы имели следующие размеры, мм: толщина — от 1,9 до 6, ширина — 25, длина — 100. Дополнительная термическая обработка или предварительный нагрев перед прокаткой не использовались.

Некоторые параметры асимметричной тонколистовой и асимметричной аккумулирующей прокаток отличались, что обусловливалось технологическими особенностями процесса: тонколистовая прокатка представляла собой обработку однослойных алюминиевых сплавов, в то время как аккумулирующая прокатка, общая схема которой приведена на рис. 1 [24], предназначена для слоистых материалов, составляющих композит.

Данные методы используются для получения ультрамелкозернистой структуры, при этом в процессе аккумулирующей прокатки помимо действия схемы совмещенного и простого сдвигов также работает процесс аккумуляции напряжений после каждого цикла обработки. Однако сложность данного процесса, по сравнению с асимме-

[1] https://ckp-rf.ru/catalog/usu/3206908

[2] http://lmgn.magtu.ru/ru/oborudovanie.html

Таблица 1. **Химический состав (%) алюминиевых сплавов различных серий**

Table 1. Chemical composition (%) of aluminum alloys from various series

Сплав	Mn	Mg	Si	Fe	Cu	Cr	Ti	Zn	Al
1070	0,03	0,02	0,15	0,16	0,01	–	0,01	0,04	99,70
2024	0,019	0,473	0,422	0,178	0,02	0,001	0,15	0,25	98,487
5083	0,682	4,479	0,091	0,285	0,027	0,104	0,007	0,014	94,282
6061	0,90	1,00	0,60	0,70	0,32	0,22	0,15	0,25	95,86

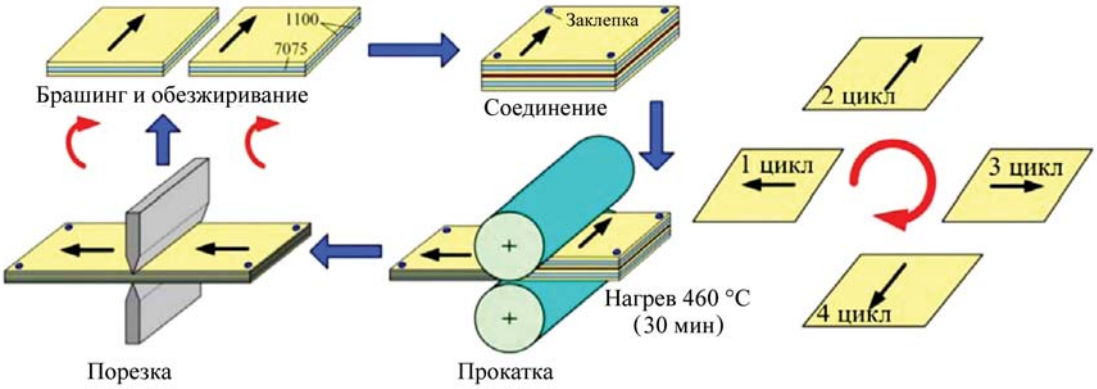


Рис. 1. Схема аккумулирующей прокатки [24]

Fig. 1. Scheme of accumulative roll bonding [24]

тричной тонколистовой прокаткой, заключается в необходимости подготовки поверхности сплавов к соединению в процессе обработки. В некоторых работах [24—27] описано требование предварительного механического соединения листов, влияющего на повышение уровня их сцепления при прокатке, которое было выполнено на нескольких образцах, что показано на рис. 2.

При проведении асимметричной аккумулирующей прокатки использовались алюминиевые сплавы 1070, 2024, 5083 и 6061, из которых были составлены листовые слоистые алюминиевые композиты 5083/1070, 5083/2024 и 6061/5083. Для перечисленных материалов во всех случаях проведены два цикла прокатки при относительных обжатиях в пределах от 45 до 75 % (за исключением случаев с разрушенными образцами после 1-го цикла прокатки), отношение скоростей валков V_1/V_2 составило от 1 до 5. Образцы имели следующие размеры, мм: толщина отдельных слоев, составляющих композит, — от 1 до 2 при общей толщине двух сплавов от 2 до 4, ширина — 50, длина — 100. Температурные условия прокатки варьировались от холодной до горячей, преимущественно осуществлялся предварительный нагрев заготовок до температур 320—350 °С. Поверхность каждого сплава (только для способа холодной асимметричной аккумулирующей прокатки) предварительно зачищали проволочными щетками или шлифовальной бумагой, после чего обезжиривали при помощи растворителя. Последующее транспортирование до клети осуществлялось незамедлительно во избежание образования нового крупного слоя оксидной пленки.

Рис. 2. Образцы, подготовленные для асимметричной аккумулирующей прокатки с предварительным соединением их тонкой проволокой

Fig. 2. Workpieces prepared for asymmetric accumulative roll bonding with preliminary joining using thin wire

Результаты и их обсуждение

В симметричных случаях (при $V_1/V_2 = 1$) происходило разрушение всех образцов уже в первом проходе как при тонколистовой, так и при холодной аккумулирующей прокатке с единичным относительным обжатием 40 % и более, результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3.

При исследовании также стало очевидным, что неправильная, а также не очень тщательная предварительная зачистка и последующее обезжиривание поверхности перед аккумулирующей прокаткой (с любым отношением скоростей валков) негативно влияют на формирование переходного слоя, образуемого за счет диффузионных взаимодействий с определением низкого уровня внедрения слоев основных металлов и сплавов друг в друга. Это, в свою очередь, приводит к возникновению микротрещин на границах раздела, а также участков с частичным отсутствием сваривания слоев.

Целесообразность предварительного соединения сплавов для получения слоистого материала, как показано на рис. 2, не была доказана — при небольших обжатиях данная «сцепка» не имела положительного результата, слои разъезжались, проволока разрывалась. При обжатиях более 50 % в таком соединении не было необходимости — слои одинаково сваривались как при наличии, так и при отсутствии проволоки. В некоторых случаях она оказывала отрицательное влияние, которое приводило к образованию дефектов переднего и заднего концов проката.

Также было выявлено, что формирование листовых слоистых композитов в режиме холодной обработки возможно только при соединении од-

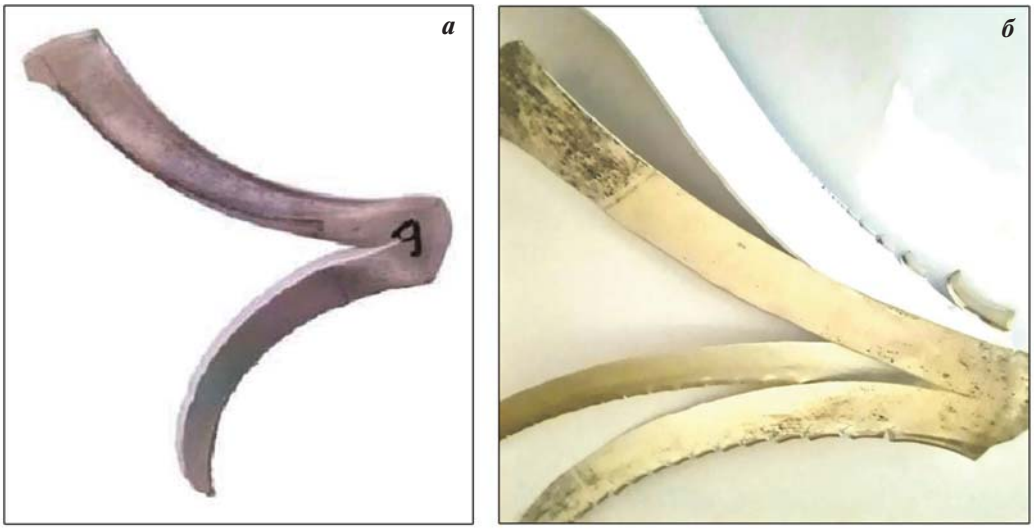


Рис. 3. Образцы после симметричной тонколистовой (***а***) и аккумулирующей (***б***) прокаток

Fig. 3. Workpieces after symmetrical thin-sheet rolling (***а***) and accumulative (***б***) roll bonding

Таблица 2. **Результаты симметричной тонколистовой и аккумулирующей прокаток алюминиевых сплавов**

Table 2. Results of symmetrical thin-sheet rolling and accumulative roll bonding of aluminum alloys

Материал	Толщина, мм		Относительное обжатие, %	Усилие, кН
	начальная	конечная		
2024	6,00	3,10	48	464
5083	1,90	0,95	50	290
6061	2,00	1,20	40	353
5083/2024	3,00	1,90	37	1330
5083/1070	3,00	1,60	47	900
6061/5083	3,00	1,55	48	1200

нородных сплавов в первом цикле (например, сплав 5083 + сплав 5083 или сплав 1070 + сплав 1070). Первый и второй циклы с соединением разнородных сплавов (например, сплав 5083 + сплав 2024 или сплав 6061 + сплав 5083) необходимо проводить в режиме теплой прокатки с предварительным нагревом под прокатку до температуры 320—350 °С (с учетом остывания материала во время транспортировки от печи до клети). Горячее деформирование листовых слоистых алюминиевых композитов проводилось при нагреве заготовок до 420—500 °С, что показало неудовлетворительные результаты, так как на всех образцах образовывались дефекты «передав», «волнистость». В табл. 3 приведены некоторые параметры режимов асимметричной аккумулирующей прокатки — для различных видов обрабатываемого материала (однородных 6061/6061, 5083/5083, 1070/1070 и разнородных 5083/1070, 5083/2024, 6061/5083) указаны температуры нагрева заготовок перед прокаткой, номер цикла асимметричной аккумулирующей прокатки, значение относительного обжатия и результат сохранения целостности образцов после обработки, включая вероятность возникновения дефектов, влияющих на возможность дальнейшей обработки материалов.

Выявлены основные преимущества асимметричной прокатки по сравнению с симметричной: снижение усилия прокатки, возможность управления механическими свойствами (в том числе твердостью, прочностью, пластичностью) в зависимости от уровня асимметрии, повышение технологической пластичности. Данные преимущества характерны как для тонколистовой, так и для аккумулирующей прокатки, что показано в табл. 4 (на примере сплава 6061, обработанного за 1 проход и листового слоистого композита 6061/5083, обработанного за 2 цикла). При асимметричной аккумулирующей прокатке предварительный нагрев образцов проводился в течение 10—15 мин при температуре 320 °С. Все представленные образцы сохранили целостность после обработки.

Важно, что при асимметричной прокатке происходит значительное повышение технологической пластичности. Данный параметр учитывается при разработке новых технических и технологических решений по обработке материалов. Ниже приведены экспериментальные данные по симметричной и асимметричной прокаткам (на примере алюминиевого сплава 6061), которые наглядно показывают разницу в деформируемости образцов. Конечная цель эксперимента — получение ленты

Таблица 3. **Параметры режимов асимметричной аккумулирующей прокатки алюминиевых сплавов (сравнение температурных условий)**

Table 3. Parameters of the asymmetric accumulative roll bonding modes for aluminum alloys (comparison of temperature conditions)

Материал	Температура предварительного нагрева алюминиевого композита, °С	№ цикла	Относительное обжатие, %	Дефекты Сохранение целостности образцов
6061/6061 5083/5083 1070/1070	–	1	50	+
5083/1070 5083/2024 6061/5083	–	1	50	Расслоение (целостность не сохранена)
5083/1070 5083/2024 6061/5083	320–350	1	50	+
5083/1070 5083/2024 6061/5083	320–350	2	50	+
5083/1070 5083/2024 6061/5083	420–500	1	50	Волнистость и передав (целостность сохранена, однако цикл 2 невозможен)

толщиной 0,5 мм. В случае симметричной прокатки такой результат достигался за 4 прохода. После каждого из проходов возникала необходимость в проведении термической обработки, а именно отжига, т.е. он проводился 4 раза. Межвалковый зазор устанавливался на значение относительного обжатия в 35 % в первых трех проходах и 9 % в последнем проходе. Обжатие более 35 % приводило к нарушению целостности образца, т.е. его разрушению. Результаты приведены в табл. 5.

При асимметричной прокатке отношение скоростей валков составляло $V_1/V_2 = 2$ (в проходах 1 и 2), при этом удалось осуществить процесс прокатки при значении относительного обжатия 63 % без разрушения образцов. Как видно из данных табл. 6, цель удалось достичь за два прохода. Количество отжигов также сократилось до двух.

При дальнейшем увеличении уровня кинематической асимметрии до $V_1/V_2 = 4$ значение относительного обжатия при обработке без разрушения составило 75 %. Очевидно, что при асимметричной прокатке с отношением скоростей валков $V_1/V_2 = 4$ достаточно было одного прохода и одного заключительного отжига (см. табл. 6).

Таблица 4. **Результаты асимметричной тонколистовой и аккумулирующей прокаток алюминиевых сплавов (сравнение силы прокатки и твердости)**

Table 4. Results of asymmetrical thin-sheet rolling and accumulative roll bonding of aluminum alloys (comparison of rolling force and hardness)

Материал	Отношение скоростей рабочих валков	Относительное обжатие, %	Усилие, кН	Твердость, HB
6061	2	63	320	118
6061	3	70	228	121
6061	4	75	166	100
6061/5083	2	53	640	65/78
6061/5083	3	62	558	73/89
6061/5083	4	67	490	93/100

Таблица 5. **Экспериментальные данные симметричной прокатки алюминиевой ленты из сплава 6061**

Table 5. Experimental data on symmetrical rolling of aluminum strip made from alloy 6061

№ прохода	Толщина, мм		Относительное обжатие, %	Усилие, кН
	начальная	конечная		
1	2,00	1,30	35	337
2	1,30	0,85	35	272
3	0,85	0,55	35	275
4	0,55	0,50	9	151

Таблица 6. **Экспериментальные данные асимметричной прокатки алюминиевой ленты из сплава 6061**

Table 6. Experimental data on asymmetric rolling of aluminum strip made from alloy 6061

№ прохода	Толщина, мм		Относительное обжатие, %	Усилие, кН
	начальная	конечная		
$V_1/V_2 = 2$				
1	2,00	0,74	63	320
2	0,74	0,50	32	234
$V_1/V_2 = 4$				
1	2,00	0,50	75	166

При аккумулирующей прокатке наблюдались похожие результаты. Показано, что при холодной симметричной аккумулирующей прокатке образцы разрушались уже при значении относительного обжатия 42 %. Кроме того, такого уровня относительного обжатия было недостаточно для сварки заготовок в очаге деформации, в связи с чем слои металлов либо не сваривались, либо наблюдались порывы посередине образцов и дефект «серповидность». Холодная асимметричная прокатка характеризуется уменьшением образования дефектов. Все образцы показали хорошую свариваемость давлением. Технологическая пластичность значительно выросла — листовые слоистые алюминиевые композиты стало возможным прокатывать при единичных относительных обжатиях в диапазоне 75—95 %.

При теплой асимметричной аккумулирующей прокатке максимальное значение единичного относительного обжатия составило 98 %. При более низких его значениях (до 75 %) наблюдалось увеличение коэффициента вытяжки (рассчитываемого по формуле $\mu = l_1/l_0$) при повышении уровня кинематической асимметрии V_1/V_2 до 4 (температура предварительного нагрева образцов составила 320 °С, исходная общая толщина сплавов в композите — 3 мм). Значения коэффициента вытяжки при различных отношениях скоростей валков для листового слоистого алюминиевого композита 5083/2024 представлены ниже:

V_1/V_2	1,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
μ	1,60	3,00	3,58	3,92	4,40	5,06

Заключение

В России и за рубежом рассматривается ограниченный диапазон рассогласования скоростей валков при асимметричной прокатке. Благодаря современному оборудованию, а именно УНУ — лабораторно-промышленному стану 400 асимметричной прокатки — лаборатории «Механика градиентных наноматериалов им. А.П. Жиляева» стало возможным обрабатывать металлы и справы при отношении скоростей валков $V_1/V_2 > 2$. По результатам проведенных экспериментальных исследований асимметричной тонколистовой и аккумулирующей прокаток показаны:

1. Увеличение технологической пластичности алюминиевых сплавов (на примере сплавов 2024, 5083 и 6061) и листовых слоистых алюминиевых композитов (на примере 5083/1070, 5083/2024 и 6061/5083). При тонколистовой прокатке стало возможным сократить технологический цикл холодной обработки материалов, в том числе уменьшить количество прокаток и отжигов без снижения качества металлопроката. Показано, что вместо четырех стандартных проходов в симметричном режиме допустимо проводить один в режиме асимметрии. При аккумулирующей прокатке возможно осуществление единичного относительного обжатия 98 % без разрушения материала в асимметричном режиме по сравнению с 42 % в режиме симметрии. Коэффициент вытяжки возрастал с 1,60 до 5,06 при увеличении отношения скоростей валков V_1/V_2 в диапазоне от 1 до 4 (на примере листового слоистого алюминиевого композита 5083/2024).

2. Возможность регулирования механических свойств (на примере твердости) при изменении уровня асимметрии при отношении скоростей валков V_1/V_2 в диапазоне от 2 до 4.

3. Снижение усилия прокатки при повышении уровня асимметрии: например, для алюминиевого сплава 6061 усилие уменьшалось с 320 до 166 кН при увеличении отношения V_1/V_2 в диапазоне от 2 до 4, для листового слоистого алюминиевого композита 6061/5083 усилие изменялось с 640 до 490 кН соответственно. Для других рассматриваемых марок алюминиевых сплавов и листовых слоистых алюминиевых композитов результаты были аналогичными.

4. Особенности подготовки алюминиевых сплавов для получения листовых слоистых алюминиевых композитов, заключающиеся в правильной обработке поверхности перед соединением и в отсутствии необходимости в дополнительной «сцепке» слоев с помощью проволоки.

Список литературы/References

1. Youzhi Li, Yongfeng Shen, Sixin Zhao, Weina Zhang, Xue W.Y. Strengthening a medium-carbon low-alloy steel by nanosized grains: The role of asymmetrical rolling. *Nanomaterials.* 2023;13(5):956. https://doi.org/10.3390/nano13050956
2. Muñoz J.A., Avalos M., Schell N., Brokmeier H.G., Bolmaro R. Comparison of a low carbon steel processed by cold rolling (CR) and asymmetrical rolling (ASR): Heterogeneity in strain path, texture, microstructure and mechanical properties. *Journal of Manufacturing Processes.* 2021;64:557—575. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.02.017

3. Graça A., Vincze G., Wen W., Butuc M.C., Lopes A.B. Numerical study on asymmetrical rolled aluminum alloy sheets using the visco-plastic self-consistent (VPSC) method. *Metals*. 2022;12(6):979. https://doi.org/10.3390/met12060979
4. Tao Zhang, Lei Li, Shi-hong Lu, Jia-bin Zhang, Hai Gong. Comparisons of flow behavior characteristics and microstructure between asymmetrical shear rolling and symmetrical rolling by macro/micro coupling simulation. *Journal of Computational Science*. 2018;29: 142—152. https://doi.org/10.1016/j.jocs.2018.10.005
5. Guofu Xu, Xiaowu Cao, Tao Zhang, Yulu Duan, Xiaoyan Peng, Ying Deng, Zhimin Yin. Achieving high strain rate superplasticity of an Al—Mg—Sc—Zr alloy by a new asymmetrical rolling technology. *Materials Science and Engineering: A*. 2016;672:98—107. https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.06.070
6. Ji Wang, Xianghua Liu, Xiangkun Sun. Study on asymmetrical cold rolling considered sticking friction. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(6): 14131—14141. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.027
7. Amegadzie M.Y., Bishop D.P. Effect of asymmetric rolling on the microstructure and mechanical properties of wrought 6061 aluminum. *Materials Today*. 2020;25:101283. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101283
8. Tao Zhang, Lei Li, Shi-Hong Lu, Hai Gong, Yun-Xin Wu. Comparisons of different models on dynamic recrystallization of plate during asymmetrical shear rolling. *Materials*. 2018;11(1):151. https://doi.org/10.3390/ma11010151
9. Cunqiang Ma, Longgang Hou, Jishan Zhang, Linzhong Zhuang. Influence of thickness reduction per pass on strain, microstructures and mechanical properties of 7050 Al alloy sheet processed by asymmetric rolling. *Materials Science and Engineering: A*. 2016;650(5): 454—468. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.059
10. Šlapáková M., Kihoulou B., Grydin O. Development of microstructure of asymmetrically rolled AA3003 aluminium sheets with Zr addition. *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*. 2023;2:100012. https://doi.org/10.1016/j.jalmes.2023.100012
11. Muñoz J.A., Khelfa T., Duarte G.A., Avalos M., Bolmaro R., Cabrera J.M. Plastic behavior and microstructure heterogeneity of anAA6063-T6 aluminum alloy processed by symmetric and asymmetric rolling. *Metals*. 2022;12(10):1551. https://doi.org/10.3390/met12101551
12. Vincze G., Simões F., Butuc M.C. Asymmetrical rolling of aluminum alloys and steels: A review. *Metals*. 2020;10(9):1126. https://doi.org/10.3390/met10091126
13. Sułek B., Krawczyk J., Majewski M., Nawida N., Plewa K. Analysis of the influence of kinematic and frictionasymmetry on the curvature of the strip and forceparameters of the rolling process. *Tribologia*. 2023; 305(3):81—94. https://doi.org/10.5604/01.3001.0053.9439
14. Sai Wang, Xianlei Hu, Xiaogong Wang, Jingqi Chen, Xianghua Liu, Changsheng Li. Design and experiment of V-shaped variable thickness rolling for rolled profiled strips. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;15:4381—4396. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.067
15. Biryukova O.D., Pesin A.M., Pustovoytov D.O. Investigation of the influence of kinematic asymmetry on the properties of laminated materials. *Materials Research Proceedings*. 2023;32:287—293. https://doi.org/10.21741/9781644902615-33
16. Biryukova O., Pesin A., Pustovoitov D. Experience in obtaining laminated aluminum composites by asymmetric accumulative roll bonding. *Letters on Materials*. 2022;12(4):373—378. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-4-373-378
17. Pustovoytov D., Pesin A., Tandon P. Asymmetric (hot, warm, cold, cryo) rolling of light alloys: A review. *Metals*. 2021;11(6):956. https://doi.org/10.3390/met11060956
18. Biryukova O., Pesin A., Pustovoytov D., Kozhemiakina A., Nosov L. Obtaining laminated aluminum composites with a gradient structure based on asymmetric deformation. *METAL*. 2021;496—501. https://doi.org/10.37904/metal.2021.4133
19. Pesin A., Raab G., Sverchkov A., Pustovoytov D., Kornilov G., Bochkarev A., Pesin I., Nosov L. Development of asymmetric cold rolling technology of high-strength steel grades in order to exclude intermediate annealing operations. *Materials Research Proceedings*. 2023;32: 355—361.
20. Kosturek R., Mróz S., Stefanik A., Szota P.L., Gębara P., Merda A., Wachowski M., Gloc M. Study on symmetry and asymmetry rolling of AA2519-T62 alloy at room-temperature and cryogenic conditions. *Materials*. 2022;15(21):7712. https://doi.org/10.3390/ma15217712

21. Pan D., Sansome D.H. An experimental study of the effect of roll-speed mismatch on the rolling load during the cold rolling of thin strip. *Journal of Mechanical Working Technology.* 1982;6(4):361—377. https://doi.org/10.1016/0378-3804(82)90034-1
22. Aboutorabi A., Assempour A., Afrasiab H. Analytical approach for calculating the sheet output curvature in asymmetrical rolling: In the case of roll axis displacement as a new asymmetry factor. *International Journal of Mechanical Sciences.* 2016;105:11—22. https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2015.10.016
23. Qilin Zhao, Xianlei Hu, Xianghua Liu. Analysis of mechanical parameters in multi-pass asymmetrical rolling of strip by slab method. *Materials.* 2023;16(18):6286. https://doi.org/10.3390/ma16186286
24. Zejun Chen, Hongbo Hu, Xia Wu, Minhong Zhou, Kawunga Nyirenda, Qing Liu, Guojun Wang, Deman Wang. Effect of cross accumulative roll bonding process on microstructure and mechanical properties of laminated 1100/7075 composite sheets. *TMS (The Minerals, Metals and Society).* 2013;2285—2295. https://doi.org/10.1002/9781118792148.ch284
25. Mehtedi M.E., Lai D., Mohtadi R.E., Carta M., Buonadonna P., Aymerich F. Bonding of similar AA3105 aluminum alloy by accumulative roll bonding process. *ESAFORM.* 2021;942/1—942/11. https://doi.org/10.25518/esaform21.942
26. Seleznev M., Renzing C., Schmidtchen M., Prahl U., Biermann H., Weidner A. Deformation lenses in a bonding zone of high-alloyed steel laminates manufactured by cold roll bonding. *Metals.* 2022;12:590. https://doi.org/10.3390/met12040590
27. Karganroudi S.S., Nasab B.H., Rahmatabadi D., Ahmadi M., Gholami M.D., Kasaeian-Naeini M., Hashemi R., Aminzadeh A., Ibrahim H. Anisotropic behavior of Al1050 through accumulative roll bonding. *Materials.* 2021;14:6910. https://doi.org/10.3390/ma14226910

Информация об авторах

Олеся Дмитриевна Бирюкова – к.т.н., ст. науч. сотрудник, лаборатория «Механика градиентных наноматериалов им. А.П. Жиляева» Магнитогорского государственного технического университета (МГТУ) им. Г.И. Носова.
https://orcid.org/0000-0002-3922-9289
E-mail: fimapatisonchik@inbox.ru

Анна Евгеньевна Могильных – к.т.н., ст. науч. сотрудник, лаборатория «Механика градиентных наноматериалов им. А.П. Жиляева» МГТУ им. Г.И. Носова.
https://orcid.org/0000-0002-0977-3566
E-mail: kozhemiakina.a@yandex.ru

Александр Моисеевич Песин – д.т.н., гл. науч. сотрудник, лаборатория «Механика градиентных наноматериалов им. А.П. Жиляева» МГТУ им. Г.И. Носова.
https://orcid.org/0000-0002-5443-423X
E-mail: pesin@bk.ru

Денис Олегович Пустовойтов – к.т.н., вед. науч. сотрудник, лаборатория «Механика градиентных наноматериалов им. А.П. Жиляева» МГТУ им. Г.И. Носова.
https://orcid.org/0000-0003-0496-0976
E-mail: pustovoitov_den@mail.ru

Илья Александрович Песин – к.т.н., ст. науч. сотрудник, лаборатория «Механика градиентных наноматериалов им. А.П. Жиляева» МГТУ им. Г.И. Носова.
E-mail: ilya33392@bk.ru

Максим Александрович Бирюков – вед. инженер, ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат».
E-mail: bigmax174@gmail.com

Information about the authors

Olesya D. Biryukova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Zhilyaev laboratory of mechanics of gradient nanomaterials, Nosov Magnitogorsk State Technical University (NMSTU).
https://orcid.org/0000-0002-3922-9289
E-mail: fimapatisonchik@inbox.ru

Anna E. Mogilnykh – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Zhilyaev laboratory of mechanics of gradient nanomaterials, NMSTU.
https://orcid.org/0000-0002-0977-3566
E-mail: kozhemiakina.a@yandex.ru

Alexander M. Pesin – Dr. Sci. (Eng.), Chief Research Scientist, Zhilyaev laboratory of mechanics of gradient nanomaterials, NMSTU.
https://orcid.org/0000-0002-5443-423X
E-mail: pesin@bk.ru

Denis O. Pustovoytov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Zhilyaev laboratory of mechanics of gradient nanomaterials, NMSTU.
https://orcid.org/0000-0003-0496-0976
E-mail: pustovoitov_den@mail.ru

Ilya A. Pesin – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, Zhilyaev laboratory of mechanics of gradient nanomaterials, NMSTU.
E-mail: ilya33392@bk.ru

Maxim A. Biryukov – Leading Engineer, PJSC “Magnitogorsk Iron and Steel Works”.
E-mail: bigmax174@gmail.com

Вклад авторов

О.Д. Бирюкова – определение цели работы, проведение экспериментов по аккумулирующей и тонколистовой прокаткам, участие в проведении механических испытаний, оценка и обработка полученных результатов, написание статьи.

А.Е. Могильных – участие в определении цели работы, проведение экспериментов по тонколистовой прокатке, участие в проведении механических испытаний, оценка и обработка полученных результатов.

А.М. Песин – руководство работой по асимметричной прокатке, определение методик экспериментов, участие в проведении экспериментов по асимметричной прокатке, оценка полученных результатов.

Д.О. Пустовойтов – руководство работой по асимметричной прокатке, определение методик экспериментов, участие в проведении экспериментов по асимметричной прокатке, оценка полученных результатов.

И.А. Песин – участие в проведении экспериментов по асимметричной прокатке, участие в обсуждении результатов.

М.А. Бирюков – участие в обсуждении результатов, участие в написании статьи.

Contribution of the authors

O.D. Biryukova – defined the research aim, conducted experiments on accumulative roll bonding and thin-sheet rolling, participated in mechanical testing, analyzed and processed the results, and authored the article.

A.E. Mogilnykh – contributed to defining the research aim, performed experiments on thin-sheet rolling, participated in mechanical testing, and analyzed and processed the results.

A.M. Pesin – led the work on asymmetric rolling, defined the experimental methods, participated in conducting the asymmetric rolling experiments, and evaluated the results.

D.O. Pustovoytov – led the work on asymmetric rolling, defined the experimental methods, participated in conducting the asymmetric rolling experiments, and evaluated the results.

I.A. Pesin – participated in conducting the asymmetric rolling experiments and contributed to the discussion of the results.

M.A. Biryukov – contributed to the discussion of the results and participated in writing the article.

Статья поступила в редакцию 28.03.2024, доработана 03.04.2024, подписана в печать 07.05.2024

The article was submitted 28.03.2024, revised 03.04.2024, accepted for publication 07.05.2024

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА / PHYSICAL METALLURGY AND HEAT TREATMENT

УДК 661.665
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-54-65

Научная статья
Research article

Определение влияния пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов на основе иглопробивной преформы на полноту пропитки расплавом кремния

К.В. Петровская, П.А. Тимофеев

АО «Композит»
Россия, 141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4

✉ Кристина Владиславовна Петровская (info@kompozit-mv.ru)

Аннотация: В настоящее время особое место среди материалов, используемых в цветной металлургии, занимают силицированные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). На процесс силицирования пористого УУКМ значительно влияют его микроструктурные характеристики. Изучение влияния пористой структуры различных УУКМ на полноту пропитки расплавом кремния может позволить регулировать фазовый состав силицированных материалов в широком диапазоне, а также физико-механические и теплофизические свойства углерод-керамического композиционного материала (УККМ). Описаны результаты анализа пористой структуры и прочностных характеристик УУКМ на основе иглопробивной преформы с различными типами углеродных матриц (пироуглеродная, кокс натурального и синтетического пеков, кокс фенолформальдегидной смолы) и УККМ на их основе. В силу особенностей формирования углеродной матрицы из жидкой или газовой фаз наблюдается отличие по границам диапазонов пор. Углеродная матрица, сформированная газофазным методом, оставляет меньше наноразмерных пор в сравнении с матрицей, полученной жидкофазным методом. Установлено влияние структуры порового пространства и природы матричного углерода различных УУКМ на основе иглопробивных преформ на их степень насыщения расплавом кремния, глубину пропитки, а также определены механические свойства.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиционные материалы, пористая структура, углеродная матрица, углеродная преформа, силицирование, пропитка расплавом кремния, углерод-керамические композиционные материалы.

Для цитирования: Петровская К.В., Тимофеев П.А. Определение влияния пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов на основе иглопробивной преформы на полноту пропитки расплавом кремния. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(4):54–65. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-54-65

Investigating the impact of the porous structure of needle-punched preform-based carbon-carbon composites on the completeness of liquid silicon infiltration

K.V. Petrovskaya, P.A. Timofeev

Joint Stock Company “Kompozit”
4 Pionerskaya Str., Korolev, Moscow Region 141070, Russia

✉ Kristina V. Petrovskaya (info@kompozit-mv.ru)

Abstract: Currently, siliconized carbon-carbon composites (C/C composites) hold a significant position among materials used in nonferrous metallurgy. The process of Liquid Silicon Infiltration (LSI) for porous C/C composites is strongly influenced by their microstructural characteristics. Studying the effect of the porous structure of various C/C composites on the completeness of silicon infiltration can enable

© 2024 г. К.В. Петровская, П.А. Тимофеев

the regulation of the phase composition of siliconized materials over a wide range, as well as the physical, mechanical, and thermophysical properties of C/C–SiC composites. This paper presents the results of analyzing the porous structure and strength characteristics of C/C composites based on needle-punched preforms with different types of carbon matrices (pyrocarbon, natural and synthetic pitch coke, and phenol-formaldehyde resin coke) and the C/C–SiC composites derived from them. Due to the specific features of carbon matrix formation from liquid or gas phases, differences in pore size distribution were observed. A carbon matrix formed by the gas-phase method exhibits fewer nanoscale pores compared to one formed by the liquid-phase method. The influence of the pore structure and the nature of the matrix carbon in various needle-punched preforms on the degree of saturation during LSI, infiltration depth, and mechanical properties was determined.

Keywords: carbon-carbon composites, porous structure, carbon matrix, carbon preform, liquid silicon infiltration (LSI), C/C–SiC composites.

For citation: Petrovskaya K.V., Timofeev P.A. Investigating the impact of the porous structure of needle-punched preform-based carbon-carbon composites on the completeness of liquid silicon infiltration. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(4):54–65.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-54-65

Введение

Современное развитие материаловедения невозможно без создания и внедрения высокотемпературных материалов, обладающих сочетанием жаропрочности, хорошей термостойкости, высоких механических характеристик, сопротивления к износу и устойчивости к воздействию агрессивных газовых и жидких сред при высоких температурах. Силицированный графит в значительной степени удовлетворяет указанным требованиям. Это обусловливает его широкое применение в химической, металлургической и энергетической отраслях промышленности. Силицированный графит используется в качестве деталей узлов трения (уплотнительных колец, подшипников скольжения) в насосах, реакторах; для защитной арматуры термопар погружения; для стопорно-разливочного припаса металлургических печей. Обеспечение и повышение прочностных свойств материала в условиях высоких температур диктует необходимость разработки новых конструкционных материалов [1—3].

В настоящее время особое место среди материалов, используемых в цветной металлургии, занимают силицированные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Процесс силицирования является одним из наиболее эффективных и быстрых методов формирования керамической матрицы. Суть метода заключается в нанесении на поверхности пористого УУКМ-полуфабриката шликерного покрытия на основе кремнийсодержащего порошка, которое разлагается при температурах более 1414 °C с образованием расплава кремния. На процесс силицирования пористого УУКМ значительно влияют его микроструктурные характеристики. Полнота пропитки расплавом кремния обусловлена характером пористой структуры и распределением пор в УУКМ (величиной объема пор, размерами и конфигурацией пор, их распределением по всему объему, доступностью для проникновения расплава). Изучение влияния структурных особенностей пористых УУКМ на реакционную способность с расплавом кремния и полноту пропитки может позволить регулировать фазовый состав силицированных материалов в широком диапазоне, а также физико-механические и теплофизические свойства углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) [4—14].

В зависимости от целевого назначения, конструктивных особенностей изделий и условий их эксплуатации для производства УУКМ применяют различные методы изготовления армирующих преформ и формирования углеродной матрицы. Каждый тип углеродных армирующих каркасов имеет свои структурные особенности и совместно с различными режимами технологических процессов их уплотнения углеродной матрицей обладает определенным набором диапазонов пор по размерам при их различной конфигурации. В последнее десятилетие большое внимание уделено разработке высокоскоростных, полностью автоматизированных технологий создания иглопробивных армирующих каркасов из углеродных волокон. Появление новых иглопробивных каркасов поставило задачу разработки на их основе пористых УУКМ и корректировки технологических режимов силицирования для получения высокоплотных УККМ с однородно распределенным в нем SiC [15—20].

Для насыщения армирующего каркаса углеродной матрицей применяют различные углеродсодержащие вещества. В случае формирования углеродной матрицы газофазным методом пиролизу подвергается углеродсодержащий газ и происходит осаждение углерода между волокнами каркаса. Преимущества данного метода заключаются в

обеспечении равномерности распределения углеродной матрицы, высоких значений плотности осажденного углерода, высокой адгезии матрицы с волокном и механико-прочностных характеристик УУКМ. Однако газофазный метод характеризуется большой продолжительностью, низким коэффициентом использования сырья и, соответственно, высокой стоимостью [10; 19; 21—24].

Альтернативным методом формирования углеродной матрицы является метод пропитки полимерным связующим. Такой подход является наиболее быстрым и экономически эффективным. Жидкофазный метод формирования углеродной матрицы включает в себя пропитку углеродных каркасов полимерной смолой и последующие пиролиз, карбонизацию и высокотемпературную обработку. Прекурсорами могут служить различные термореактивные (фенолформальдегидные, фурановые и др.) и термопластичные (каменноугольные и нефтяные пеки) смолы. Механические и теплофизические свойства в значительной степени зависят от химической и физической структуры коксового остатка полимерного связующего. Достоинствами пеков, кроме высокой плотности кокса, являются хорошая склонность к графитизации и исключение из технологического процесса растворителя. К недостаткам относят термопластичность, приводящую к миграции связующего при термообработке, а также наличие в пеках канцерогенных соединений, что ухудшает условия труда. В промышленности наиболее часто для формирования углеродной матрицы жидкофазным методом используют фенолформальдегидные смолы и каменноугольные пеки [19; 25—28].

Цель работы — определение влияния структуры порового пространства и природы матричного углерода различных УУКМ на основе иглопробивных преформ на их степень насыщения расплавом кремния, глубину пропитки и механические свойства.

1. Методика исследований

Для проведения исследований были изготовлены УУКМ на основе иглопробивной преформы (ИПП) производства АО «Композит» (г. Королев). Иглопробивная технология позволяет получать волокнистые слоистые преформы требуемого уровня механических свойств. ИПП из углеродного непрерывного волокна получали при укладке лент последовательно с поворотом под определенным углом для снижения анизотропии свойств. После получения армирующей преформы пространство между волокнами заполнялось углеродной матрицей, сформированной газофазным и жидкофазным методами.

В качестве прекурсоров углеродной матрицы использовались фенолформальдегидная смола марки БЖ производства ООО «Науком» (г. Н. Новгород), натуральный и синтетический каменноугольные пеки производства ООО «Мини-Макс» (г. Москва) и углеродсодержащий газ — метан CH_4.

Общую открытую пористость и кажущуюся плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69.

Данные о размерах и объемном содержании пор исследуемых материалов получали методом эталонной контактной порометрии (ЭКП) на приборе «Porosimeter 3.2». Метод ЭКП позволяет оценивать интегральную и дифференциальную пористость материалов и их плотность. Диапазон измерения пор — от 1 нм до 500 мкм. Эксперимент в методе ЭКП сводится к измерению равновесной кривой относительного влагосодержания (отношения объема жидкости — октана — в порах к весу или к объему пористого тела) между эталоном и измеряемым образцом. Определяется равновесная зависимость относительного количества октана в исследуемом образце от его количества в эталоне, для которого заранее известна порометрическая кривая. Из этой зависимости и тарировочной порометрической кривой для эталона (кривой распределения объема пор по их радиусам) можно получить порометрическую кривую для исследуемого образца. Полученные данные интегрального и дифференциального распределений пор позволяют оценить объемное содержание пор и пористую структуру материала.

Для изучения пористого пространства и микроструктуры УУКМ и УККМ проводили микроструктурный анализ поперечных шлифов образцов на сканирующем электронном микроскопе JCM-6610 LV с энергодисперсионным анализатором «AdvancedAZtec». Исследование может проводиться при различных увеличениях при ускоряющем напряжении 20 кВ. Анализ структуры рельефа поверхности выполняется за счет контраста фотографии микроструктуры, полученной в ходе съемки во вторичных электронах (SEI). Съемка в отраженных электронах (BEC) используется для определения элементного состава и морфологии поверхности образцов за счет разного распределения электронной плотности элементов.

Более тяжелые элементы — светлые (например, Si), а легкие — темные (например, C).

Испытания по определению пределов разрушающего напряжения при растяжении, сжатии в основном направлении армирования и при сжатии, сдвиге перпендикулярно направлению армирования проводили на универсальной испытательной машине УТС-111 по ОСТ 92-1459-77, 92-1460-77 и 92-1472-78 соответственно. Диапазон нагружения варьируется от 50 Н до 50 кН. Сущность метода заключается в приложении нагрузки в местах закрепления при различных схемах испытаний со скоростью 2—5 мм/мин. Погрешность измерения составляет ± 0,5 %.

Исследование структуры УККМ на предмет отсутствия скрытых макродефектов (трещин или расслоений), а также глубины пропитки расплавом кремния осуществляли методом рентгеновской томографии с помощью рентгеновского томографа XT H 320 LC. Рентгеновское излучение, проходя сквозь каждую частицу исследуемого объекта, теряет мощность и регистрируется ячейками матрицы приемника. Каждый элемент (пиксель) приемника регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Рассчитанные значения серого цвета в диапазоне от 0 (черный цвет) до 65536 (белый цвет) пропорциональны рентгеновской плотности частицы изучаемого объекта, которая, в свою очередь, прямо пропорционально зависит от номеров атомов, составляющих частицу, в Периодической системе химических элементов Менделеева и от физической плотности частицы.

2. Результаты и их обсуждение

Основные характеристики (кажущаяся плотность — ρ, кг/м^3, открытая пористость — ОП, %) различных типов УУКМ в зависимости от типа матрицы представлены в табл. 1. Исходная плотность каркаса ИПП составляет 720 кг/м^3, объемная доля армирующего наполнителя — 50 %.

2.1. Порометрический анализ УУКМ

Анализ порового пространства может способствовать в подборе режима для дальнейшего формирования керамической матрицы. Для изучения объемного содержания, распределения и размера пор был проведен порометрический анализ образцов с различными углеродными матрицами при сопоставимой открытой пористости. Интегральное и дифференциальное распределения пор в зависимости от логарифма их радиуса представлены на рис. 1.

Полученные результаты количественного анализа распределения пор в исследуемых образцах с различным типом сформированной углеродной матрицы приведены в табл. 2.

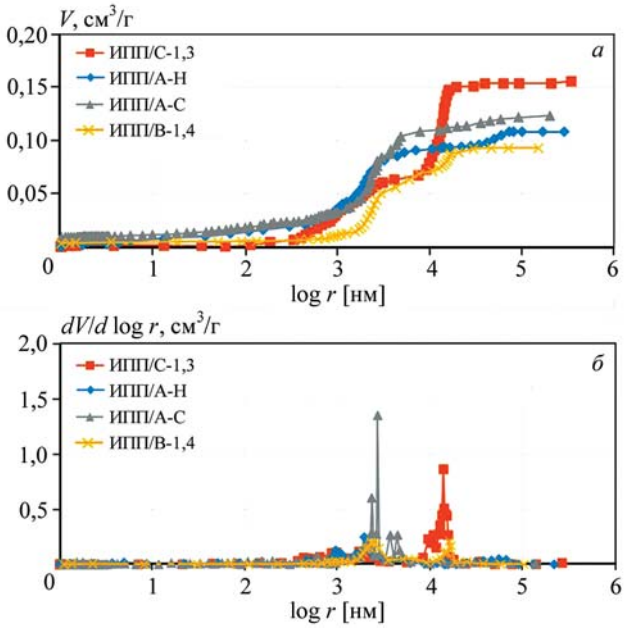


Рис. 1. Интегральное (***а***) и дифференциальное (***б***) распределения пор в зависимости от логарифма их радиуса в исследуемых образцах

Fig. 1. Integral (***a***) and differential (***б***) pore distributions as a function of the logarithm of their radius in the studied samples

Таблица 1. **Основные характеристики УУКМ**

Table 1. The main characteristics of CCCM

Вид прекурсора	Марка материала	ρ, кг/м^3	ОП, %
Фенолформальдегидная смола	ИПП/С-1,3	1360	12,1
Натуральный пек	ИПП/А-Н	1590	15,1
Синтетический пек	ИПП/А-С	1580	15,5
Пироуглерод	ИПП/В-1,4	1480	15,3

Таблица 2. **Количественный анализ распределения пор УУКМ**

Table 2. Quantitative analysis of pore distribution in C/C composites

Марка материала	Распределение пор в диапазоне, %			
	1 нм–1 мкм	1–15 мкм	15–70 мкм	>70 мкм
ИПП/С-1,3	21,4	65,9	10,9	1,8
ИПП/А-Н	35,8	49,6	13,4	1,2
ИПП/А-С	17,3	69,4	10,5	2,8
ИПП/В-1,4	9,1	74,2	13,5	3,2

Преобладающий размер пор находится в диапазоне от 1 до 15 мкм, что обеспечивает более 50 % всего объема пор материала. Одновременно с этим, в силу особенностей формирования углеродной матрицы из жидкой или газовой фаз, наблюдается отличие по границам диапазонов пор. Углеродная матрица, сформированная газофазным методом, оставляет меньше наноразмерных пор (до 9 %) в сравнении с матрицей, сформированной жидкофазным методом (от 17 до 36 %). Для ИПП/В характерно наличие большего количества закрытых пор в сравнении с УУКМ с углеродной матрицей, сформированной жидкофазным методом, из-за закупоривания части пор в процессе осаждения пиролитического углерода из газовой фазы.

2.2. Микроструктурный анализ УУКМ

Микроструктурный анализ особенностей порового пространства УУКМ марок ИПП/С-1,3, ИПП/А-Н, ИПП/В-1,4 приведен на рис. 2. Образец ИПП/А-С не представлен в связи с отсутствием отличительных структурных особенностей кокса на микрофотографиях в зависимости от вида пека.

Структура УУКМ с матрицей, сформированной жидкофазным методом, преимущественно имеет высокую пористость с расположением больших пор вдоль границ пучков волокон и углеродной матрицы, образующихся при пиролизе полимерного связующего на этапе карбонизации

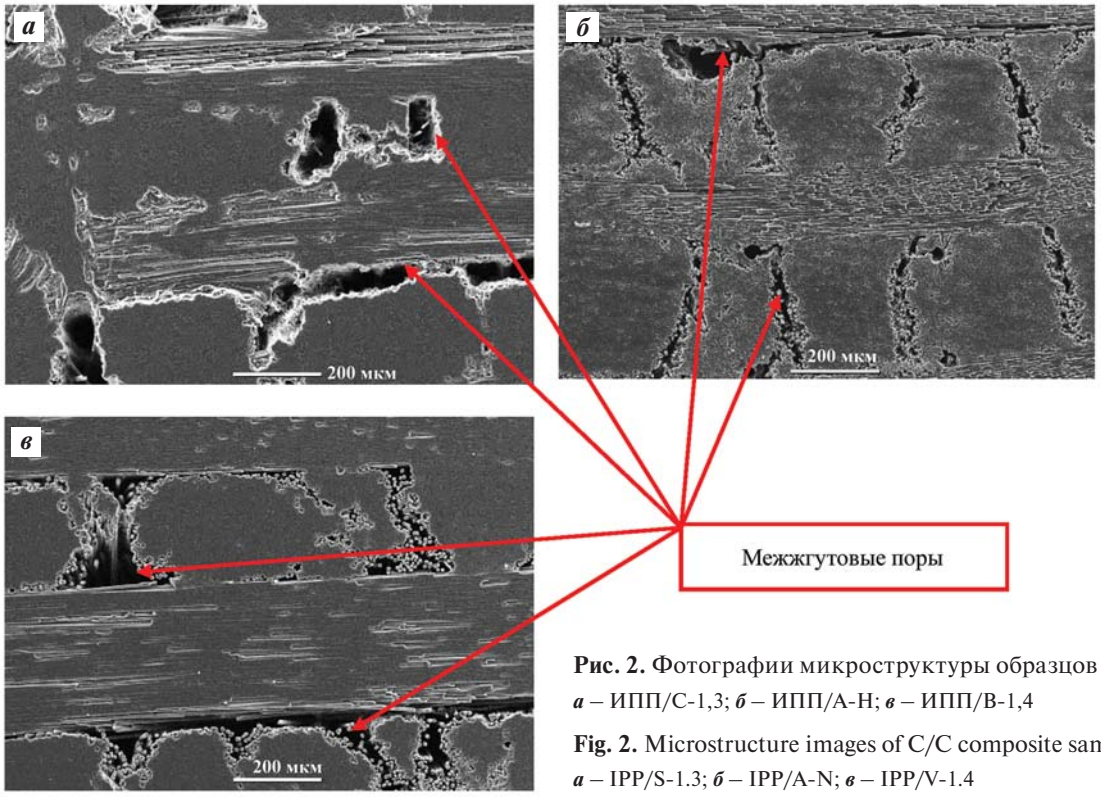


Рис. 2. Фотографии микроструктуры образцов УУКМ
а – ИПП/С-1,3; ***б*** – ИПП/А-Н; ***в*** – ИПП/В-1,4

Fig. 2. Microstructure images of C/C composite samples
а – IPP/S-1.3; ***б*** – IPP/A-N; ***в*** – IPP/V-1.4

(рис. 2, *а*, *б*). Главными магистральными каналами в иглопробивной преформе являются сквозные межжгутовые поры, а также поры по направлению иглопробивания. Межфиламентное пространство УУКМ с матрицей, сформированной жидкофазным методом, значительно заполнено коксом, а также в нем присутствуют поры субмикронного размера. Кроме того, в УУКМ с матрицей на основе кокса смолы (рис. 2, *а*), как и в УУКМ с пироуглеродной матрицей (рис. 2, *в*), межжгутовые поры достаточно четко наблюдаются. В УУКМ с матрицей на основе кокса каменноугольных пеков (рис. 3, *б*) межжгутовые поры в значительной степени заполнены коксом, что может затруднить проникновение расплава кремния при дальнейшем силицировании. В УУКМ с матрицей, сформированной газофазным методом (рис. 3, *в*), четко выявляются межжгутовые поры радиусом более 15 мкм.

2.3. Определение прочностных характеристик

Исходные УУКМ с различными типами углеродных матриц прошли контроль пределов разрушающих напряжений при растяжении и сжатии в основном направлении армирования (*X*), а также при сжатии и сдвиге в плоскости перпендикулярно основному направлению армирования (*Z*). Результаты определения прочностных характеристик исходных УУКМ представлены на рис. 3.

В целом получены достаточно высокие значения физико-механических характеристик для всех УУКМ-полуфабрикатов, что может свидетельствовать об их применимости для получения УККМ с высокими прочностными свойствами. Для УУКМ всех марок предел прочности при растяжении варьируется в диапазоне 117—182 МПа, при сжатии по оси *X* — 90—136 МПа, при сжатии по оси *Z* — 155—203 МПа, при сдвиге — 10—11 МПа.

2.4. Результаты силицирования

При определении технологических параметров и отработке режима процесса силицирования производилась корректировка коэффициента наносимого количества шликера, состоящего из кремнийсодержащего порошка и связующего. Количество считается, исходя из входных характеристик исходного УУКМ. Увеличение коэффициента позволяет получить более высокоплотный материал за один цикл пропитки, при этом возможно возникновение наплывов остаточного кремния, плотно сцепленных с поверхностью образца, которые представляют собой избыток расплава. Оценочными параметрами были выбраны привес в процентном отношении к исходной массе и конечная открытая пористость не выше 5 %. Полученные данные по оценке степени пропитки расплавом кремния различных образцов представлены в табл. 3.

УККМ марок ИПП/С-1,3 и ИПП/А-Н имеют идентичные привесы (22,6 и 22,7 % соответственно) и остаточную ОП чуть выше 5 %. Наименьшая остаточная ОП (4,1 и 3,3 %) наблюдается, соответственно, у УККМ с исходными пироуглеродной и

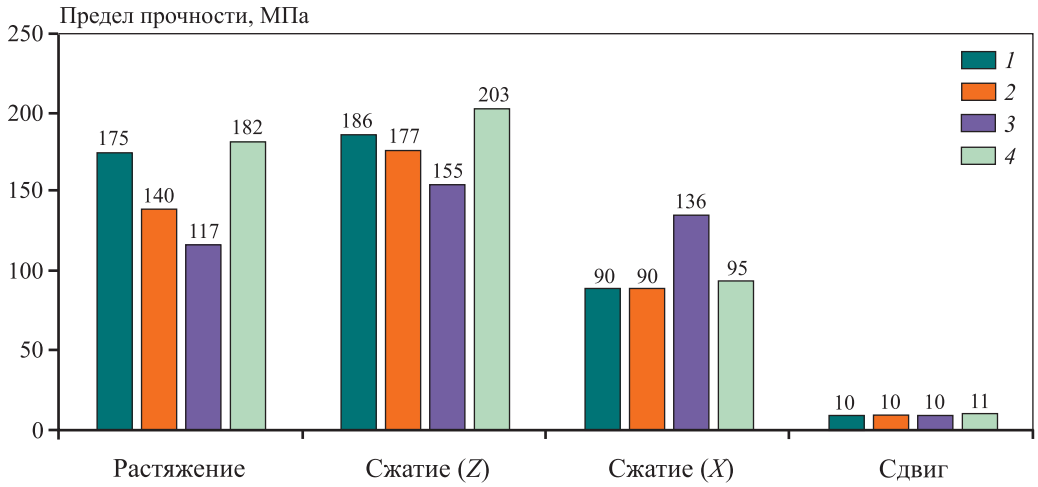


Рис. 3. Пределы прочности при растяжении, сжатии и сдвиге для различных марок УУКМ
1 – ИПП/С-1,3; ***2*** – ИПП/А-Н; ***3*** – ИПП/А-С; ***4*** – ИПП/В-1,4

Fig. 3. Tensile, compressive, and shear strengths for various grades of C/C composites
1 – IPP/S-1.3; ***2*** – IPP/A-N; ***3*** – IPP/A-S; ***4*** – IPP/V-1.4

Таблица 3. **Результаты пропитки расплавом кремния по отработанной технологии**

Table 3. Results of liquid silicon infiltration using the developed technology

Марка материала	$\rho_{исх}$, кг/м^3	ОП$_{исх}$, %	Привес Δm, %	$\rho_{кон}$, кг/м^3	ОП$_{кон}$, %	V_{SiC}, об. %
ИПП/С-1,3	1360	12,1	22,6	1740	5,3	9,6
ИПП/А-Н	1590	15,1	22,7	1950	5,5	11,2
ИПП/А-С	1580	15,5	26,0	2010	3,3	12,2
ИПП/В-1,4	1480	15,3	31,0	1870	4,1	12,9

углеродной матрицами на основе кокса синтетического пека. Наибольшим привесом и повышенным содержанием SiC обладают УККМ с исходными пироуглеродной (31,0 и 12,9 % соответственно) и коксовой из синтетического пека (26,0 и 12,2 % соответственно) матрицами. Достаточно близкие значения объемного содержания карбидной фазы имеют также и УККМ с исходными коксовыми матрицами из фенолформальдегидной смолы и натурального пека (9,6 и 11,2 % соответственно). Зависимость привеса и содержания карбида кремния от типа углеродной матрицы в графическом виде представлена на рис. 4.

Интенсивность и полнота протекания процесса объемного силицирования УУКМ в значительной мере обусловлены характером их пористой структуры, величиной общего объема пор, их размерами и конфигурацией, распределением по всему объему изделия, доступностью для проникновения жидкого кремния. Наиболее вероятно, что более благоприятными для проникновения расплава кремния внутрь материала являются межжгутовые поры, после заполнения которых поток расходится по межфиламентным порам. УККМ марки ИПП/В-1,4 с пироуглеродной матрицей имеет наибольшие значения привеса и содержания SiC, что связано с более подходящей для пропитки пористой структурой (на межфиламентные и межжгутовые поры размерами от 1 до 15 мкм приходится около 75 % объема пор). В случае формирования углеродной матрицы жидкофазным методом для материалов ИПП/А-С, ИПП/С-1,3 и ИПП/А-Н доля субмикронных пор составляет 17, 21 и 36 % соответственно, что может приводить к преждевременной закупорке пор и непрореагировавшим с расплавом кремния объемам углеродной матрицы.

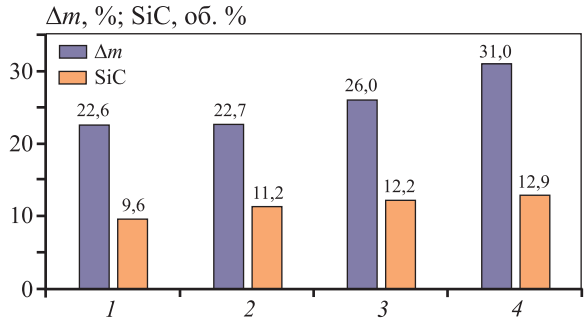


Рис. 4. Зависимость содержания карбида кремния от типа углеродной матрицы

Тип матрицы: ***1*** – кокс фенолформальдегидной смолы; ***2*** – кокс натурального пека; ***3*** – кокс синтетического пека; ***4*** – пироуглерод

Fig. 4. Dependence of silicon carbide content on the type of carbon matrix

Matrix type: ***1*** – phenol-formaldehyde resin coke; ***2*** – natural pitch coke; ***3*** – synthetic pitch coke; ***4*** – pyrocarbon

После силицирования были определены прочностные характеристики УККМ. Результаты испытаний УККМ после силицирования по определению пределов прочности при растяжении и сжатии в основном направлении армирования (X), сжатии и сдвиге в плоскости перпендикулярно основному направлению армирования (Z) представлены в графическом виде на рис. 5.

Предел прочности при растяжении в направлении армирования УККМ всех типов материалов после силицирования, в сравнении с исходными УУКМ до пропитки, уменьшается незначительно, что свидетельствует об отсутствии существенной карбидизации углеродных волокон. Предел прочности при сжатии вдоль направления армирования образцов УККМ с углеродной матрицей увеличивается более чем в 2 раза, при сжатии перпендикулярно направлению армирования — возрастает до 70 %, а при межслоевом сдвиге — на 70—80 %. Данное повышение прочностных характеристик УККМ всех типов, в сравнении с исходными УУКМ, в испытаниях на растяжение, сжатие и сдвиг обусловлено образованием карбидокремниевой матрицы.

Для определения глубины пропитки было проведено томографическое исследование кубических

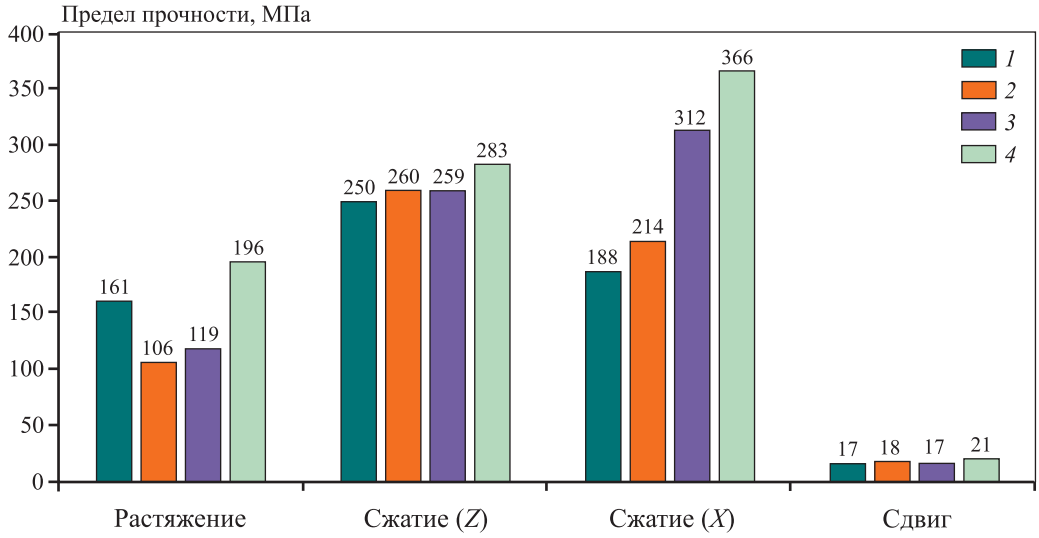


Рис. 5. Пределы прочности при растяжении, сжатии и сдвиге для различных марок УККМ
1 – ИПП/С-1,3; ***2*** – ИПП/А-Н; ***3*** – ИПП/А-С; ***4*** – ИПП/В-1,4

Fig. 5. Tensile, compressive, and shear strengths for various grades of C/C–SiC composites
1 – IPP/S-1.3; ***2*** – IPP/A-N; ***3*** – IPP/A-S; ***4*** – IPP/V-1.4

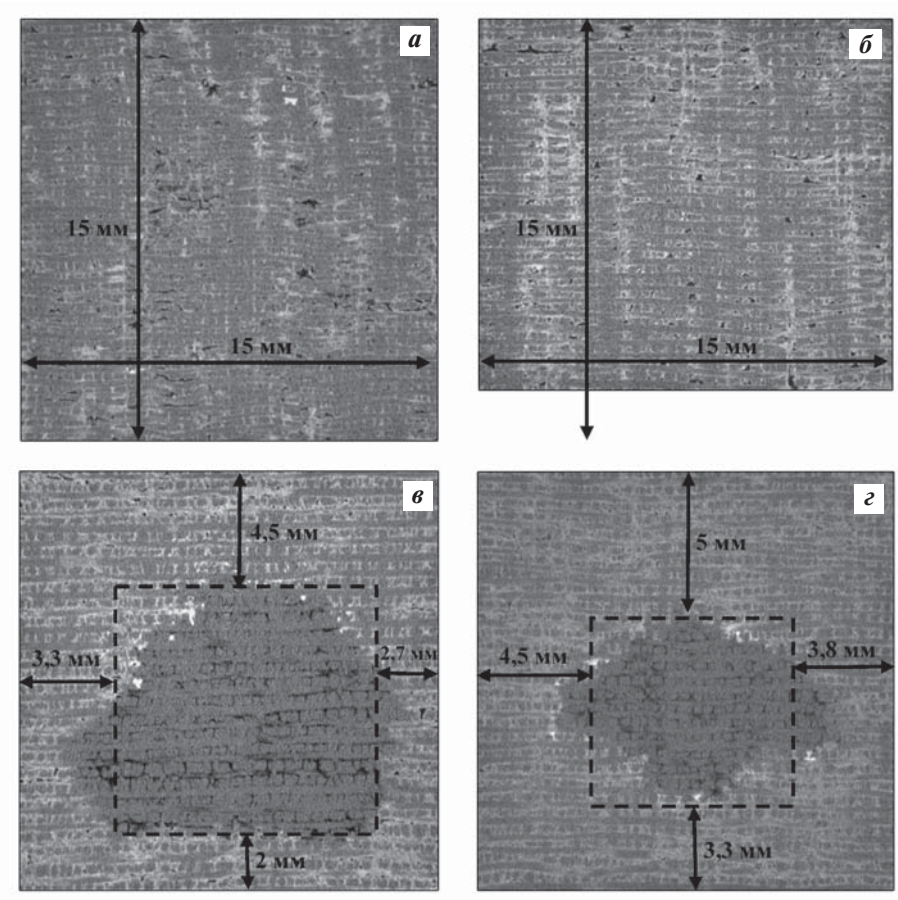


Рис. 6. Томографические изображения после силицирования образцов УККМ
а – ИПП/С-1,3; ***б*** – ИПП/В-1,4; ***в*** – ИПП/А-Н; ***г*** – ИПП/А-С

Fig. 6. Tomographic images after LSI of C/C–SiC composite samples
а – IPP/S-1.3; ***б*** – IPP/V-1.4; ***в*** – IPP/A-N; ***г*** – IPP/A-S

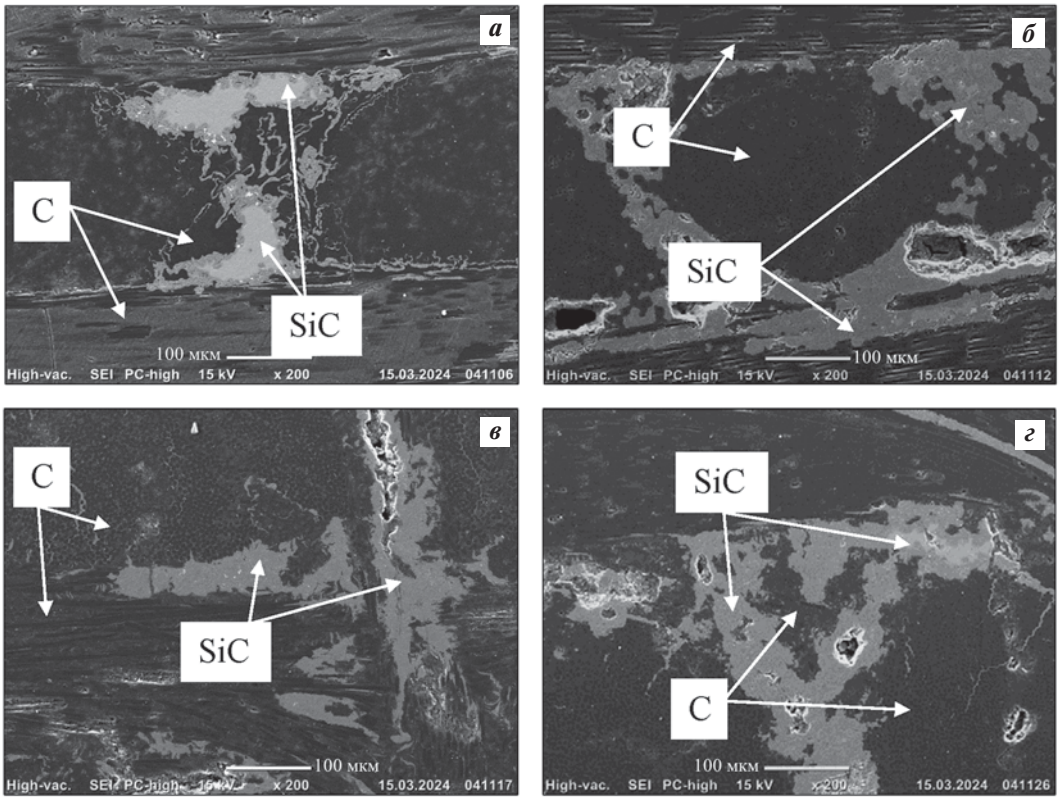


Рис. 7. Фотографии микроструктуры образцов УККМ
а – ИПП/С-1,3; ***б*** – ИПП/В-1,4; ***в*** – ИПП/А-Н; ***г*** – ИПП/А-С

Fig. 7. Microstructural images of C/C–SiC composite samples
а – IPP/S-1.3; ***б*** – IPP/V-1.4; ***в*** – IPP/A-N; ***г*** – IPP/A-S

образцов размерами 15×15×15 мм. Томографические изображения представлены на рис. 6. Непропитанная область обозначена штриховой линией для удобства оценки полноты пропитки.

По результатам томографии выявлено, что пропитка расплавом кремния образцов УККМ с исходными пироуглеродной и коксовой на основе фенолформальдегидной смолы матрицами прошла на всю глубину (7,5 мм от поверхности) в сравнении с УККМ с исходными пековыми матрицами (до 5 мм от поверхности). Данная особенность может быть связана с особенностями формирования пористой структуры во время карбонизации и высокотемпературной обработки: высокая доля пор субмикронного размера, малая межжгутовая пористость, что затрудняет пропитку расплавом. Однако стоит отметить, что выявлена зависимость глубины пропитки расплавом кремния от типа пека. Так, УККМ с исходной матрицей на основе синтетического пека, в сравнении с натуральным пеком, имеет глубину пропитки в 1,5 раза больше, что связано с более высокой долей пор радиусом 1—15 мкм. Для детального изучения микроструктуры и интегрального состава УККМ был проведен микроструктурный анализ. Фотографии микроструктуры приведены на рис. 7.

Заполнение SiC в УККМ с углеродной матрицей, сформированной жидкофазным методом, равномерное во всех диапазонах пор. В УККМ с исходной пироуглеродной матрицей присутствуют закрытые макропоры (диаметром 10—50 мкм), не заполненные SiC, что обусловлено особенностями распределения углеродной матрицы в процессе ее осаждения. Тем не менее наибольший привес после силицирования УККМ с исходной пироуглеродной матрицей получен благодаря преобладанию пор диапазона 1—15 мкм в УУКМ до силицирования.

Заключение

На основании результатов проведенных микроструктурных, порометрических и томографических исследований УУКМ с различными исходными углеродными матрицами установлено, что природа матричного углерода и распределе-

ние пор по объему и их размер существенно влияют на степень насыщения и глубину пропитки пористых УУКМ расплавом кремния. Наибольшей степенью пропитки обладают УККМ марок ИПП/В-1,4 с исходной пироуглеродной матрицей и ИПП/С-1,3 с коксовой из фенолформальдегидной смолы матрицей в связи с более благоприятной для силицирования пористой структурой. В УККМ с исходной пироуглеродной матрицей глубина пропитки составляет 7,5 мм от поверхности, а значения привеса и содержания SiC — 31,0 и 12,9 % соответственно. В случае с жидкофазными углеродными матрицами наибольшую глубину пропитки (7,5 мм от поверхности) имеет УККМ марки ИПП/С-1,3 с исходной коксовой из фенолформальдегидной смолы матрицей, а значения привеса и содержания SiC составляют 22,6 и 9,6 % соответственно. Для УККМ марок ИПП/А-Н и ИПП/А-С получена глубина пропитки в среднем 4,5 мм от поверхности, значения привеса и содержания SiC составляют 22,7 и 11,2 % для ИПП/А-Н с исходной коксовой из натурального пека матрицей и 26,0 и 12,2 % для ИПП/А-С с исходной коксовой из синтетического пека матрицей. Выявлена прямая зависимость глубины пропитки расплавом кремния от доли субмикронных пор — чем меньше доля наноразмерных пор, тем выше значения привеса, содержания SiC и глубины пропитки. Проведены механические испытания различных УУКМ-полуфабрикатов и УККМ на их основе и получены высокие значения физико-механических характеристик, что свидетельствует о применимости УККМ в качестве конструкционных материалов. Для УККМ всех марок предел прочности при растяжении варьируется в диапазоне 106—196 МПа, при сжатии по оси *X* — 188—366 МПа, при сжатии по оси *Z* — 250—283 МПа, при сдвиге — 17—21 МПа.

Список литературы/References

1. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977. 158 с.
2. Бушуев Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы. М.: Металлургия, 1994. 196 с.
3. Deborah D.L. Chung. Carbon composites: composites with carbon fibers, nanofibers, and nanotubes New York; Buffalo: Imprint Butterworth-Heinemann, 2017. 682 p. https://doi.org/10.1016/C2014-0-02567-1
4. Kumar S., Kumar A., Shukla A., Gupta A.K., Devi R. Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C—C preforms. Part A: Internal pore characterization by solvent infiltration, mercury porosimetry, and permeability studies. *Journal of the European Ceramic Society.* 2009;29(12):2643—2650. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.007
5. Niu Z., Li Z., Xiao P., Li J., Li Z., Ou-yang X., Li Y. Influence of h-BN as additive on microstructure and oxidation mechanism C/C-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society.* 2019;39(15):4634—4644. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.032
6. Швецов А.А. Исследование взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита: Дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ, 2019.
7. Zhang K.X., Guo X.S., Cheng Y.X., Zhang F.Q., He L.L. TEM study on the morphology and interface microstructure of C/C-SiC composites fabricated by liquid infiltration. *Materials Characterization*. 2021;175:1—7. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111055
8. Tong Y., Bai S., Liang X., Qin Q., Zhai J. Reactive melt infiltaration fabrication of C/C-SiC composites: Wetting and infiltration. *Ceramics International.* 2016;42(15):17174—17178. https://doi.org/1016/j.ceramint.2016.08.007
9. Кошелев Ю.И., Бубненков И.А., Швецов А.А., Бардин Н.Г. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития. Часть 2. Влияние структурных особенностей углеродных материалов на степень их взаимодействия с кремнием. *Техника и технология силикатов.* 2017;24(2):6—11. URL: https://www.researchgate.net/publication/320148525 (дата обращения: 05.03.2024).
Koshelev Yu.I., Bubnenkov I.A., Shvetsov A.A., Bardin N.G. Siliconised graphite: physicochemical bases of obtaining and prospects of development. Part 2. Influence of structural features of carbon materials on the degree of their interaction with silicon. *Silicate Technique and Technology.* 2017;24(2):6—11. URL: https://www.researchgate.net/publication/320148525 (accessed: 05.03.2024). (In Russ.).
10. Zhang Y., Xiao Z., Wang J., Yang J., Jin Z. Effect of pyrocarbon content in C/C preforms on microstructure and mechanical properties on the C/C-SiC composites. *Materials Science and Engineering: A.* 2009;502(1-2):64—69. https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.026
11. Tang J., Liu M., Wei Y., Yang Y., Huang Z. An efficient and low-cost liquid silicon infiltration method to prepare SiC-coated carbon short fiber for fiber protection of Cf/SiC ceramic matrix composites. *Ceramics International.* 2021;47(9):13235—13241. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.115
12. Тюрина С.А., Юдин Г.А., Дальская Г.Ю., Демин В.Л., Андреева С.А. Особенности структурообразования

композиционного материала C—SiC в процессе инфильтрации углеродной основы жидким кремнием (LSI — Liquid Silicon Infiltration). *Международный научно-исследовательский журнал*. 2023;3(129):1—10. https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.24
Tyurina S.A., Yudin G.A., Dalskaya G.Yu., Demin V.L., Andreeva S.A. The specifics of structure-building of composite material C—SiC in the process of Liquid Silicon Infiltration (LSI). *International Research Journal*. 2023;3(129):1—10. (In Russ.). https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.24

13. Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С. Анализ возникновения, характеристика и способы минимизации технологических дефектов в керамических композитах с SiC-матрицей, получаемых методом жидкофазного силицирования. *Новые огнеупоры*. 2019;(8):23—33. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-8-23-33
Garshin A.P., Kulik V.I., Nilov A.S. Analysis of emergence, characterization and methods of imagining technological defects in ceramic composites with SiC-matrix obtained by liquid-phase silicification. *Novye Ogneupory* (New Refractories). 2019;(8):23—33. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-8-23-33
14. Шикунов С.Л. Новые подходы к получению высокотемпературных карбидокремниевых керамических материалов и изделий из них: Дис. ... канд. техн. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2020.
15. Панин М.И., Гареев А.Р., Карпов А.П., Максимова Д.С., Корчинский Н.А. Анализ текстильных структур армирующих компонентов композиционных материалов и выбор областей их применения. *Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение*. 2023;(2):15—28. https://doi.org/10.18698/0236-3941-2023-2-15-28
Panin M.I., Gareev A.R., Karpov A.P., Maksimova D.S., Korchinsky N.A. Analysis of textile structures of reinforcing components of composite materials and selection of areas of their application. *MSTU Vestnik. Ser. Mechanical Engineering*. 2023;(2):15—28. (In Russ.). https://doi.org/10.18698/0236-3941-2023-2-15-28
16. Колесников С.А., Максимова Д.С. Формирование физико-механических характеристик углерод-углеродных материалов при изостатической технологии получения углеродной матрицы. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2018;61(11):50—61. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186111.14
Kolesnikov S.A., Maksimova D.S. Formation of physical and mechanical characteristics of carbon-carbon materials at isostatic technology of carbon matrix production. *Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology*. 2018;61(11):50—61. (In Russ.). https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186111.14
17. Tzeng S., Pan J. Densification of two-dimensional carbon/carbon composites by pitch impregnation. *Materials Science and Engineering*. 2001;316(1-2):127—34. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01255-2
18. Casal E., Granda M., Bermejo J., Bonhomme J., Menéndez R. Influence of porosity on the apparent interlaminar shear strength of pitch-based unidirectional C—C composites. *Carbon*. 2001;39(1):73—82. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00085-3
19. Hue R., Wang Z., Zhang Z., Zhang N., Zhang Y., Xia H., Xiao Z., Wang J. Anisotropic tribological behavior of LSI based 2.5D needle-punched carbon fiber reinforced C/C-SiC composites. *Ceramics International*. 2022;48(15):21283—21292. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.071
20. Михеев П.В., Бухаров С.В., Лебедев А.К., Тащилов С.В. Моделирование схем пространственного армирования многослойных волокнистых преформ УУКМ. *Успехи кибернетики*. 2022;3(3):63—73. https://doi.org/10.51790/2712-9942-2022-3-3-7
Mikheev P.V., Bukharov S.V., Lebedev A.K., Tashchilov S.V. Modeling of spatial reinforcement schemes of multilayer fiber preforms UUKM. *Russian Journal of Cybernatics*. 2022;3(3):63—73. (In Russ.). https://doi.org/10.51790/2712-9942-2022-3-3-7
21. Chao X., Qi L., Tian W., Hou X., Ma W., Li H. Numerical evaluation of the influence of porosity on bending properties of 2D carbon/carbon composites. *Composites Part B: Engineering*. 2017;(136):72—80. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.027
22. Chaoa X., Qia L., Tiana W., Lub Y., Lib H. Potential of porous pyrolytic carbon for producing zero thermal expansion coefficient composites: A multi-scale numerical evaluation. *Composite Structure*. 2020;(235):111819. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111819
23. Папкова М.В., Магнитский И.В., Тащилов С.В., Дворецкий А.Э. Определение характеристик пироуглеродной матрицы в углерод-углеродных композиционных материалах. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2021;64(5):44—49. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216405.6352
Papkova M.V., Magnitsky I.V., Tashchilov S.V., Dvoretsky A.E. Determination of pyrocarbon matrix characteristics in carbon/carbon composite materials. *Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology*. 2018;61(11):50—61. (In Russ.). https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216405.6352
24. Магнитская М.В., Магнитский М.В., Тащилов С.В., Цветков Д.А. Влияние высокотемпературной обработки на механические характеристики углерод-углеродных композиционных материалов на основе

пироуглеродной матрицы. *Вестник ПНИПУ. Механика.* 2022;(4):5—12.
https://doi.org/10.15593/perm.mech/2022.4.01
Magnitskaya M.V., Magnitsky M.V., Tashchilov S.V., Tsvetkov D.A. Influence of high-temperature processing on mechanical characteristics of carbon-carbon composite materials based on pyrocarbon matrix. *PNIPU Mechanics Bulletin*. 2022;(4):5—12. (In Russ.).
https://doi.org/10.15593/perm.mech/2022.4.01

25. Ильющенко А.Ф., Прохоров О.А., Кривуленко Н.В. Повышение эффективности уплотнения в технологиях изготовления высокоплотных углерод-углеродных композиционных материалов. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2022;66(5):544—551.
https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-5-544-551
Ilyushchenko A.F., Prokhorov O.A., Krivulenko N.V. Increase of compaction efficiency in technologies of manufacturing of high-density carbon/carbon composite materials. *Doklady of the National Academy of Belarus.* 2022;66(5):544—551. (In Russ.).
https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-5-544-551
26. Dang A., Li H., Zhao T., Xiong C., Zhuang Q., Shang Y., Chen X., Ji X. Preparation and pyrolysis behavior of modified coal tar pitch as C/C composites matrix precursor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2016;(119):18—23.
https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.002
27. Ren C.Q., Li T.H., Lin Q.L., Li H., Sun X.Y. Preparation of carbon materials by modeling of impregnating coal-tar pitch into carbon preform. *Journal of Materials Processing Technology.* 2006;172(3):424—430.
https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.11.003
28. Тимофеев П.А. Формирование матриц композиционных материалов из карбидов, нитридов и боридов кремния методом пиролиза полимерных прекурсоров: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2017.

Информация об авторах

Кристина Владиславовна Петровская – инженер-технолог АО «Композит.
https://orcid.org/0009-0006-9074-3060
E-mail: info@kompozit-mv.ru

Павел Анатольевич Тимофеев – к.т.н., начальник отдела АО «Композит».
https://orcid.org/0000-0001-7448-8086
E-mail: info@kompozit-mv.ru

Information about the authors

Kristina V. Petrovskaya – Engineer of the JSC “Composite”.
https://orcid.org/0009-0006-9074-3060
E-mail: info@kompozit-mv.ru

Pavel A. Timofeev – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of JSC “Composite”.
https://orcid.org/0000-0001-7448-8086
E-mail: info@kompozit-mv.ru

Вклад авторов

К.В. Петровская – проведение экспериментов, подготовка исходных образцов, проведение микроструктурного, порометрического, физико-механического анализов, написание статьи.

П.А. Тимофеев – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

K.V. Petrovskaya – conducted experiments, prepared initial samples, performed microstructural, porometric, and physical-mechanical analysis, and wrote the article.

P.A. Timofeev – defined the research objective and participated in the discussion of results.

Статья поступила в редакцию 26.04.2024, доработана 30.07.2024, подписана в печать 05.08.2024

The article was submitted 26.04.2024, revised 30.07.2024, accepted for publication 05.08.2024

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА / PHYSICAL METALLURGY AND HEAT TREATMENT

УДК 669.35 : 539.89
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-66-76

Научная статья
Research article

Влияние отжигов на формирование структуры и свойств сплава меди, легированного палладием и серебром

О.С. Новикова, Ю.А. Саламатов, А.Е. Костина, А.Ю. Волков

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН
Россия, 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

✉ Оксана Сергеевна Новикова (novikova@imp.uran.ru)

Аннотация: Методами рентгеноструктурного анализа, измерения микротвердости, удельного электросопротивления и механических свойств при растяжении изучали сплав меди с малыми добавками палладия и серебра: Cu–1,5Pd–3Ag (ат. %), который может найти применение в качестве коррозионно-стойкого проводника слабых электрических сигналов. Исследованы образцы, находящиеся в нескольких исходных состояниях: закаленном (от 700 °С), деформированном при комнатной и криогенной температурах (в обоих случаях – на 90 % изменения площади поперечного сечения). Для изучения процессов перестройки структуры и эволюции свойств проводили отжиги исходных образцов в интервале температур от 150 до 450 °С (с шагом в 50 °С) с последующим охлаждением в воде или на воздухе. Продолжительность термообработок (ТО) составляла от 1 до 48 ч. Установлено, что отжиг сплава Cu–1,5Pd–3Ag в температурном интервале ниже 450 °С приводит к выделению в Cu-матрице частиц фазы на основе серебра. Показано, что отжиг исходно закаленного сплава несколько увеличивает значение его удельного электросопротивления (ρ): от $3{,}55\cdot10^{-8}$ до $3{,}8\cdot10^{-8}$ Ом·м (после t = 250 °С, 48 ч). Выявлено, что легирование меди палладием (1,5 ат. %) и серебром (3 ат. %) обусловливает повышение прочностных свойств (предел текучести сплава составляет 500 МПа) и температуры рекристаллизации, при этом электропроводность сплава составляет ~50 % IACS. Оптимальный набор свойств (прочности, пластичности и электропроводности) наблюдается после отжигов предварительно криодеформированного сплава при t = 250 °С продолжительностью менее 18 ч. Увеличение времени ТО вызывает перестаривание, следствием которого является разупрочнение. Результаты исследования могут быть использованы при разработке нового высокопрочного материала с пониженным электрическим сопротивлением.

Ключевые слова: сплавы Cu–Pd–Ag, резистометрия, микротвердость, микроструктура, рентгеноструктурный анализ, криодеформация.

Благодарности: Рентгеноструктурный анализ, а также сканирующая электронная микроскопия проведены с использованием оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Давление», № 122021000032-5).

Для цитирования: Новикова О.С., Саламатов Ю.А., Костина А.Е., Волков А.Ю. Влияние отжигов на формирование структуры и свойств сплава меди, легированного палладием и серебром. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(4):66–76.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-66-76

Effect of annealing on the structure and properties formation of a copper alloy alloyed with palladium and silver

O.S. Novikova, Yu.A. Salamatov, A.E. Kostina, A.Yu. Volkov

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
18 Kovalevskaya Str., Ekaterinburg 620108, Russia

✉ Oksana S. Novikova (novikova@imp.uran.ru)

Abstract: A copper alloy with small additions of palladium and silver (Cu–1.5Pd–3Ag (at. %))—which has potential applications as a corrosion-resistant conductor of weak electrical signals—was studied using *X*-ray diffraction analysis, microhardness measurements, specific electrical resistivity, and tensile mechanical properties tests. Samples were examined in several initial states: quenched (from 700 °C) and deformed at room and cryogenic temperatures (with a 90 % reduction in cross-sectional area in both cases). To study the processes of structural

© 2024 г. О.С. Новикова, Ю.А. Саламатов, А.Е. Костина, А.Ю. Волков

reorganization and property evolution, the initial samples were annealed in the temperature range from 150 to 450 °C (in 50 °C increments), followed by cooling in water or air. The duration of the heat treatments ranged from 1 to 48 hours. It was established that annealing the Cu–1.5Pd–3Ag alloy at temperatures below 450 °C leads to the precipitation of silver-based phase particles in the Cu matrix. Annealing of the initially quenched alloy was found to slightly increase its specific electrical resistivity (ρ) from $3.55 \cdot 10^{-8}$ to $3.8 \cdot 10^{-8}$ Ohm·m (after 48 h at 250 °C). It was revealed that alloying copper with 1.5 at. % palladium and 3 at. % silver enhances the strength properties (the yield strength of the alloy reaches 500 MPa) and raises the recrystallization temperature, while the electrical conductivity of the alloy remains around 50 % IACS. The optimal combination of properties (strength, ductility, and electrical conductivity) is observed after annealing the pre-cryodeformed alloy at 250 °C for less than 18 h. Extending the annealing time causes overaging, resulting in softening. The results of this study can be applied in the development of a new high-strength material with reduced electrical resistivity.

Keywords: Cu–Pd–Ag alloys, resistometry, microhardness, microstructure, *X*-ray diffraction analysis, cryodeformation.

Acknowledgments: *X*-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy were carried out using the equipment of the Center for Collective Use at the Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

This work was performed as part of the state assignment from the Ministry of Education and Science of Russia (project "Pressure", No. 122021000032-5).

For citation: Novikova O.S., Salamatov Yu.A., Kostina A.E., Volkov A.Yu. Effect of annealing on the structure and properties formation of a copper alloy alloyed with palladium and silver. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2024;30(4):66–76.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-66-76

Введение

Сплавы на основе меди имеют низкое электрическое сопротивление и поэтому нашли применение в электротехнике [1]. Одним из способов повышения прочностных свойств медных сплавов без значительного снижения их электропроводности и с сохранением достаточной пластичности является легирование. К примеру, введение в медь бериллия, ниобия и др. позволяет значительно повысить прочностные свойства [2—4]. Однако токсичность и стоимость бериллия, а также взаимная несмешиваемость меди и ниобия в твердом состоянии [5] тормозят использование таких сплавов в промышленности. В таблице приведены физико-механические свойства различных медных сплавов, применяемых в качестве проводников электрического тока [6].

Ранее было показано [7], что легирование меди палладием (менее 10 ат. %) приводит к твердорастворному упрочнению при одновременном повышении коррозионной стойкости. Однако в условиях возрастающих требований к получению высокопрочных проводников электрического тока, упрочнения за счет легирования одним компонентом может оказаться недостаточно [8]. Поэтому для достижения высоких функциональных свойств в настоящее время используются сплавы с двумя и более легирующими элементами, а также применяется их сильная пластическая деформация (в том числе при криогенных температурах). Такой подход позволяет совмещать разные механизмы упрочнения [9]. К примеру, авторы [10] совмещали твердорастворный и дисперсионный механизмы для упрочнения сплава Ag—Pd—Cu—Au, а в работе [11] предложено упрочнять сплав Cu—Pd—Ag за счет использования одновременного протекания нескольких фазовых превращений.

Было выявлено [12], что малые добавки серебра (3 ат. %) незначительно влияют на электропроводность сплавов Cu—Pd при одновременном существенном повышении прочностных свойств и температуры рекристаллизации. Например, предел текучести и предел прочности тройного спла-

Физические и механические свойства низколегированных медных сплавов для проводников электрического тока [6]

Physical and mechanical properties of low-alloyed copper alloys for electrical conductors [6]

Сплав	ρ, 10^{-8} Ом·м	$\sigma_в$, МПа	
		Деформация	Деформация + отжиг
Cu + 0,4Zr	2,0	–	270
Cu + 0,3Mg	2,2	530	300
Cu + 0,4Cr + 0,2Sn + 0,8Ti	2,6	–	650
Cu + 0,1Ag	1,7	340	200

ва Cu—3Pd—3Ag (ат. %) выше, а его электропроводность соизмерима с характеристиками сплава Cu—3Pd. Представляет интерес изучить свойства тройного сплава Cu—Pd—Ag с меньшим содержанием палладия и выяснить влияние криодеформации на изменение прочностных и электропроводящих свойств.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и свойств сплава Cu—1,5Pd—3Ag (ат. %) в различных исходных состояниях, а также после отжигов в интервале температур 150—450 °С.

Материалы и методика

Сплав Cu—1,5Pd—3Ag (ат. %) был выплавлен из меди, палладия и серебра чистотой 99,98, 99,99 и 99,99 % соответственно. Выплавку производили под вакуумом не хуже 10^{-2} Па с разливкой в графитовый тигель.

Слиток диаметром 5 мм гомогенизировали при температуре 800 °С в течение 3 ч, закаливали путем охлаждения в воде, разрезали на две части. Из одной части слитка методом волочения была получена проволока ∅1,5 мм, из которой нарезались образцы для проведения механических испытаний на растяжение. Дальнейшее волочение до диаметра 0,22 мм позволило получить тонкую проволоку для резистометрии. Другая часть слитка была прокатана до получения пластин толщиной 0,3 мм, которые использовались для аттестации фазового состава на различных этапах обработки и для измерения микротвердости.

Криодеформация образцов осуществлялась между двумя пластинками из нержавеющей стали. Эту конструкцию погружали в жидкий азот примерно на 1 мин, после чего проводили этап прокатки. Затем операция повторялась. Массивность этого сандвича обеспечивала стабильность температуры охлажденного образца. Часть деформированных при комнатной температуре проволок и пластинок отжигали при t = 700 °С (1 ч) и охлаждали в воде. Таким образом, в работе были исследованы образцы, находящиеся в нескольких исходных состояниях: закаленном (от 700 °С), деформированном при комнатной и криогенной температурах (в обоих случаях — на 90 % изменения площади поперечного сечения).

Проволочные и пластинчатые образцы имели одинаковую степень предварительной деформации. Как нами было показано ранее на различных упорядоченных системах, если отвлечься от некоторых отличий в микроструктуре и разницы в текстуре образцов, то механизм деформационно-индуцированной перестройки структуры, в целом, не зависит от того, каким образом (прокаткой или волочением) осуществляется предварительная деформация [13]. Поэтому совокупность полученных результатов дает общую картину влияния деформации на структуру и свойства сплава Cu—1,5Pd—3Ag.

Для изучения процессов перестройки структуры и эволюции свойств проводили отжиги исходных образцов в интервале температур от 150 до 450 °С (с шагом в 50 °С) с последующим охлаждением в воде или на воздухе. Продолжительность термообработок (ТО) составляла от 1 до 48 ч. Все ТО выполняли в вакуумированных стеклянных или кварцевых ампулах. Далее при описании процесса термообработки с указанием ее характеристик (температура, время выдержки и т.п.) используется термин «отжиг». В случае, когда делается акцент на изменении свойств в результате ТО (за счет выделения новой фазы), применяется термин «старение».

Для измерения удельного сопротивления (ρ) использовался стандартный четырехконтактный метод (величина постоянного тока I = 20 мА). Измерения удельного электросопротивления образцов при комнатной температуре проводили на проволочных образцах диаметром 0,22 мм и длиной 250 мм, закрепленных в специальном кондукторе, как было описано ранее [13]. Абсолютная погрешность измерения ρ составила $\pm 0{,}04 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Механические испытания осуществляли на разрывной машине ZD 10/90 при скорости растяжения 3 мм/мин, длина рабочей части образцов составляла 30 мм. Для каждого структурного состояния испытывалось не менее 5 образцов. Абсолютная погрешность измерения предела текучести составила ±10 МПа, удлинения до разрушения — ±0,5 %.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на пластинках сплава толщиной 0,3 мм. Измерения по рентгеновской дифракции были выполнены на лабораторном рентгеновском дифрактометре «PANalytical Empyrean Series 2» (Нидерланды) с использованием эйлеровой подвески с тремя степенями свободы. Измерения осуществлялись в геометрии параллельного пучка на излучении CoK_α с длиной волны 0,179 нм. Микроструктуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Tescan MIRA LMS» (Чехия), с ускоряющим напряжением до 30 кВ, увеличением

20—160000, разрешением 1,2 нм. Получали изображения структуры в обратнорассеянных и вторичных электронах. Химический состав образцов (Cu—2,4Pd—5,2Ag (мас. %)/Cu—1,5Pd—3Ag (ат. %)) контролировался рентгеновским энергодисперсионным спектрометром EDAX (США) с разрешением 160 эВ.

Микротвердость по Виккерсу определяли на приборе ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при нагрузке 50 г с выдержкой под нагрузкой 30 с. Для каждого структурного состояния было проведено не менее 10 замеров.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано изменение механических свойств после выдержки закаленных и деформированных при комнатной температуре образцов сплава Cu—1,5Pd—3Ag в течение 1 ч в интервале температур от 150 до 450 °С.

Закаленный образец имеет очень низкий предел текучести ($\sigma_{0,2}$ = 70 МПа), который практически не изменяется после старения в температурном интервале ниже 300 °С (рис. 1, *а*). После ТО закаленного сплава при t = 400 °С происходит максимальное повышение предела текучести до ~170 МПа, старение выше 400 °С вызывает некоторое его снижение. Рост прочностных свойств при старении закаленных Cu—Ag-сплавов неоднократно наблюдался ранее и вызван распадом пересыщенного твердого раствора с выделением мелкодисперсных частиц серебра по границам зерен, а также внутри них [14; 15]. Удлинение до разрушения исходно закаленного сплава Cu—1,5Pd—3Ag практически не зависит от температуры ТО и составляет ~40 %.

После деформации при комнатной температуре на 90 % предел текучести сплава возрастает до $\sigma_{0,2}$ = 520 МПа (рис. 1, *б*), что в ~7 раз выше, чем у исходно закаленного образца. Отжиги исходно деформированного сплава при температурах ниже 250 °С практически не изменяют его прочностных свойств. Выше 250 °С начинается резкое снижение предела текучести, вызванное рекристаллизацией. Поскольку начало рекристаллизации определяется температурно-временными условиями [16], сравнение этой характеристики в разных сплавах необходимо проводить при схожих условиях термообработки. Ранее, при проведении экспериментов с образцами деформированной чистой меди, было установлено, что вызванное рекристаллизацией снижение прочностных свойств начинается после отжига в течение 1 ч при t = 150 °С [8]. Таким образом, температура рекристаллизации исследованного сплава приблизительно на 100 °С выше, чем для чистой меди.

После отжигов предварительно деформированного сплава при t = 425÷450 °С его удлинение до разрушения возрастает от исходных 2 % до 46—48 %. Отметим, что после отжига в этом температурном интервале механические свойства образцов очень близки и практически не зависят от их исходного состояния. Из этого результата следует, что отжиги при t = 425÷450 °С формируют близкие структурные состояния как в закаленном, так и

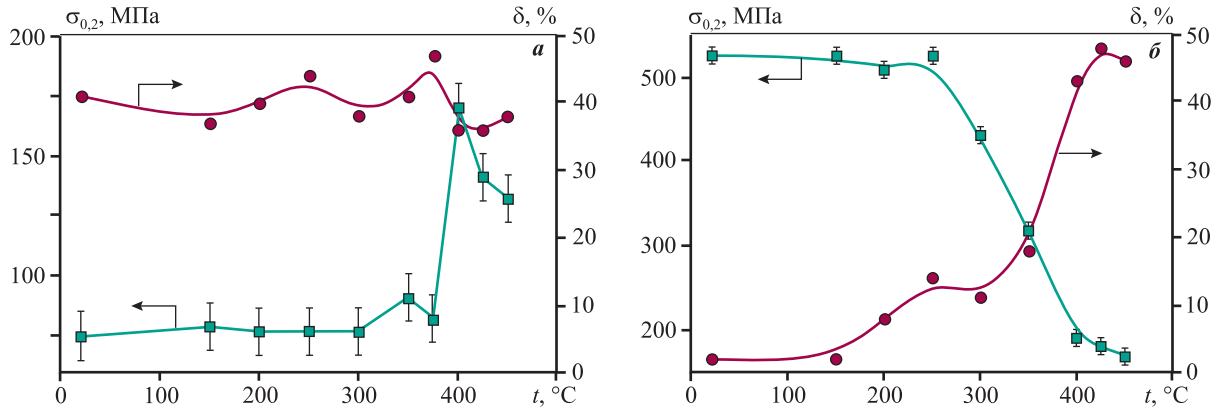


Рис. 1. Зависимости предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и удлинения до разрушения (δ) от температуры обработки образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag, находящихся в исходно закаленном (***а***) или предварительно деформированном (***б***) состояниях

Время выдержки при каждой температуре – 1 ч, охлаждение в воде

Fig. 1. Dependences of the yield strength ($\sigma_{0.2}$) and elongation to failure (δ) on annealing temperature of Cu–1.5Pd–3Ag alloy samples in the initially quenched (***a***) or pre-deformed (***б***) states

Holding time at each temperature – 1 h, cooling in water

деформированном образцах. На основе полученных данных можно заключить, что термообработка исходно деформированного сплава Cu—1,5Pd—3Ag в течение 1 ч в температурном интервале 200—250 °С позволяет получить достаточно высокие прочностные ($\sigma_{0,2} \approx 520$ МПа) и пластические ($\delta = 8 \div 14$ %) свойства. Стоит отметить, что для деформированного на 90 % сплава Cu—1,5Pd—3Ag не наблюдается аномальный рост прочностных свойств в результате отжигов в интервале температур 150—250 °С, обнаруженный нами в ходе механических испытаний на растяжение сплава Cu—3Pd—3Ag (фиксировался рост $\sigma_{0,2}$ на ~40 МПа после отжига исходно деформированного сплава, при отжиге криодеформированного сплава предел текучести аномально возрастал на ~100 МПа, достигая $\sigma_{0,2} \approx 720$ МПа) [12].

Мы обратили внимание, что в ходе обработки старением сплавы Cu—Ag, как правило, охлаждают на воздухе [17; 18]. Для корректного сопоставления с литературными данными последующие эксперименты в нашей работе проведены с охлаждением по этой схеме. На рис. 2 приведены результаты резистометрии закаленных и деформированных проволочных образцов сплава Cu—1,5Pd—3Ag после отжигов в интервале температур от 150 до 450 °С. Выдержка при каждой температуре составляла от 1 до 48 ч.

Старение продолжительностью 1 ч не приводит к существенному изменению удельного электросопротивления закаленного сплава (рис. 2, *а*): во всем исследованном интервале температур $\rho \sim 3{,}55 \cdot 10^{-8}$ Ом·м с небольшим снижением при $t = 450$ °С. Увеличение продолжительности термообработки (до 48 ч) сопровождается ростом электросопротивления исходно закаленных образцов с максимумом в температурном интервале 200—250 °С. Повышение электросопротивления в ходе старения хорошо укладывается в изложенные выше представления о процессах распада в исследуемом сплаве. Как известно [19—21], мелкодисперсные частицы второй фазы являются центрами рассеяния носителей заряда, что вызывает рост удельного электросопротивления. Строгое решение данной задачи рассматривается в квантовой механике, а именно в теории одноканального рассеяния частиц (см. например, [22]). Если излагать упрощенно, то чем меньше эффективные размеры потенциала взаимодействия, тем в меньшей степени он искажает траекторию пролетающих мимо него носителей заряда. И тем меньше носителей заряда вообще почувствуют его. А искажение траектории носителей за счет процессов рассеяния макроскопически проявляется как электросопротивление (или обратная величина — электропроводность). Отдельные атомы легирующих элементов искажают траектории носителей заряда гораздо меньше, чем крупные дисперсные частицы, и потому в меньшей степени снижают электропроводность. Увеличение размера выделений при повышенных температурах обработки приводит к исчезновению вклада от этого эффекта в общее

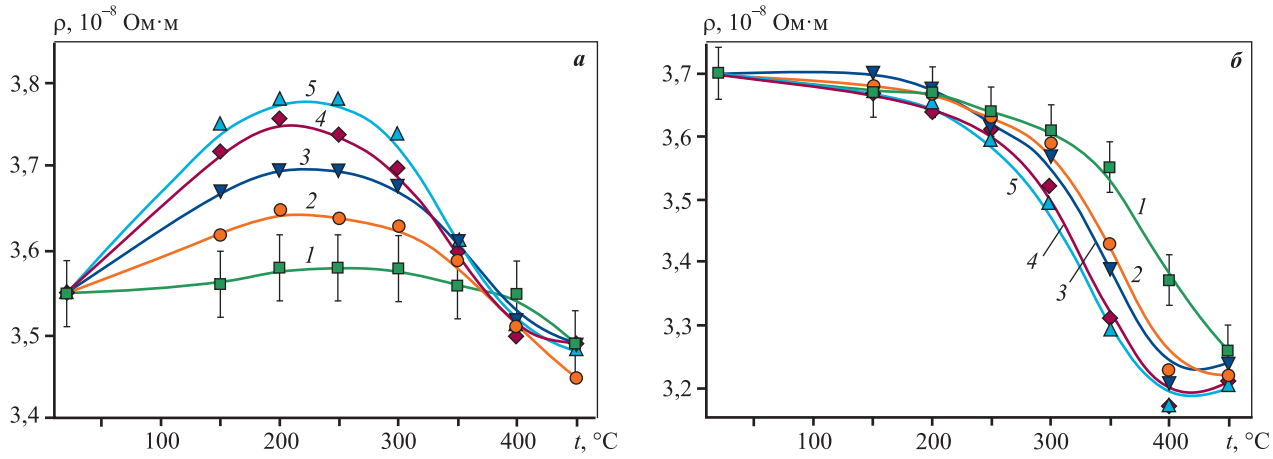


Рис. 2. Зависимости удельного электросопротивления закаленных от 700 °С (***а***) и деформированных на 90 % (***б***) образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag от температуры (*t*) и продолжительности термообработки (τ)

τ, ч: ***1*** – 1, ***2*** – 6, ***3*** – 12, ***4*** – 24, ***5*** – 48

Fig. 2. Dependences of the electrical resistivity of Cu–1.5Pd–3Ag alloy samples quenched form 700 °C (***a***) and deformed by 90 % (***б***) on temperature (*t*) and heat treatment duration (τ)

τ, h: ***1*** – 1, ***2*** – 6, ***3*** – 12, ***4*** – 24, ***5*** – 48

электросопротивление материала. Действительно, после старения при t = 450 °C удельное электросопротивление образцов исследуемого сплава не превышает ρ ~ 3,5·10^{-8} Ом·м.

В настоящее время на практике все чаще используется не значение удельного электросопротивления проводника, а его относительная электропроводность, которая измеряется в стандарте IACS (International Annealed Copper Standard). По этому стандарту проводимость любого материала указывается в процентах от электропроводности чистой меди. В соответствии с полученными данными, электрическая проводимость сплава Cu—1,5Pd—3Ag составляет 49 % IACS. Отметим, что взятая для исследования катодная медь имеет меньшую электропроводность по сравнению с эталоном — 97 % IACS.

Высокая дефектность структуры исходно деформированного сплава несколько повышает его электросопротивление по сравнению с закаленным состоянием: ρ ~ 3,7·10^{-8} Ом·м. В ходе отжигов до t = 250 °C и вне зависимости от их продолжительности наблюдается плавное снижение электросопротивления предварительно деформированного сплава (рис. 2, *б*). Отжиги выше 250 °C вызывают резкое падение ρ, что обусловлено процессами возврата/рекристаллизации. Увеличение продолжительности отжига приводит к росту скорости снижения электросопротивления. После выдержки при t = 450 °C в течение 48 ч электросопротивление сплава составляет ρ ~ 3,25·10^{-8} Ом·м (53 % IACS). Таким образом, отжиг деформированного сплава влечет уменьшение его электросопротивления примерно на 12 %. Как известно [16], снижение дефектности структуры в ходе рекристаллизации приводит к падению электросопротивления на 3—4 %. Поскольку в нашем случае отжиг деформированного сплава обусловливает уменьшение его электросопротивления примерно на 12 %, в значения удельного электросопротивления, по-видимому, вносят вклад и структурные изменения, связанные с перераспределением серебра в материале. Полученные значения ρ при достижении достаточной прочности и пластичности могут представлять интерес для использования исследуемого сплава в качестве проводника электрических сигналов.

Как известно, предварительная криодеформация является эффективным способом упрочнения меди и медных сплавов [18; 23; 24].

Изменение микротвердости после отжигов в интервале температур от 150 до 450 °C деформированных образцов сплава Cu—1,5Pd—3Ag показано на рис. 3. Образцы после комнатной и криогенной деформации имеют значения микротвердости 2000 и 2200 МПа соответственно (рис. 3, *а*, *б*). Более высокая микротвердость предварительно криодеформированного сплава наблюдается во всем интервале температур отжигов. Можно обратить внимание, что микротвердость криодеформиро-

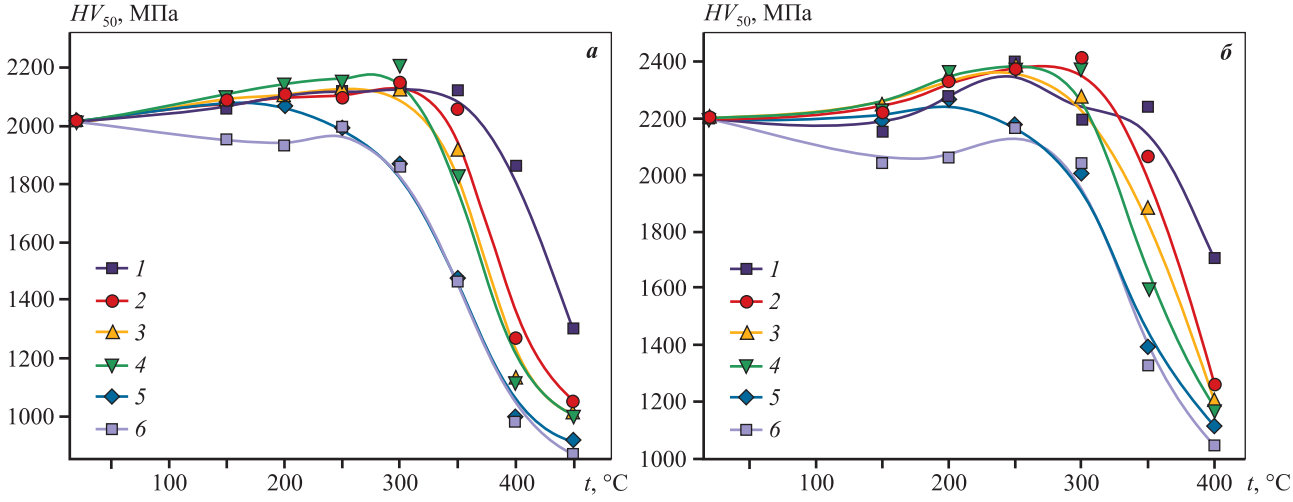


Рис. 3. Зависимости микротвердости образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag от температуры отжига
а – деформация на 90 % при комнатной температуре, ***б*** – деформация на 90 % при криогенной температуре
τ, ч: ***1*** – 1, ***2*** – 6, ***3*** – 12, ***4*** – 18, ***5*** – 24, ***6*** – 48

Fig. 3. Dependence of microhardness of Cu–1.5Pd–3Ag alloy samples on annealing temperature
a – 90 % deformation at room temperature, ***б*** – 90 % deformation at cryogenic temperature
τ, h: ***1*** – 1, ***2*** – 6, ***3*** – 12, ***4*** – 18, ***5*** – 24, ***6*** – 48

ванного образца особенно заметно повышается после отжига при t = 250 °С: на зависимости микротвердости от температуры имеется своеобразная «ступенька» (рис. 3, *б*).

Вне зависимости от температурно-временных условий обработок, на всех дифрактограммах сплава Cu—1,5Pd—3Ag (рис. 4) наблюдаются интенсивные пики от матрицы, которая представляет собой твердый раствор палладия в меди с ГЦК-решеткой, а также отражения гораздо меньшей интенсивности от ГЦК-фазы, обогащенной серебром. Стоит отметить, что пик (111) данной фазы присутствует уже в закаленном от 700 °С сплаве (дифрактограмма *1* на рис. 4, *а*). После криодеформации пики становятся менее интенсивными и более широкими (дифрактограмма *3* на рис. 4, *а*). Это вызвано повышенными внутренними напряжениями и измельчением кристаллитов [25].

Как видно из РСА-данных исследуемого сплава (рис. 4, *а*), введение палладия и серебра увеличивает параметр решетки и закаленного, и деформированного при различных температурах сплава до a = 0,3644 нм (параметр решетки чистой меди a = 0,3619 нм). Термообработки образцов сплава (во всех исходных состояниях) при t = 250 и 400 °С приводят к уменьшению параметра кристаллической решетки матрицы (до 0,3639 и 0,3625 нм соответственно): пики смещаются вправо (рис. 4, *б*, *в*).

При нагреве до 700 °С начинает происходить формирование фазы, обогащенной серебром, которая сохраняется при последующей закалке (дифрактограмма *1* на рис. 4, *а*). Учитывая, что величина растворимости серебра в меди очень мала, можно предположить, что данная фаза представляет собой области чистого или почти чистого серебра. Наиболее выгодной областью формирования выделений данной фазы являются межзеренные границы, дислокации и иные дефекты, поскольку там меньше концентрация атомов растворителя. Но рентгеноструктурный анализ, будучи интегральным методом, не позволяет определить, где именно происходит выделение. Деформация приводит к измельчению и разрушению образовавшихся кластеров и, следовательно, более равномерному распределению серебра в матрице. При термообработке при t = 250 °С не происходит заметной диффузии: объем обогащенной серебром фазы остается примерно таким же, как и до ТО (рис. 4, *б*). Параметр решетки фазы на основе серебра для исходно закаленного сплава составляет 0,4027 нм, после ТО при t = 250 °С он почти не изменяется и равен 0,4023 нм.

После отжига при t = 400 °С серебро вновь образует кластеры и в исходно деформированном при разных температурах материале (дифрактограммы *2*, *3* на рис. 4, *в*). Здесь наблюдается раздвоение слабых пиков обогащенной серебром фазы. Это

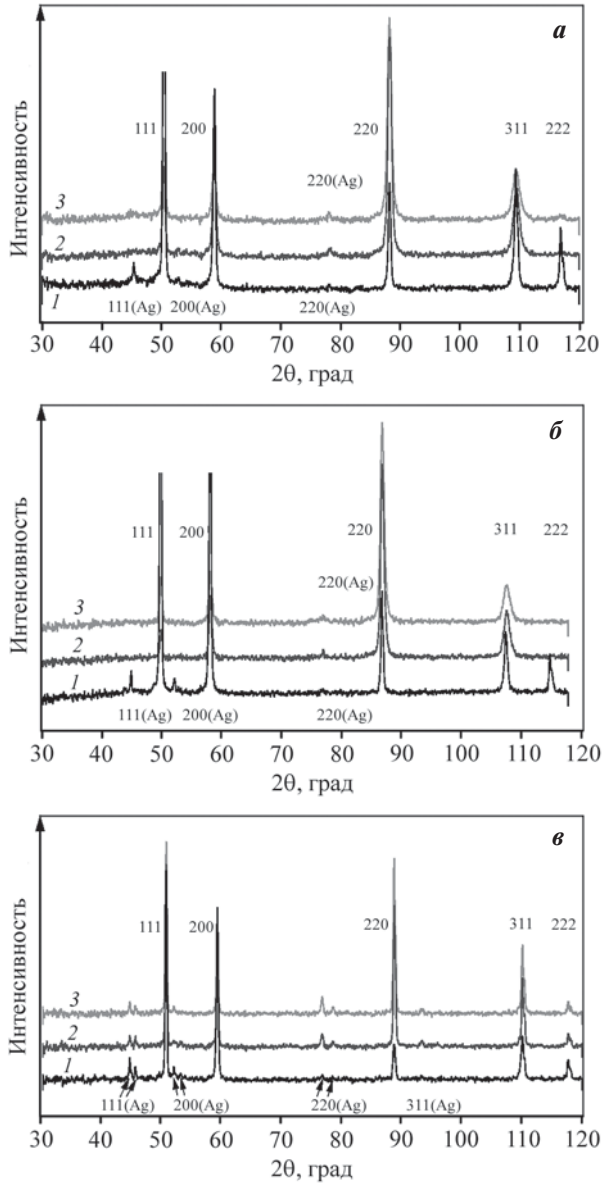


Рис. 4. Дифрактограммы образцов сплава Cu–1,5Pd–3Ag

а – исходное состояние: ***1*** – закалка от 700 °С, ***2*** – деформация на 90 % при комнатной температуре, ***3*** – деформация на 90 % при криогенной температуре;
б – исходное состояние + 250 °С, 48 ч, охлаждение на воздухе;
в – исходное состояние + 400 °С, 48 ч, охлаждение на воздухе

Fig. 4. *X*-ray diffraction patterns of Cu–1.5Pd–3Ag alloy samples

a – initial state: ***1*** – quenching from 700 °C, ***2*** – 90 % deformation at room temperature, ***3*** – 90 % deformation at cryogenic temperature;
б – initial state + 250 °C, 48 h, air cooling;
в – initial state + 400 °C, 48 h, air cooling

может говорить о том, что при таком отжиге происходит сегрегация серебра с образованием областей с различной степенью обогащения палладием. Некоторые области могут представлять собой кластеры практически чистого серебра. Действительно, параметр решетки фазы на основе серебра (для пиков слева) после отжига при t = 400 °C (0,4080 нм) становится близок к параметру решетки чистого серебра (0,4077 нм).

Параметр решетки второй фазы на основе серебра (для пиков справа) после отжига при t = = 400 °C составляет 0,4007 нм. Эти области могут соответствовать кластерам серебра, в которых дополнительно растворен палладий. К примеру, в работе [26] полевая ионная микроскопия, обеспечивающая прямое наблюдение атомов на поверхности твердых тел, позволила установить, что на начальной стадии распада сплава Cu—50Pd—20Ag (ат. %) фаза выделения представляет собой твердый раствор палладия в серебре. Но данная фаза может представлять собой и скопление в исходной матрице мелких кластеров серебра, которые не успели слиться в крупное образование. Окончательный вывод о природе этой фазы на основании данных только РСА сделать нельзя.

На дифрактограммах деформированных при разных температурах образцов, а также после их отжигов при t = 250 °C наблюдается ярко выраженная текстура: интенсивность пика (220) на порядок больше остальных (дифрактограммы *2*, *3* на рис. 4, *а*, *б*). Как известно, при холодной прокатке сплавов с гранецентрированной кубической решеткой развивается главная текстура прокатки с плоскостью {110}, параллельной плоскости прокатки, и направлением <112>, параллельным направлению прокатки [27]. Кроме того, даже длительные отжиги исходно деформированных образцов при t = 250 °C не приводят к уменьшению ширины рентгеновских пиков. Из этого результата можно сделать вывод, что после такой термообработки процессы рекристаллизации еще далеки до своего завершения. Выше, на основе резистометрических данных и измерения микротвердости, был сделан такой же вывод.

Поскольку оптимальный набор функциональных характеристик (прочности, пластичности и

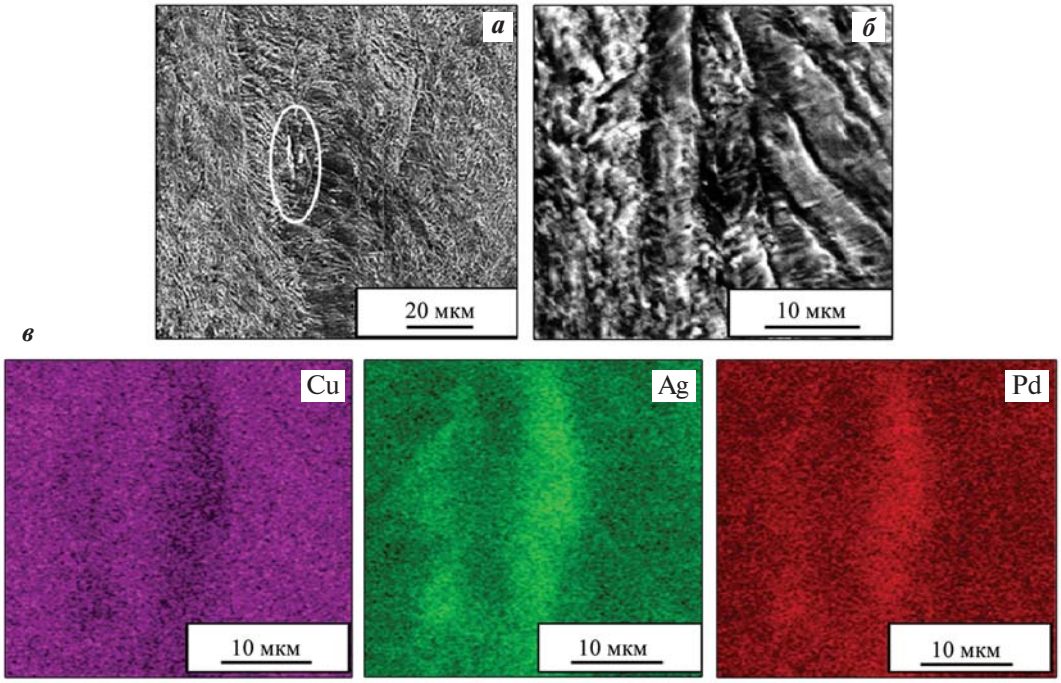


Рис. 5. Микроструктура сплава Cu–1,5Pd–3Ag после отжига (t = 250 °C, τ = 48 ч) и охлаждения на воздухе после криодеформации на 90 %

а – участок, на котором овалом показано вытянутое выделение серебра
б – участок, с которого были получены карты распределения по химическим элементам (***в***)

Fig. 5. Microstructure of the Cu–1.5Pd–3Ag alloy after annealing (t = 250 °C, τ = 48 h) and air cooling after cryodeformation by 90 %

a – an elongated silver precipitation is shown by an oval; ***б*** – area from which distribution maps of chemical elements were obtained (***в***)

электропроводности) наблюдается после отжига при t = 250 °С, было проведено СЭМ-исследование образца, отожженного при этой температуре.

На рис. 5 показано СЭМ-изображение микроструктуры сплава Cu—1,5Pd—3Ag после криодеформации и отжига при температуре 250 °С в течение 48 ч. Одно из обнаруженных выделений показано овалом на рис. 5, *а*. Частица новой фазы имеет вытянутую «линзовидную» форму, ее толщина составляет ~10 мкм, длина ~45 мкм. Формирование частицы такого большого размера вызвано так называемым перестариванием, когда длительная термообработка приводит к коагуляции мелких выделений. Как известно, на этом этапе прочностные свойства стареющих сплавов значительно снижаются [28]. Действительно, как следует из результатов на рис. 3, *б*, максимальные значения микротвердости наблюдаются после отжигов при 250 °С длительностью не более 18 ч.

Относительно большой размер выделения позволяет выяснить его элементный состав (рис. 5, *б*, *в*). Энергодисперсионный анализ, проведенный с помощью СЭМ, показал следующий химический состав частицы, мас. %: 54,8 Cu; 1,2 Pd и 44,0Ag. Такое высокое содержание меди в выделившейся частице вызывает сомнение и, скорее, объясняется попаданием на детектор электронов, отраженных от Cu-матрицы. Действительно, ранее [26] методом полевой ионной микроскопии было установлено, что в сплаве Cu—50Pd—20Ag (ат. %) в ходе атомного упорядочения Cu—Pd-матрицы выделяются частицы Pd—Ag. Кроме того, проведенный в работе [12] математический анализ формы рентгеновских пиков позволил сделать предположение, что после криодеформации и отжига при температуре 250 °С в сплаве Cu—3Pd—3Ag (ат. %) возникают две области, одна из которых обогащена серебром, а другая обеднена.

Выводы

1. Легирование меди палладием (1,5 ат. %) и серебром (3 ат. %) позволяет повысить прочностные свойства за счет совмещения двух механизмов: твердорастворного упрочнения и распада. Предварительная криодеформация обусловливает дополнительное упрочнение на ~10 %.

2. Отжиг сплава Cu—1,5Pd—3Ag при температуре ниже 450 °С приводит к выделению в Cu-матрице частиц фазы на основе серебра. Набор оптимальных свойств (высокая прочность, достаточные пластичность и электропроводность) наблюдается после отжигов предварительно криодеформированного сплава при t = 250 °С продолжительностью менее 18 ч. Увеличение времени отжига вызывает перестаривание.

3. В оптимальном структурном состоянии сплав Cu—1,5Pd—3Ag имеет предел текучести ~500 МПа, повышенную (по сравнению с медью) температуру рекристаллизации (на ~100 °С), при этом электропроводность сплава составляет 50 % IACS. Набор указаннных характеристик исследованного в работе сплава может представлять интерес для практических приложений.

Список литературы/References

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Инновационное машиностроение, 2016. 360 с.
2. Валова-Захаревская Е.Г., Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Хлебова Н.Е., Панцырный В.И. Особенности микроструктуры высокопрочного многоволоконного композита Cu—18Nb. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures.* 2018;5:116—126. https://doi.org/10.17804/2410-9908.2018.5.116-126
Valova-Zakharevskaya E.G., Deryagina I.L., Popova E.N., Khlebova N.E., Pantsyrnyi V.I. Special characteristics of the microstructure of high-strength multifiblamentary Cu—18Nb composites. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2018;5:116—126. (In Russ.). https://doi.org/10.17804/2410-9908.2018.5.116-126
3. Чжиган Ч., Цзюньвэй Л., Шицянь Л., Янни С., Юань М. Механизмы высокотемпературной деформации сплава Cu—Be в высокоупругом отожженном состоянии. *Физика металлов и металловедение.* 2018;119(1):73—80. https://doi.org/10.7868/S0015323018010096
Chzhigan Ch., Tszyunvey L., Shitsyan L., Yanni S., Yuan M. Mechanisms of high-temperature deformation of the Cu–Be alloy in the high-elastic annealed state. *Fizika Metallov i Metallovedenie*. 2018;119(1):73—80. (In Russ.). https://doi.org/10.7868/S0015323018010096
4. Логинов П.А., Воротыло С., Сидоренко Д.А., Лопатина Ю.В., Окубаев А., Швындина Н.В., Левашов Е.А. Влияние добавок Ti и TiH_2 на структуру и свойства медных сплавов для алмазного режущего инструмента. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020;(3):51—58. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-51-58
Loginov P.A., Vorotilo S., Sidorenko D.A., Lopatina Yu.V., Okubaev A., Shvyndina N.V., Levashov E.A. The effect of Ti and TiH_2 additives on structure and mechanical properties of copper alloys for diamond cutting tools.

Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy. 2020;(3):51—58. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-51-58

5. Rajarshi Banerjee, Sangita Bose, Arda Genc, Pushan Ayyub. The microstructure and electrical transport properties of immiscible copper-niobium alloy thin films. *Journal of Applied Physics.* 2008;103(3):033511. https://doi.org/10.1063/1.2836970
6. Логинов Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы: Учеб. пос. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2004. 136 с.
7. Волков А.Ю., Новикова О.С., Костина А.Е., Антонов Б.Д. Изменение электрических и механических свойств меди при легировании палладием. *Физика металлов и металловедение.* 2016;117(9):977—986. https://doi.org/10.7868/S0015323016070172
   Volkov A.Yu., Novikova O.S., Kostina A.E., Antonov B.D. Effect of alloying with palladium on the electrical and mechanical properties of copper. *Physics of Metals and Metallography.* 2016;117(9):945—954. https://doi.org/10.1134/S0031918X16070176
8. Maki K., Ito Yu., Matsunaga H., Mori H. Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity. *Scripta Materialia.* 2013;68:778—780. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.0217
9. Gorsee S., Ouvrard B., Goune M., Poulon-Quintin A. Microstructural design of new conductivity — high strength Cu-based alloy. *Journal of Alloys and Compounds.* 2015;633:42—47. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.234
10. Ohta M., Shiraishi T., Hisatsune K., Yamane M. Age-hardening of dental Ag—Pd—Cu—Au alloys. *Journal of Dental Research.* 1980;59(11):1966—71. https://doi.org/10.1177/00220345800590110701
11. Iwamoto C., Adachi N., Watanabe F., Koitabash R. Microstructure evolution in Cu—Pd—Ag alloy wires during heat treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A.* 2018;49:4947—4955. https://doi.org/10.1007/s11661-018-4800-3
12. Новикова О.С., Костина А.Е., Саламатов Ю.А., Згибнев Д.А., Волков А.Ю. Влияние деформации при криогенной или комнатной температуре с последующим отжигом на структуру и свойства меди и ее сплавов Cu—3Pd и Cu—3Pd—3Ag (at. %). *Frontier Materials & Technologies.* 2023;2:77—87. https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-2-64-6
    Novikova O.S., Kostina A.E., Salamatov Yu.A., Zgibnev D.A., Volkov A.Yu. The influence of deformation at cryogenic or room temperature followed by annealing on the structure and properties of copper and its Cu—3Pd and Cu—3Pd—3Ag (at. %) alloys. *Frontier Materials & Technologies.* 2023;(2):77—87. (In Russ.). https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-2-64-6
13. Volkov A.Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study. *Journal of Alloys and Compounds.* 2013;581:625—631. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.132
14. Gong X., Wei B., Teng J., Wang Z., Li Yu.Regulating the oxidation resistance of Cu—5Ag alloy by heat treatment. *Corrosion Science.* 2021;190: 109686. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109686
15. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzkyet B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieva P. High pressure torsion of Cu—Ag and Cu—Sn alloys: Limits for solubility and dissolution. *Acta Materialia.* 2020;195:184—198. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.055
16. Freudenberger J., Kauffmann A., Klaub H., Marr T., Nenkov K., Subramanya S.V., Schultz L. Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements. *Acta Materialia.* 2010;58:2324—2329. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.018
17. Shakhova I., Sakai Y., Belyakov A., Kaibyshev R. Microstructure evolution in a Cu—Ag alloy during large strain deformation and annealing. *Materials Science Forum.* 2011;667—669:493—498. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.667-669.493
18. Kada S., Vadlamani S.S., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Lechner M., Freudenberger J., Wilde G. High strength and ductile ultra-grained Cu—Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution. *Acta Materialia.* 2013;61:228—238. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.053
19. Wang H., Zhang Z., Zhang H., Hu Z., Li S., Cheng X. Novel synthesizing and characterization of copper matrix composites reinforced with carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A.* 2017;696:80—89. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.055
20. Тонкая структура и свойства твердых растворов: Сб. статей. Пер. с нем. под ред. В. Кестера, И.Я. Бокшицкий. Ред. Я.П. Селисский. М.: Металлургия, 1968. 223 с.
21. Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Валиев Р.З. Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы Cu—Cr, подвергнутого интенсивной пластической деформации. *Физика металлов и металловедение.* 2015;116(2):219—228. https://doi.org/10.7868/S001532301409006X
    Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Valiev R.Z. Structure, strength, and electric conductivity of a Cu—Cr copper-based alloy subjected to severe plastic deformation. *Physics of Metals and Metallography.* 2015;116(2):209—218. https://doi.org/10.1134/S0031918X14090063
22. Бабиков В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1976. 287 с.

23. Конькова Т.Н., Миронов С.Ю., Даниленко В.Н., Корзников А.В. Влияние низкотемпературной прокатки на структуру меди. *Физика металлов и металловедение.* 2010;110(4):336—348. https://doi.org/10.1134/S0031918X10100029
Kon'kova T.N., Mironov S.Y., Danilenko V.N., Korznikov A.V. Effect of low-temperature rolling on the structure of copper. *Physics of Metals and Metallography.* 2010;110(4):318—330. https://doi.org/10.1134/S0031918X10100029
24. Guo S., Liu S., Liu J., Gao Z., Liu Z. Investigation on strength, ductility and electrical conductivity of Cu—4Ag alloy prepared by cryorolling and subsequent annealing process. *Journal of Materials Engineering and Performance.* 2019;28:6809—6815. https://doi.org/10.1007/s11665-019-04448-7
25. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
26. Сюткин Н.Н., Ивченко В.А., Телегин А.Б., Волков А.Ю. Полевая эмиссионная микроскопия ранних стадий упорядочения и распада сплава палладий—медь—серебро. *Физика металлов и металловедение.* 1986;62(5):965—969.
Syutkin N.N., Ivchenko V.A., Telegin A.B., Volkov A.Yu. Field emission microscopy of the early stages of ordering and decomposition of a palladium—copper—silver alloy. *Fizika Metallov i Metallovedenie.* 1986;62(5):965—969. (In Russ.).
27. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
28. Toschi S., Balducci E., Ceschini L., Mørtsell E., Morri A., Di Sabatino M. Effect of Zr addition on overaging and tensile behavior of 2618 aluminum alloy. *Metals.* 2019;9:130. https://doi.org/10.3390/met9020130

Информация об авторах

Оксана Сергеевна Новикова – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник Института физики металлов им. М.Н. Михеева (ИФМ) УрО РАН.
https://orcid.org/0000-0003-0474-8991
E-mail: novikova@imp.uran.ru

Юрий Александрович Саламатов – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник ИФМ УрО РАН.
https://orcid.org/0000-0002-3857-2392
E-mail: salamatov@imp.uran.ru

Алина Евгеньевна Костина – аспирант, мл. науч. сотрудник ИФМ УрО РАН.
E-mail: alina_30_93@mail.ru

Алексей Юрьевич Волков – д.т.н., заведующий лабораторией ИФМ УрО РАН.
https://orcid.org/0000-0002-0636-6623
E-mail: volkov@imp.uran.ru

Information about the authors

Oksana S. Novikova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Research Scientist, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMP UB RAS).
https://orcid.org/0000-0003-0474-8991
E-mail: novikova@imp.uran.ru

Yuriy A. Salamatov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Research Scientist, IMP UB RAS.
https://orcid.org/0000-0002-3857-2392
E-mail: salamatov@imp.uran.ru

Alina E. Kostina – Postgraduate Student, Junior Research Scientist, IMP UB RAS.
E-mail: alina_30_93@mail.ru

Aleksey Yu. Volkov – Dr. Sci. (Eng.), Head of the laboratory, IMP UB RAS.
https://orcid.org/0000-0002-0636-6623
E-mail: volkov@imp.uran.ru

Вклад авторов

О.С. Новикова – концептуализация, методология, участие в СЭМ-исследовании, резистометрия, написание статьи.

Ю.А. Саламатов – обработка данных рентгеноструктурного анализа, обсуждение результатов

А.Е. Костина – подготовка образцов, измерение микротвердости, проведение механических испытаний на растяжение, обсуждение результатов.

А.Ю. Волков – курирование, проверка, анализ и редактирование статьи.

Contribution of the authors

O.S. Novikova – conceptualization, methodology, participation in SEM studies, resistometry, manuscript writing.

Yu.A. Salamatov – processing of *X*-ray diffraction data, discussion of results.

A.E. Kostina – sample preparation, microhardness measurements, mechanical tensile testing, discussion of results.

A.Yu. Volkov – supervision, validation, review, and editing of the manuscript.

Статья поступила в редакцию 25.12.2023, доработана 22.03.2024, подписана в печать 25.03.2024
The article was submitted 25.12.2023, revised 22.03.2024, accepted for publication 25.03.2024

Поздравляем с юбилеем Юрия Павловича Зайкова

10 октября 2024 г. отметил свое 75-летие Юрий Павлович Зайков — известный российский ученый, специалист в области электрохимии и физической химии расплавов солей, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, почетный профессор КБГУ, научный руководитель Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, искренне и самоотверженно посвятивший свою жизнь науке, разработке уникальных электрохимических технологий.

Юрий Павлович родился в г. Первоуральск Свердловской области. В 1973 г. он, выпускник физико-технического факультета Уральского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С.М. Кирова (ныне — УрФУ), поступил на работу в Институт электрохимии Уральского научного центра АН СССР (ныне — Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН), где продолжил обучение в аспирантуре. Защита кандидатской диссертации, посвященной исследованию взаимодействия галогенов с расплавленными галогенидами щелочных металлов, состоялась в 1977 г., а через 16 лет Ю.П. Зайков получил степень доктора химических наук. В 1994 г. он возглавил лабораторию электролиза расплавов, с 2006 по 2016 гг. занимал должность директора ИВТЭ УрО РАН, а сейчас является научным руководителем этого института.

Исследования проф. Ю.П. Зайкова посвящены термодинамике и кинетике электродных процессов в ионных расплавах. Уникальные результаты исследований по этой проблеме стали фундаментом для понимания особенностей реакций зарождения и роста новых фаз при высоких температурах, влияния окислительно-восстановительного потенциала среды на поведение материалов и разряда-ионизации на электродах различной природы, в частности полупроводниковых материалах.

Исключительной чертой Юрия Павловича является его способность видеть реальное практическое воплощение каждого эксперимента. Его умение грамотно выстроить стратегию поиска и следовать намеченному плану исследований позволили выстроить надежные и доверительные отношения между институтом и предприятиями реального сектора экономики.

В г. Электросталь с 1990-х годов работает электролизный цех по производству кальция, где используется технология, предложенная Ю.П. Зайковым. Разработанные им основы электрохимической технологии переработки свинецсодержащего вторичного сырья и нового низкотемпературного процесса получения алюминия и его сплавов стали фундаментом для инновационных подходов получения металлов, которые проходят промышленные испытания с участием партнеров института (ОК «РУСАЛ», УГМК и др.). Сегодня под руководством проф. Ю.П. Зайкова разрабатывается пирохимическая технология переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), которая позволит в будущем реализовать концепцию замкнутого ядерного цикла в атомной энергетике. В настоящее время уже создана уникальная схема пирохимической переработки ОЯТ, на площадке ИВТЭ УрО РАН успешно проведена сквозная пооперационная проверка технологии на примере модельного ядерного топлива. Юрий Павлович определяет направления разработки технологий переработки смешанного нитридного уран-плутониевого ОЯТ — это возможно благодаря использованию комплексного подхода и привлечению организаций-партнеров из образовательного, академического и промышленного секторов. Подготовке молодежных кадров в области освоения новых технологий и создания оборудования, соответствующего новым требованиям промышленности, уделяется особое внимание.

Ведущая научная школа «Электрохимическое материаловедение», основанная и возглавляемая проф. Ю.П. Зайковым, уже подготовила более 230 специалистов-электрохимиков, более 30 кандидатов и 3 докторов наук. Юрий Павлович является заведующим кафедрой «Технологии элек-

трохимических производств» Химико-технологического института УрФУ. Он входит в состав государственной аттестационной комиссии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова и возглавляет диссертационный совет ИВТЭ УрО РАН.

В качестве директора ИВТЭ УрО РАН Юрий Павлович предложил и реализовал стратегию развития института, которая позволила повысить уровень исследований, сделать полученные научные результаты более востребованными в реальном секторе экономики. В этот период были привлечены новые партнеры из числа академических и образовательных учреждений и предприятий промышленности (ГК «Росатом», ГК «Роскосмос», ПАО «Газпром»). Ю.П. Зайков активно сотрудничает с предприятиями не только Уральского региона, но и всей России, куда его приглашают в качестве эксперта для консультации и решения сложных технологических вопросов.

На посту научного руководителя института Юрий Павлович формирует ключевые направления научно-исследовательской деятельности ИВТЭ УрО РАН, способствует активному участию института в различных отечественных и зарубежных программах НИР, продолжает активное взаимодействие с промышленными партнерами, органами государственной власти, институтами РАН и образовательными учреждениями.

Исследования проф. Ю.П. Зайкова опубликованы в более 1000 печатных работах, в том числе 5 монографиях, 5 учебных пособиях, 110 патентах и авторских свидетельствах. Он входит в состав редколлегий таких рейтинговых отечественных журналов, как «Известия вузов. Цветная металлургия», «Расплавы», «Электрохимия», «Электрохимическая энергетика», «Альтернативная энергетика и экология (международный научный журнал)».

Юрий Павлович Зайков является лауреатом премии им. А.Н. Барабошкина УрО РАН (2009 г.), удостоен медали имени основателя Института высокотемпературной электрохимии М.В. Смирнова (2018 г.), почетного диплома им. А.Н. Барабошкина за цикл научных работ «Электрокристаллизация кремния в расплавах солей и основы синтеза кремниевых наноматериалов» (2020 г.), ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени за вклад в развитие науки (2022 г.), знака отличия Министерства промышленности и науки Свердловской области «Почетный наставник» (2023 г.), памятной медали к 300-летию основания города Екатеринбург за значительный вклад в развитие муниципального образования «город Екатеринбург» (2023 г.) и юбилейной медали «300 лет Российской академии наук» (2024 г.).

Отмечая столь важную дату в жизни Юрия Павловича, хочется пожелать ему еще долгие годы столь же плодотворно трудиться в науке, новых достижений и возможностей для их практической реализации, крепкого здоровья и благополучия. Коллеги, друзья и редакция журнала.