

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

**ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ**

**ЦВЕТНАЯ**

**МЕТАЛЛУРГИЯ**

**Том 31, № 4, 2025**

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 4 раза в год

**IZVESTIYA**

**NON-FERROUS**

**METALLURGY**

**Vol. 31, No. 4, 2025**

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

## Том 31, № 4 2025

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 4 раза в год <http://cvmef.misis.ru>

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

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

### Учредитель



ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»  
Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1  
<http://www.misis.ru>

### Главный редактор

**Евгений Александрович Левашов**  
д.т.н., чл.-корр. РАН, 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., чл.-корр. РАН, ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург  
**Р.Х. Залавудинов** — к.ф.-м.н., ИФХЭ РАН, г. Москва  
**С.В. Мамаichenков** — 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. Салишев** — 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  
**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](mailto: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 22.12.2025. Формат 60×90 1/8.  
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,5  
Заказ 23808. 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, 2025  
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2025



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

IZVESTIYA

# NON-FERROUS METALLURGY

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Vol. 31, No. 4  
2025

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.), Corresponding Member of the RAS,  
NUST MISIS, Moscow, Russia

## Deputy Editor

**Vladislava A. Ignatkina**

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

## Editorial Board

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

**E.V. Ageev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia

**M.V. Ananyev** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia

**N.A. Belov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia

**E.V. Bogatyreva** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia

**V.B. Deev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia

**V.M. Denisov** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**D.V. Drobot** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia

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

**D.V. Gunderov** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

**B.B. Khina** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**D.V. Louzguine** – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Sendai, Japan

**S.V. Mamyachenkov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Z.A. Mansurov** – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

**N.V. Nemchinova** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

**K.V. Nikitin** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Samara State Technical University, Samara, Russia

**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, Ekaterinburg, Russia

**M. Verhaege** – Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**G.M. Vol'dman** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**G. Xanthopoulos** – 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.), Corresponding Member of the RAS, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

**R.Kh. Zalavutdinov** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

**M. Zinigrad** – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

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

## Editorial Staff

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

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

**E-mail:** [izv.vuz@isis.ru](mailto:izv.vuz@isis.ru)

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. ΦC77-79229 (25.09.2020)

**Subscription:** Ural-Press Agency

**Leading Editor** – A.A. Kudinova

**Executive Editor** – O.V. Sosnina

**Layout Designer** – E.A. Legkaya

Signed print 22.12.2025. Format 60×90 1/8.

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9,5

Order 23808. 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, 2025

© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2025



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

**Обогащение руд цветных металлов**

- 5 Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б.Е.  
Оценка влияния композиции металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на селективность флотационного разделения сульфидов меди и цинка

**Металлургия цветных металлов**

- 18 Дорошко В.А., Чукреев К.Г., Афонин М.А.  
Технология утилизации кубовых остатков дегалогенирования с получением товарных соединений цинка
- 30 Холод С.И., Жуков В.П., Мамяченков С.В., Рогачев В.В.  
Термодинамические предпосылки огневого рафинирования черновой меди с учетом параметров взаимодействия расплава

**Обработка металлов давлением**

- 37 Песин А.М., Разинкин А.В., Замараев В.А., Пустовойтов Д.О.  
Конечно-элементное моделирование и анализ технологической возможности применения новой схемы плакирования слитков из алюминий-литиевого сплава 1441

**Металловедение и термическая обработка**

- 50 Анахов С.В., Гузанов Б.Н., Мичуров Н.С.  
Влияние особенностей плазменной узкоструйной резки на качество сварного шва при лазерной сварке титановых сплавов
- 62 Горнакова А.С., Корнева Сурмач А., Новрузов К.М., Шайсултанов Д.Г., Афоникова Н.С., Страумал Б.Б., Тюрин А.И., Тюрин В.А., Давдян Г.С.  
Влияние легирования второй компонентой на биосовместимость и механические свойства сплавов Ti–Mo

**Mineral Processing of NonFerrous Metals**

- 5 Htet Zaw Oo, Kyaw Zay Ya, Goryachev B.E.  
Effect of metal-containing modifier compositions with sodium sulfide on the selective flotation of copper and zinc sulfides

**Metallurgy of NonFerrous Metals**

- 18 Dorozhko V.A., Chukreev K.G., Afonin M.A.  
Technology for recycling still residues from dehalogenation to produce commercial zinc compounds
- 30 Kholod S.I., Zhukov V.P., Mamyachenkov S.V., Rogachev V.V.  
Thermodynamic premises of fire refining of blister copper considering the interaction parameters of the melt

**Pressure Treatment of Metals**

- 37 Pesin A.M., Razinkin A.V., Zamaraev V.A., Pustovoitov D.O.  
Finite element modeling and analysis of the technological feasibility of a new cladding scheme for aluminum-lithium alloy 1441 ingots

**Physical Metallurgy and Heat Treatment**

- 50 Anakhov S.V., Guzanov B.N., Michurov N.S.  
Influence of plasma narrow-jet cutting parameters on the weld quality during laser welding of titanium alloys
- 62 Gornakova A.S., Korneva Surmacz A., Novruzov K.M., Shaisultanov D.G., Afonikova N.S., Straumal B.B., Tyurin A.I., Tyurin V.A., Davdian G.S.  
Effect of alloying with a second components on the biocompatibility and mechanical properties of Ti–Mo alloys

УДК 622.765

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-5-17>

Научная статья

Research article



# Оценка влияния композиции металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на селективность флотационного разделения сульфидов меди и цинка

**Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Б.Е. Горячев****Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»  
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1**

✉ Хтет Зо У (htetzawoo68099@gmail.com)

**Аннотация:** Разработаны наилучшие селективные реагентные режимы для флотации медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала, основанные на применении композиций металлосодержащих реагентов-модификаторов в сочетании с сернистым натрием. Проанализированы наиболее эффективные условия флотации минералов меди и цинка от пирита в коллективном цикле флотации медно-цинковой руды, а также условия для повышения селективного разделения коллективного медно-цинкового концентрата. Оценено влияние композиций реагентов-модификаторов, вводимых в коллективный цикл флотации, на технологические показатели селективной флотации коллективного концентрата. Приведены результаты фракционного анализа флотируемости минералов меди, цинка и железа с учетом кинетики флотации и распределения этих минералов во флотируемый концентрат по фракциям: труднофлотируемой, среднефлотируемой и легкофлотируемой. Используемые композиции реагентов-модификаторов не только подавляли флотацию пирита, но и обеспечивали эффективное разделение минералов меди и цинка в отдельные концентраты. Установлено, что наиболее эффективное влияние на селективность флотационного разделения минералов меди и цинка оказывает дозирование композиции железного купороса и сульфида натрия в коллективную медно-цинковую флотацию в равных долях (50 и 50 г/т). В результате применения данной композиции реагентов получены медно-пиритный концентрат с содержанием меди 12 % при извлечении меди 74,45 % и цинковый концентрат с содержанием цинка 5 % при извлечении 73,68 % от руды. Анализ кинетики флотации показал, что введение указанной смеси реагентов способствует наилучшей скорости флотации меди, обеспечивая максимальное извлечение меди в пенный (медно-пиритный) продукт на уровне 86,74 %.

**Ключевые слова:** медно-цинковые руды, извлечение, флотация, сернистый натрий, кинетика флотации, разделение, селективность, модификаторы, сульфиды.

**Для цитирования:** Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б.Е. Оценка влияния композиции металлосодержащих модификаторов с сернистым натрием на селективность флотационного разделения сульфидов меди и цинка. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(4):5–17. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-5-17>

# Effect of metal-containing modifier compositions with sodium sulfide on the selective flotation of copper and zinc sulfides

Htet Zaw Oo, Kyaw Zay Ya, B.E. Goryachev

National University of Science and Technology “MISIS”

1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Htet Zaw Oo (htetzawoo68099@gmail.com)

**Abstract:** The most efficient selective reagent modes for the flotation of a copper–zinc pyrite ore from one of the Ural deposits have been developed, based on the use of compositions of metal-containing reagent modifiers in combination with sodium sulfide. The study analyzed the most effective conditions for separating copper and zinc minerals from pyrite during the bulk flotation of copper–zinc ore, as well as the conditions for improving the selective separation of the bulk copper–zinc concentrate. The influence of reagent–modifier compositions introduced into the bulk flotation cycle on the process parameters of selective flotation of the bulk concentrate was evaluated. The results of fractional analysis of the floatability of copper, zinc, and iron minerals were presented, taking into account the flotation kinetics and the distribution of these minerals in the floated concentrate by fractions: poorly floatable, moderately floatable, and easily floatable. The reagent–modifier compositions used not only depressed pyrite flotation but also ensured efficient separation of copper and zinc minerals into individual concentrates. It was found that the most effective selectivity in flotation separation of copper and zinc minerals was achieved by introducing a composition of ferrous sulfate and sodium sulfide into the bulk copper–zinc flotation circuit in equal proportions (50 and 50 g/t). As a result, a copper–pyrite concentrate containing 12 wt. % Cu with a copper recovery of 74.45 % and a zinc concentrate containing 5 wt. % Zn with a zinc recovery of 73.68 % from the ore were obtained. Analysis of flotation kinetics showed that the introduction of this reagent mixture contributed to the highest flotation rate of copper, ensuring a maximum copper recovery to the froth (copper–pyrite) product of 86.74 %.

**Key words:** copper–zinc ores, recovery, flotation, sodium sulfide, flotation kinetics, separation, selectivity, modifiers, sulfides.

**For citation:** Htet Zaw Oo, Kyaw Zay Ya, Goryachev B.E. Effect of metal-containing modifier compositions with sodium sulfide on the selective flotation of copper and zinc sulfides. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(4):5–17.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-5-17>

## Введение

Медно-цинковые руды месторождений Урала в основном представлены колчеданными типами и являются одними из самых сложных объектов для обогащения [1]. Это обусловлено высокой долей пирита в руде (от 85 до 90 мас. %) и тонким неравномерным взаимопроращением сульфидных минералов между собой и с породными минералами [2; 3].

Наиболее эффективным технологическим процессом разделения минералов из тонковкрапленных руд цветных металлов, таких как медно-цинковые колчеданные руды, является флотация [4–7]. Для переработки больших объемов труднообогащаемого сырья необходимы разработка и внедрение новых методов и технологий [8]. Внедрение селективных режимов с применением реагентов и изменение условий кондиционирования пуль-

пы могут повысить контрастность поверхностных свойств минералов с близкими технологическими характеристиками [9].

В данный момент на обогатительных фабриках наиболее распространена коллективно-селективная схема флотации, при которой из коллективного медно-цинкового концентрата выделяются минералы меди и цинка, с подавлением флотации пирита [10; 11]. Эта технология обеспечивает высококачественное извлечение металлов из тонковкрапленных и труднообогащаемых руд с последующим получением концентратов различного назначения, а также существенно повышает селективность их разделения [12; 13].

Несмотря на значительный рост обогатительной отрасли, селективная флотация сульфидных руд цветных металлов, в частности медно-цин-

ковых колчеданных руд, по-прежнему остается актуальной задачей [10]. Она может быть решена посредством совершенствования существующих технологий путем внесения изменений в технологические схемы и оптимизации режимов применения реагентов, а также за счет расширения номенклатуры используемых реагентов [10]. Одним из ключевых подходов к повышению эффективности технологических процессов переработки медно-цинковых руд является совершенствование номенклатуры применяемых реагентов, включая композиции металлосодержащих реагентов-модификаторов [14].

В предыдущих исследованиях [15–17] было продемонстрировано положительное влияние композиций металлосодержащих реагентов-модификаторов на результаты коллективной флотации медно-цинковой руды. Однако их роль в процессе селективной флотации коллективного медно-цин-

кового концентрата оставалась неизученной. Целью данной работы является исследование влияния композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием, вводимых в коллективный цикл флотации, на эффективность селективной флотации этого концентрата.

## Материалы и методы исследования

### Объекты исследования

Объектом исследования в данной работе были пробы медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала. Среднее содержание меди, цинка и железа в пробах исходной руды составляло  $0,65 \pm 0,02$ ,  $1,30 \pm 0,08$  и  $38,48 \pm 1,52$  мас. % соответственно [15]. В эксперименте применялись реагенты: бутиловый ксантогенат калия (БКК) в качестве собирателя, сосновое масло как пенообразователь, известь (CaO) для регулирова-

Таблица 1. Рентгенографический фазовый анализ исходной руды (порошка)

Table 1. Quantitative X-ray diffraction (XRD) phase analysis of the raw ore (powder)

Минерал	Теоретическая формула	Доля, мас. %
Пирит	$\text{FeS}_2$	61
Халькопирит	$\text{CuFeS}_2$	3
Сфалерит	$\text{ZnS}$	5
Тетраэдрит	$(\text{Cu, Fe, Zn, Ag})_{24}(\text{Sb, As})_8\text{S}_{26}$	0,5
Кварц	$\text{SiO}_2$	21
Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	3
Барит	$\text{BaSO}_4$	2
Хлорит	$(\text{Mg, Fe})_{4,75}\text{Al}_{1,25}(\text{Si}_{2,75}\text{Al}_{+2,25}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	2
Иллит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$	1
$\Sigma$		98,5

Таблица 2. Минералогический анализ исходной руды (полированный шлиф)

Table 2. Mineralogical analysis of the raw ore (polished section)

Минерал	Доля минералов в исследуемых пробах, мас. %										Среднее значение	Доверительный интервал
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Пирит	84	75	91	77	92	75	74	73	81	96	81,80	$\pm 5,27$
Кварц	15	20	6	16	5	22	20	23	14,5	2	14,35	$\pm 4,67$
Сфалерит	—	—	—	3	—	—	—	2,5	—	—	2,75	$\pm 0,72$
Халькопирит	—	—	1,5	0,5	1,5	1,5	3	1	2	1	1,50	$\pm 0,57$
Блеклая руда	—	—	—	—	1	—	1,5	—	1,5	0,5	1,13	$\pm 0,40$
Карбонат	—	3	1	2	—	—	1,5	—	1	0,5	1,50	$\pm 0,63$
Прочие	1	2	0,5	1,5	0,5	1,5	—	0,5	—	—	1,07	$\pm 0,44$



ния среды, а также реагенты-модификаторы: железный купорос ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), цинковый купорос ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и сернистый натрий ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

Рентгенографический количественный фазовый анализ и минералогический анализ пробы исходной руды выполнены с использованием рентгеновского дифрактометра «Tongda TD-3700» и оптического микроскопа «Olympus BX 51». Результаты этих анализов представлены в табл. 1 и 2.

### Методика проведения коллективной флотации медно-цинковой руды

Рудоподготовка проводилась следующим образом: исходная руда дробилась в щековой дробилке (ДЩ 80×150) до крупности 3 мм. Из полученного рудного материала после его усреднения и сокращения отбирались отдельные пробы массой 1 кг. Они измельчались в шаровой мельнице (МШЛ-7) до крупности 80 % класса –0,074 мм, после чего измельченный продукт направлялся на процесс коллективной флотации.

Для исследования флотационные опыты проводились в механических машинах (МЕХАНОБР

и ФЛ 137) с объемом камер 0,5 и 3,0 л. В лабораторных условиях выполнены флотационные эксперименты по технологической схеме, которая включала флотации *I* (медная головка) и *II* (медно-цинковая флотация) [15]. Схема проведения коллективной флотации медно-цинковой руды и получения коллективного медно-цинкового концентрата представлена на рис. 1.

Во флотации *I* применялись только реагенты собирателя и пенообразователя, после чего проводилась флотация на 2 мин. Хвосты флотации *I* использовались в качестве питания для флотации *II*, в которой дозировались известь, реагенты-модификаторы, бутиловый ксантогенат калия и сосновое масло [15]. Общий расход реагентов-модификаторов во всех опытах составлял 100 г/т. Далее проводилась флотация *II* в течение 8 мин. Концентраты флотации *I* и *II* объединялись в коллективный медно-цинковый концентрат.

### Методика проведения селективной флотации коллективного концентрата

Процесс селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата включает следующие этапы: десорбцию с поверхности сульфидных минералов собирателя в среде сернистого натрия,

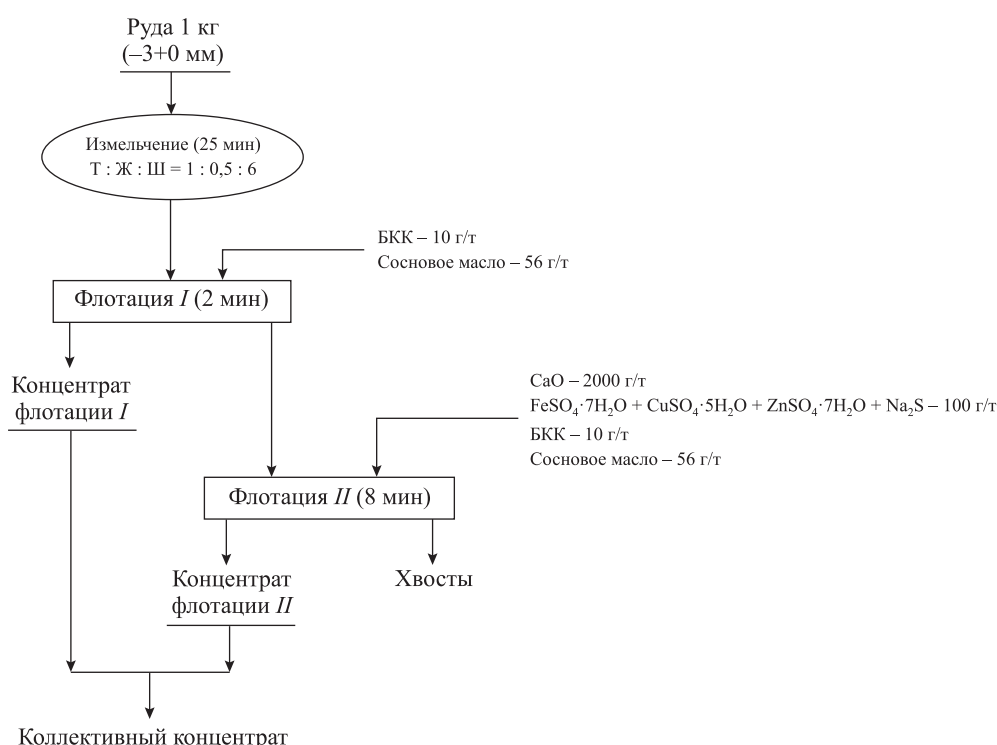
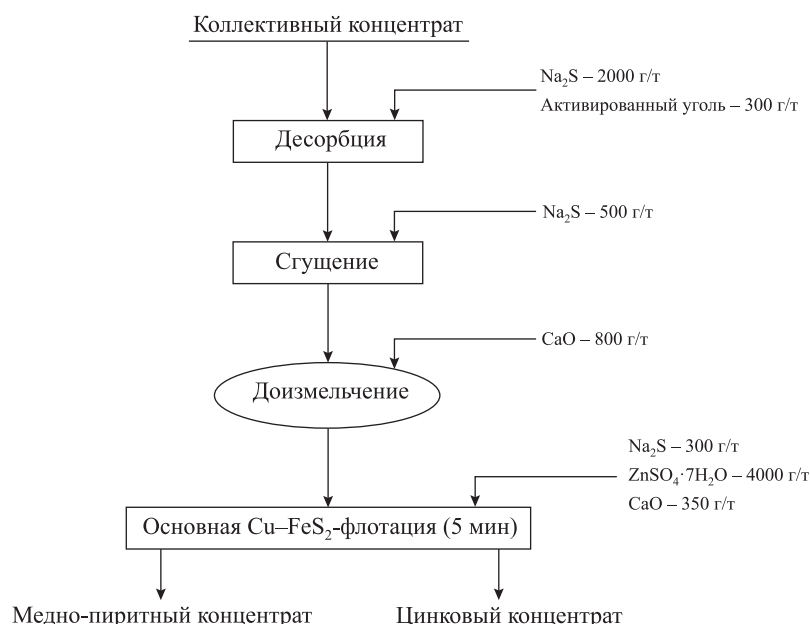


Рис. 1. Схема получения коллективного медно-цинкового концентрата

Fig. 1. Flowsheet for producing the bulk copper–zinc concentrate





**Рис. 2.** Схема селекции коллективного медно-цинкового концентрата

**Fig. 2.** Flowsheet of the selective flotation of the bulk copper–zinc concentrate

обеспечивающую глубокую депрессию сфалерита; сгущение и отмывку концентрата от избыточной щелочности; доизмельчение грубого коллективного медно-цинкового концентрата до крупности 92–95 % класса  $-0,044$  мм; основную медно-пиритную флотацию [18]. Схема селекции коллективного медно-цинкового концентрата представлена на рис. 2.

По схеме селективной флотации (рис. 2) полученный коллективный концентрат подвергался десорбции с использованием сернистого натрия (2000 г/т) и активированного угля (300 г/т). После десорбции осуществлялось сгущение пульпы до 60 %-ного содержания твердых частиц с добавлением сульфида натрия (500 г/т) и доизмельчение до 95 % класса  $-0,044$  мм с введением извести (800 г/т) [19]. Следующим этапом являлось направление доизмельченного продукта на основную медно-пиритную флотацию.

На практике селекция минералов меди и цинка чаще всего осуществляется по схеме, основанной на подавлении сфалерита [20–22]. В процессе основной медно-пиритной флотации депрессия сфалерита достигается за счет использования сернистого натрия (300 г/т) и цинкового купороса (4000 г/т). Данная операция проводилась в щелочной среде, обеспеченной добавлением извести 350 г/т, что поддерживало значение pH в диапазоне 8,5–9,0. По окончании флотационных опытов продукты обогащения высушивались и массовые

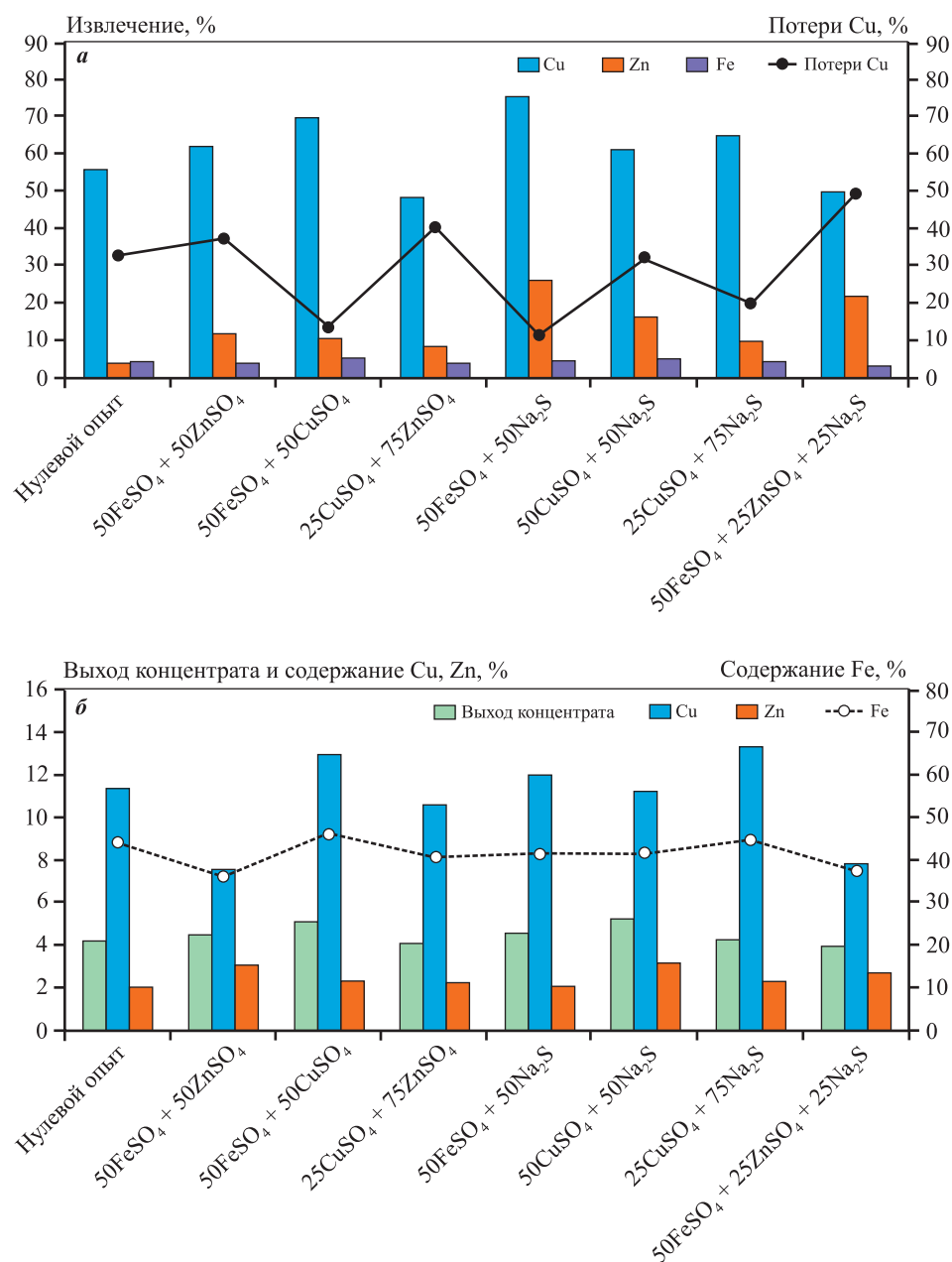
доли меди, цинка и железа анализировались на рентгенофлуоресцентном спектрометре «ElvaX».

## Результаты исследований и их обсуждение

### Влияние композиций реагентов-модификаторов на эффективность селективной флотации коллективного концентрата

Результаты селективной флотации коллективного медно-цинкового концентрата при дозировании композиций реагентов-модификаторов во флотацию II представлены на рис. 3 и 4.

Исходя из данных рис. 3 можно отметить, что применение композиций изучаемых модификаторов во флотации II оказывает значительное влияние на технологические показатели селективной флотации коллективного концентрата. Так, композиции железного и медного купоросов ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$ ), а также железного купороса с сернистым натрием ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ ) дали наилучшие результаты по извлечению меди в концентрат (рис. 3, а). В первом случае медно-пиритный концентрат содержал 13 % меди при ее извлечении 69,87 %, а во втором — 12 % меди при извлечении 75,45 %. В сравнении с нулевым опытом без использования модификаторов (при котором содержание меди составило 11,32 % при извлече-



**Рис. 3.** Извлечение меди, цинка и железа в медно-пиритный концентрат и потери меди с камерным продуктом (а), а также выход концентрата и содержание меди, цинка и железа в нем (б) при расходе композиций модификаторов во флотацию II

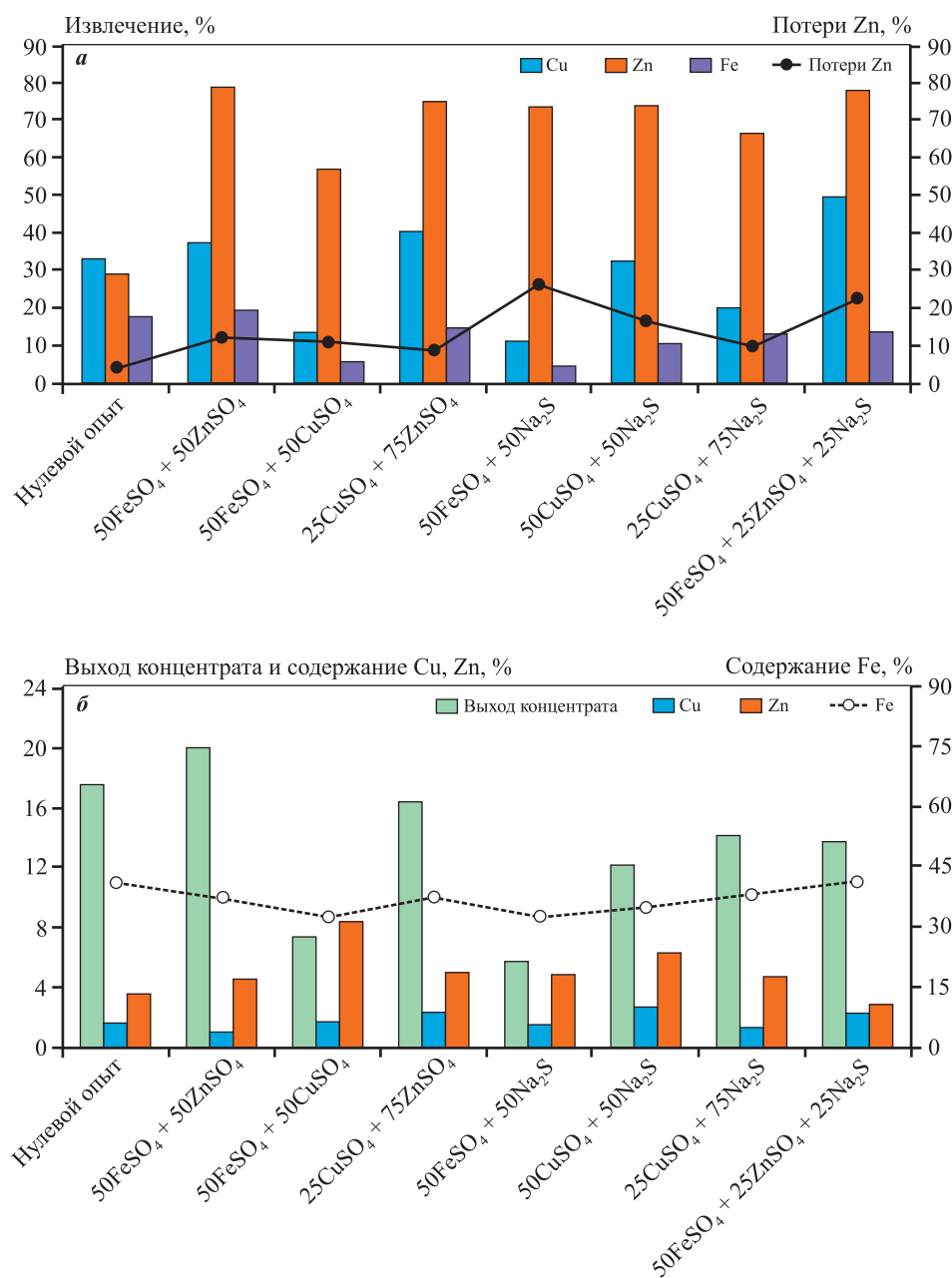
**Fig. 3.** Recovery of copper, zinc, and iron into the copper–pyrite concentrate and copper losses with the scavenger product (а), as well as the concentrate yield and copper, zinc, and iron contents (б) depending on the reagent–modifier compositions introduced into Flotation II

нии 55,72 %) применение смесей указанных модификаторов позволило достичь прироста извлечения меди на 14,15 и 19,73 % соответственно.

Следует отметить, что в случае смеси  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$  потеря меди с камерным продуктом характеризуется минимальным уровнем извлечения, составившим 11,54 %. Несмотря на это медно-пиритный концентрат с наибольшим содержанием

меди (13,32 %) достигается при введении во флотацию II смеси реагентов  $0,25\text{CuSO}_4 + 0,75\text{Na}_2\text{S}$ , при этом содержание цинка в нем сохраняется на уровне 2,29 % (рис. 3, б).

Как показано на рис. 4, в данном случае также происходит повышение селективного разделения меди и цинка в цинковый (камерный) концентрат. Установлено, что дозирование во флотацию II сме-



**Рис. 4.** Извлечение меди, цинка и железа в цинковый концентрат и потери цинка с пенным продуктом (а), а также выход концентрата и содержание меди, цинка и железа в нем (б) при расходе композиций модификаторов во флотацию II

**Fig. 4.** Recovery of copper, zinc, and iron into the zinc concentrate and zinc losses with the froth product (a), as well as the concentrate yield and copper, zinc, and iron contents (b) depending on the reagent-modifier compositions introduced into Flotation II

си железного и цинкового купоросов ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{ZnSO}_4$ ), а также железного купороса, цинкового купороса и сернистого натрия ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,25\text{Na}_2\text{S}$ ) обеспечивает наивысший уровень извлечения цинка в концентрат (рис. 4, а): в первом случае — 78,86 %, а во втором — 77,93 %. Это позволило достичь прироста извлечения на 49,67 и 48,71 % соответственно по сравнению с ну-

левым режимом без применения модификаторов (29,19 %).

Примечательно, что при использовании смеси железного и медного купоросов ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$ ) качество полученного концентрата по содержанию цинка оказалось наибольшим (рис. 4, б): доля цинка в концентрате составила 8,3 %, при этом количество меди оставалось на

уровне 1,72 %. Этот факт позволяет повысить содержание цинка в получаемом цинковом концентрате на 4,83 % по сравнению с нулевым опытом без применения модификаторов (3,47 %).

### Кинетика селективной флотации коллективного концентрата и фракционный анализ флотиремости минералов меди, цинка и железа

Методика изучения кинетики селективной флотации коллективного концентрата предусматривала фракционный сьем пенного продукта через интервалы времени флотации: 0,21 (3 гребка), 0,43 (6 гребков), 0,64 (9 гребков), 1, 2 и 5 мин. При исследовании кинетики селективной флотации коллективного концентрата проводился анализ распределения веществ по фракциям, которые отличаются по флотиремости указанных минералов в пенный продукт основной медно-пиритной флотации. С использованием программы SPECTR, разработанной проф. Д.В. Шехириным, была выполнена оценка спектра флотиремости минералов меди и цинка в концентрат [15; 23; 24].

Фракционный анализ селективной флотации включает разделение флотиремого вещества на 6 различных фракций, основываясь на их способности к флотиремости. Каждая из фракций характеризуется определенным диапазоном скоростей флотации, а ее кинетические характеристики опи-

сываются уравнением, предложенным К.Ф. Белоглазовым. Для каждой фракции устанавливаются соответствующие константы скорости флотации,  $\text{мин}^{-1}$ : для первой фракции  $0 < K < 0,0001$ , второй —  $0,0001 < K < 0,001$ , третьей —  $0,001 < K < 0,01$ , четвертой —  $0,1 < K < 1$ , пятой —  $1 < K < 10$ , шестой —  $10 < K < 100$  [15; 25–28].

На рис. 5 приведены результаты по кинетике флотации меди в медно-пиритный продукт при дозировании композиций реагентов-модификаторов во флотацию II.

Из рис. 5, а видно, что введение композиций реагентов-модификаторов во флотацию II привело к значительному увеличению скорости флотации меди по сравнению с нулевым опытом, проведенным без их применения. Наибольшую скорость флотации меди продемонстрировали смеси реагентов, содержащие сочетания железного и медного купоросов, а также железного купороса с сернистым натрием. Уже на ранних стадиях флотации (0,21 мин) извлечение меди в этих вариантах достигало 32,39–32,98 %, что более чем в 7 раз превышает показатель контрольного опыта (4,3 %). При увеличении времени флотации до 2 мин извлечение меди достигало 80,46 % в присутствии реагентов  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$  и  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ , тогда как в нулевом опыте этот показатель составил лишь 22,98 %. Максимальное извлечение меди в пенный продукт (86,74 %) было зафиксировано при использовании  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$  при  $\tau = 5$  мин.

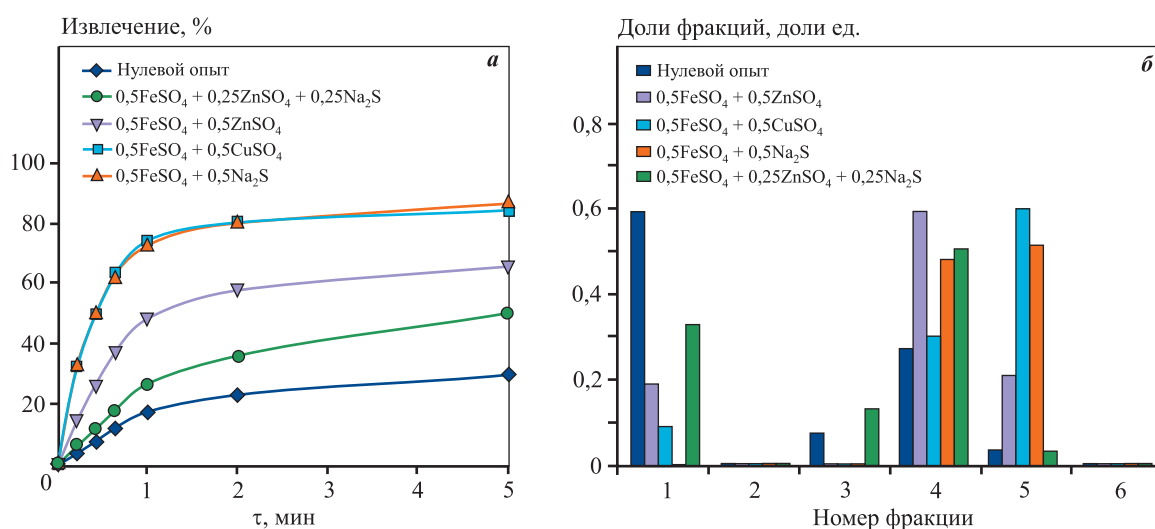


Рис. 5. Кинетика флотации меди в медно-пиритный продукт (а) и ее распределение по фракциям (б) при дозировании композиций реагентов-модификаторов во флотацию II

Fig. 5. Kinetics of copper flotation into the copper-pyrite product (a) and its distribution by fractions (b) upon addition of reagent-modifier compositions into Flotation II

Результаты фракционного анализа (рис. 5, б) показали, что минералы меди сосредоточены в 1-й (труднофлотируемой), 3-й и 4-й (среднефлотируемых) и 5-й (легкофлотируемой) фракциях. В контрольном опыте доля труднофлотируемых фракций составляет 0,61, среднефлотируемых — 0,35, легкофлотируемых — 0,04 отн. ед. Наибольший эффект на флотируемость минералов меди оказывает применение композиции, состоящей из железного и медного купоросов, а также железного купороса и сернистого натрия в равных долях. В первом случае ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$ ) доля труднофлотируемых фракций снизилась до 0,098, среднефлотируемых — составила 0,301, а легкофлотируемых — увеличилась до 0,601 отн. ед. Во втором случае ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ ) доля труднофлотируемых фракций уменьшилась до 0,009, среднефлотируемых — повысилась до 0,481, а легкофлотируемых — возросла до 0,51 отн. ед. При этом извлечение меди в медно-пиритный концентрат достигло максимального значения.

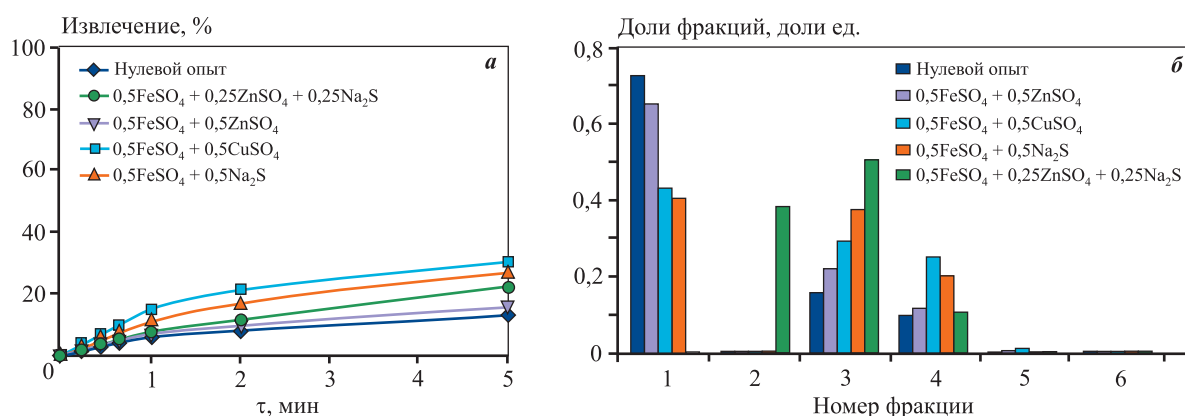
На рис. 6 приведены результаты по кинетике флотации цинка в медно-пиритный продукт при дозировании композиций реагентов-модификаторов во флотацию II.

Анализ данных рис. 6, а показывает, что добавление композиций реагентов-модификаторов во флотацию II привело к незначительному росту скорости флотации цинка по сравнению с нулевым опытом. Так, применение смеси реагентов  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$  и  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$  приводит к наибольшей скорости флотации цинка, достигая извлечения в пенный продукт соответственно 29,98 и 26,32 % за 5 мин, что превышает

значение контрольного опыта (12,59 %). Из всех вариантов реагентов наименьшее влияние на скорость флотации цинка оказывает композиция  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{ZnSO}_4$ , обеспечивая всего 15,46 % извлечения цинка. Таким образом, несмотря на подавление флотации сфалерита в известковой среде при использовании сернистого натрия и цинкового купороса, рассматриваемые смеси реагентов-модификаторов слегка ускоряют флотацию цинка.

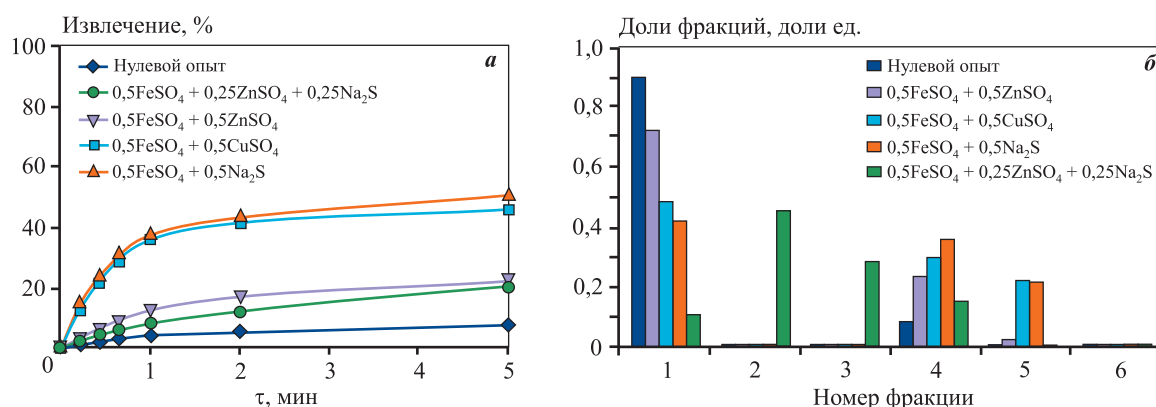
Из анализа данных рис. 6, б видно, что минералы цинка сосредоточены в 1-й и 2-й (труднофлотируемых), в 3-й и 4-й (среднефлотируемых), а также 5-й (легкофлотируемой) фракциях. В нулевом опыте без применения модификаторов доля труднофлотируемых фракций составляет 0,742, среднефлотируемых — 0,257, а легкофлотируемых — 0,001 отн. ед. В случае использования смеси  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$  доля легкофлотируемой фракции составляет всего 0,012 отн. ед. Добавление смесей  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$  и  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,25\text{Na}_2\text{S}$  во флотацию II приводит к значительному сокращению доли труднофлотируемых фракций до 0,42 и 0,38 отн. ед. соответственно. При этом доля среднефлотируемых фракций достигает 0,58 и 0,62 отн. ед., а легкофлотируемые фракции полностью отсутствуют. Именно этим объясняется влияние данных смесей реагентов на труднофлотируемые фракции минералов цинка в медно-пиритный концентрат.

На рис. 7 приведены результаты по кинетике флотации железа в медно-пиритный продукт при дозировании композиций реагентов-модификаторов во флотацию II.



**Рис. 6.** Кинетика флотации цинка в медно-пиритный продукт (а) и его распределение по фракциям (б) при дозировании композиций реагентов-модификаторов во флотацию II

**Fig. 6.** Kinetics of zinc flotation into the copper-pyrite product (а) and its distribution by fractions (б) upon addition of reagent–modifier compositions into Flotation II



**Рис. 7.** Кинетика флотации железа в медно-пиритный продукт (а) и его распределение по фракциям (б) при добавлении композиций реагентов-модификаторов во флотацию II

**Fig. 7.** Kinetics of iron flotation into the copper-pyrite product (а) and its distribution by fractions (б) when upon addition of reagent–modifier compositions into Flotation II

Кинетические кривые флотации железа (рис. 7, а) показывают значительное ускорение процесса при добавлении композиций модификаторов во флотацию II по сравнению с контрольным опытом без их применения. Наибольшую скорость флотации железа обеспечивает композиция  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$  — 50,88 % за 5 мин флотации. Аналогичная тенденция наблюдается при использовании смеси  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$ , при этом извлечение железа достигает 46,06 % за то же время. Минимальный прирост скорости флотации железа отмечен при введении во флотацию II смесей  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{ZnSO}_4$  и  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,25\text{ZnSO}_4 + 0,25\text{Na}_2\text{S}$ .

Их данных, представленных на рис. 7, б, видно, что во всех вариантах эксперимента наблюдается высокая доля труднофлотируемой фракции, особенно в нулевом опыте (0,912 отн. ед.). Однако при добавлении смесей  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$  и  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$  ее доля значительно снижается до 0,428 и 0,48 отн. ед. соответственно. В то же время доля легкофлотируемой фракции остается наибольшей, достигая 0,221 и 0,211 отн. ед. Наибольший переход минералов железа в среднефлотируемые фракции (3 и 4) отмечается при использовании композиции  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ , тогда как при введении  $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{ZnSO}_4$  возрастает доля этих фракций, но сохраняется высокая доля труднофлотируемых.

Таким образом, анализ кинетики селективной флотации показал, что введение композиций реагентов-модификаторов во флотацию II позволяет оценить флотируемость минералов меди, цинка и железа в пенный (медно-пиритный) продукт, что критично для повышения селективности про-

цесса. При этом минералы меди преимущественно представлены средне- и легкофлотируемыми фракциями, сфалерит — трудно- и среднефлотируемыми, а пирит — трудно-, средне- и частично легкофлотируемыми фракциями.

## Выводы

1. Проведена разработка селективного реагентного режима для коллективно-селективной флотации медно-цинковой колчеданной руды одного из месторождений Урала на основе применения композиций металлосодержащих реагентов-модификаторов с сернистым натрием в коллективном цикле флотации.

2. При анализе результатов флотации медно-цинковой колчеданной руды было определено оптимальное сочетание реагентов-модификаторов — железного, медного и цинкового купоросов с сернистым натрием, которое не только снизило извлечение пирита в коллективный концентрат, но и обеспечило повышение селективности разделения минералов меди и цинка в отдельные концентраты.

3. На основе проведенных флотационных исследований установлено, что среди исследуемых составов реагентов-модификаторов сочетание железного купороса и сернистого натрия в равном соотношении ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ ) значительно повышает селективность разделения медных и цинковых минералов, что способствует увеличению извлечения меди в пенный (медно-пиритный) продукт при минимальных потерях в камерном (цинковом) продукте.



4. В результате предложенного реагентного состава был получен медно-пиритный концентрат с содержанием меди 12 % при ее извлечении 75,45 % от руды, а также цинковый концентрат с содержанием цинка 4,76 % при извлечении 73,68 %. Смесь реагентов ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{CuSO}_4$ ) также показала положительные результаты селективной флотации, однако извлечение меди в этом случае оставалось ниже, чем при использовании вышеуказанной смеси реагентов.

5. Анализ кинетики флотации показал, что введение смеси железного купороса и сернистого натрия ( $0,5\text{FeSO}_4 + 0,5\text{Na}_2\text{S}$ ) во флотацию II оказывает значительное влияние на скорость флотации меди, обеспечивая максимальное извлечение меди — 86,74 % — в пенный продукт. При этом доля труднофлотируемых фракций снизилась до 0,009, среднефлотируемых — увеличилась до 0,481, а легкофлотируемых — возросла до 0,51 отн. ед. Сфалерит практически отсутствует в легкофлотируемых фракциях при применении данной композиции модификаторов.

6. Проведенные исследования влияния композиций реагентов-модификаторов с сернистым натрием, используемых в коллективном цикле флотации медно-цинковых руд, на селективность разделения сульфидов меди и цинка позволяют сделать вывод о целесообразности применения смеси железного купороса и сернистого натрия в равных дозах (по 50 г/т) в аналогичных процессах флотации на обогатительных фабриках, обрабатывающих медно-цинковые колчеданные руды того же месторождения.

## Список литературы/References

1. Чантурия В.А., Шадрюнова И.В. Технология обогащения медных и медно-цинковых руд Урала. М.: Наука, 2016, 386 с.
2. Kyaw Z.Y., Tiagaliyeva Z.A., Htet Z.O., Phyo K.K. Improvement of reagent flotation modes of sphalerite and pyrite from deposits of copper-zinc pyrite, polymetallic copper-zinc pyrite and polymetallic ores. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. XXI Conference of PhD Students and Young Scientists (CPSYS 2021)* (Wroclaw, Poland, 23–25 June 2021). 2021;942(1):1–8. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/942/1/012004>
3. Herrera-Urbina R., Hanson J.S., Harris G.H., Fuerstenau D.W. Principles and practice of sulphide mineral flotation. In: P.M.J. Gray, G.J. Bowyer, J.F. Castle, D.J. Vaughan, N.A. Warner (Eds.). *Sulphide deposits — their origin and processing*. Dordrech: Springer, 1990. P. 87–101. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-0809-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-94-009-0809-3_6)
4. Ndoro T.O., Witika L.K. A review of the flotation of copper minerals. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)*. 2017;34(2):145–165. <https://www.gssrr.org/index.php/JournalOfBasicAndApplied/article/view/7590>
5. Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009;145(1–2): 97–110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.001>
6. Yang B., Tong X., Lan Z., Cui Y., Xie X. Influence of the interaction between sphalerite and pyrite on the copper activation of sphalerite. *Minerals*. 2018;8(1):16. <http://dx.doi.org/10.3390/min8010016>
7. Бочаров В.А., Рыскин М.Я., Поспелов Н.Д. Развитие технологии переработки медно-цинковых руд Урала. *Цветные металлы*. 1979;(10):105–107. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.04.03>  
Bocharov V.A., Ryskin M.Ya., Pospelov N.D. Development of technology for processing copper-zinc ores of the Urals. *Tsvetnye Metally*. 1979;(10):105–107. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.04.03>
8. Bocharov V., Ignatkina V., Kayumov A., Viduetsky M., Maltsev V. Complex processing of refractory pyrite copper, copper-zinc and polymetallic ores on the basis of flotation and combined technologies. *Progress in Materials Science and Engineering*. 2018;(12):89–96. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-75340-9\\_12](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-75340-9_12)
9. Мамонов С.В., Дресвянкина Т.П., Зиятдинов С.В., Ершов А.А. Технологические решения переработки медных и медно-цинковых руд колчеданного месторождения Урала. *Глобус: геология и бизнес*. 2020;(3):140–144. <https://www.vnedra.ru/globus/zhurnal-globus-62/>  
Мамонов С.В., Дресвянкина Т.П., Зиятдинов С.В., Ершов А.А. Technological solutions for processing copper and copper-zinc ores of the pyrite deposit of the Urals. *Globus: geology and business*. 2020;(3):140–144. (In Russ.). <https://www.vnedra.ru/globus/zhurnal-globus-62/>
10. Заварухина Е.А., Орехова Н.Н. Влияние дополнительного собирателя на селективность флотационного разделения сульфидов меди и цинка. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2017;(3):305–311. <https://giab-online.ru/catalog/11943>  
Zavarukhina E.A., Orekhova N.N. Effects of additional collecting agent on selectivity of flotation of copper and zinc sulfide. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten*. 2017;(3):305–311. (In Russ.). <https://giab-online.ru/catalog/11943>



11. Zhao Cao, Xumeng Chen, Yongjun Peng. The role of sodium sulfide in the flotation of pyrite depressed in chalcopyrite flotation. *Minerals Engineering*. 2018;119: 93–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.029>
12. Yufan Mu, Yongjun Peng, Lauten R.A. The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems — A literature review. *Minerals Engineering*. 2016;(96): 143–156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.018>
13. Aikawa K., Ito M., Orii N., Jeon S., Park I., Haga K., Kamiya T., Takahashi T., Sunada K., Sakakibara T., Ono T., Magwaneng R.S., Hiroyoshi N. Flotation of copper ores with high Cu/Zn ratio: Effects of pyrite on Cu/Zn separation and an efficient method to enhance sphalerite depression. *Minerals*. 2022;12(9):1103. <http://dx.doi.org/10.3390/min12091103>
14. Горячев Б.Е., Наинг Лин У, Николаев А.А., Полякова Ю.Н. Особенности влияния катионов меди, цинка и железа на флотируемость пирита одного из медно-цинковых месторождений Урала. *Цветные металлы*. 2015;(1):12–18. <https://www.rudmet.ru/journal/1381/article/23748/>  
Goryachev B.E., Naing Lin Oo, Nikolaev A.A., Polyakova Yu.N. Features of the influence of copper, zinc, and iron cations on the flotation capacity of pyrite from one of the copper-zinc deposits in the Urals. *Tsvetnye Metally*. 2015;(1):12–18. (In Russ.). <https://www.rudmet.ru/journal/1381/article/23748/>
15. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б.Е. Действие композиций из железного, цинкового купоросов и сернистого натрия на флотацию медно-цинковых колчеданных руд. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2023;(12):139–151. [https://giab-online.ru/files/Data/2023/12/12\\_2023\\_139-151.pdf](https://giab-online.ru/files/Data/2023/12/12_2023_139-151.pdf)  
Htet Zaw Oo, Kyaw Zay Ya, Goryachev B.E. Effect of iron, zinc sulfate and sodium sulfide compositions on flotation of copper-zinc pyrite ores. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten*. 2023;(12):139–151. (In Russ.). [https://giab-online.ru/files/Data/2023/12/12\\_2023\\_139-151.pdf](https://giab-online.ru/files/Data/2023/12/12_2023_139-151.pdf)
16. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б.Е. Роль симплексного планирования эксперимента в совершенствовании прогнозирования и оптимизации составов многокомпонентных систем реагентов-модификаторов при флотации медно-цинковых руд. *Проблемы недропользования*. 2024;(3):87–98. <https://trud.igdur.ru/index.php/psu/article/view/642>  
Htet Zaw Oo, Kyaw Zay Ya, Goryachev B.E. Role of simplex experimental planning in enhancing the prediction and optimization of multicomponent system compositions of reagent-modifiers in the flotation of copper-zinc ores. *Problems of subsurface use*. 2024;(3):87–98. (In Russ.). <https://trud.igdur.ru/index.php/psu/article/view/642>
17. Хтет Зо У, Чжо Зай Яа, Горячев Б.Е. Моделирование и оптимизация составов трехкомпонентных смесей модификаторов методом симплексного планирования для анализа их влияния на флотацию медно-цинковых колчеданных руд. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2024;(8):141–152. [https://giab-online.ru/files/Data/2024/8/08\\_2024\\_141-152.pdf](https://giab-online.ru/files/Data/2024/8/08_2024_141-152.pdf)  
Htet Zaw Oo, Kyaw Zay Ya, Goryachev B. E. Modeling and optimization of compositions of three-component modifier mixtures by simplex planning method to analyze their effect on the flotation of copper-zinc pyrite ores. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten*. 2024;(8):141–152. (In Russ.). [https://giab-online.ru/files/Data/2024/8/08\\_2024\\_141-152.pdf](https://giab-online.ru/files/Data/2024/8/08_2024_141-152.pdf)
18. Бочаров В.А., Агафонова Г.С., Херсонская И.И., Лапшина Г.А., Херсонский М.И., Касьянова Е.Ф., Серебрянников Б.Л., Иванов Н.Ф., Морозов Б.А., Карбовская А.В. Способ флотационного разделения сульфидных медно-цинково-пиритных концентратов, содержащих активированные катионами меди и кальция сульфиды цинка: Патент 2054971 (РФ). 1996. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38031592>
19. Кокорин А.М., Лучков Н.В., Смирнов А.О. Способ селективного выделения медных минералов в концентраты при обогащении медно-цинковых пирротинсодержащих руд: Патент 242570 (РФ). 2011. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37475002>
20. Зимбовский И.Г. Современные реагенты-собиратели для флотации медно-цинковых сульфидных руд. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2013;(5):117–122. <https://giab-online.ru/catalog/11943>  
Zimbovsky I.G. Modern reagents-collectors for flotation of copper-zinc sulphide ores. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten*. 2013;(5):117–122. (In Russ.). <https://giab-online.ru/catalog/11943>
21. Мамонов С.В., Волкова С.В., Чинова Н.Б., Хисамова А.С., Горайчук П.К. Совершенствование технологии обогащения медно-цинковой руды колчеданного месторождения Уральского типа. *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. 2023;(3):86–96. <https://doi.org/10.21440/0536-1028-2023-3-86-96>  
Mamonov S.V., Volkova S.V., Chinova N.B., Khisamova A.S., Goraichuk P.K. Improving the technology of enrichment of copper-zinc ore from the pyrite deposit of the Ural type. *Minerals and Mining Engineering*. 2023;(3):86–96. (In Russ.). <https://doi.org/10.21440/0536-1028-2023-3-86-96>
22. Зимин А.В., Арустамян М.А., Калинин Е.П., Соловьева Л.М., Немчинова Л.А. Классификация технологических схем флотационного обогащения кол-

- чеданных медных и медно-цинковых руд. *Горный журнал*. 2012;(11):28–33.  
<https://www.rudmet.ru/journal/964/article/15148/>  
 Zimin A.V., Arustamyan M.A., Kalinin E.P., Solov'yova L.M., Nemchinova L.A. Classification of technological schemes for flotation enrichment of pyrite copper and copper-zinc ores. *Mining Journal*. 2012;(11):28–33. (In Russ.).  
<https://www.rudmet.ru/journal/964/article/15148/>
23. Шехирев Д.В. Методика расчета распределения материала по флотуемости. *Обогащение руд*. 2022;(4):27–34. <https://doi.org/10.17580/or.2022.04.05>  
 Shekhirev D.V. Method for calculating material distribution by floatability. *Obogashchenie Rud*. 2022;(4):27–34. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.17580/or.2022.04.05>
24. Li Y., Zhao W., Gui X., Zhang X. Flotation kinetics and separation selectivity of coal size fractions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2013;49(2):387–395.  
<http://dx.doi.org/10.5277/ppmp130201>
25. Goryachev B.E., Nikolaev A.A., Ilyina E.Yu. Analysis of flotation kinetics of particles with the controllable hydrophobic behavior. *Journal of Mining Science*. 2010;46:72–77.  
<https://doi.org/10.1007/s10913-010-0010-0>
26. Goryachev B.E., Nikolaev A.A. Principles of kinetic “ion” modeling of adsorptive collector layer at the surface of nonferrous heavy metal sulfides. *Journal of Mining Science*. 2013;49:499–506.  
<https://doi.org/10.1134/S1062739149030180>
27. Saroj K.S., Nikkam S., Atul K.V. Performance evaluation of basic flotation kinetic models using advanced statistical techniques. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2019;39(2):65–87.  
<http://dx.doi.org/10.1080/19392699.2017.1302436>
28. Xiangning Bu, Liang Ge, Yale Peng, Cao Ni. Kinetics of flotation. Order of process, rate constant distribution and ultimate recovery. *Journal of Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2017;53(1):342–365.  
<http://dx.doi.org/10.5277/ppmp170128>

## Информация об авторах

**Хтет Зо У** — аспирант кафедры обогащения полезных ископаемых (ОПИ), НИТУ МИСИС.  
<https://orcid.org/0000-0003-2040-2552>  
 E-mail: htetzawoo68099@gmail.com

**Чжо Зай Яа** — к.т.н., стажер-докторант кафедры ОПИ, НИТУ МИСИС.  
<https://orcid.org/0000-0003-4364-9574>  
 E-mail: kokyawgyi49@gmail.com

**Борис Евгеньевич Горячев** — д.т.н., профессор кафедры ОПИ, НИТУ МИСИС.  
<https://orcid.org/0000-0002-5164-5920>  
 E-mail: beg@misis.ru

## Information about the authors

**Htet Zaw Oo** — Postgraduate Student of the Department of Mineral Processing, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).  
<https://orcid.org/0000-0003-2040-2552>  
 E-mail: htetzawoo68099@gmail.com

**Kyaw Zay Ya** — Cand. Sci. (Eng.), Intern-Doctoral Student of the Department of Mineral Processing, NUST MISIS.  
<https://orcid.org/0000-0003-4364-9574>  
 E-mail: kokyawgyi49@gmail.com

**Boris E. Goryachev** — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Mineral Processing, NUST MISIS.  
<https://orcid.org/0000-0002-5164-5920>  
 E-mail: beg@misis.ru

## Вклад авторов

**Хтет Зо У** — сбор и анализ литературы, подготовка пробы руды для исследований, проведение экспериментов по флотации, анализ результатов экспериментов, написание статьи.

**Чжо Зай Яа** — сбор и анализ литературы, анализ экспериментальных данных, участие в обсуждении результатов, проведение теоретических расчетов.

**Б.Е. Горячев** — формулировка концепции работы, определение цели работы, обсуждение методики экспериментов и полученных результатов, выполнение расчетов, написание статьи.

## Contribution of the authors

**Htet Zaw Oo** — literature review and analysis, preparation of ore samples for research, performance of flotation experiments, analysis of experimental results, and writing of the manuscript.

**Kyaw Zay Ya** — literature review and analysis, evaluation of experimental data, participation in the discussion of results, and performance of theoretical calculations.

**B.E. Goryachev** — formulation of the study concept, definition of research objectives, discussion of experimental methods and obtained results, performance of calculations, and writing of the manuscript.

Статья поступила в редакцию 02.09.2024, доработана 10.03.2025, подписана в печать 12.03.2025

The article was submitted 02.09.2024, revised 10.03.2025, accepted for publication 12.03.2025

УДК 66.061.352

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-18-29>

Научная статья

Research article



## Технология утилизации кубовых остатков дегалогенирования с получением товарных соединений цинка

**В.А. Дорожко, К.Г. Чукреев, М.А. Афонин****Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)**  
Россия, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 24-26/49

✉ Владимир Александрович Дорожко (dorozhko.ti@gmail.com)

**Аннотация:** В работе описан способ утилизации кубового остатка синтеза гексафтор-1,3-бутадиена (ГФБД) с получением фосфата цинка в форме  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , применяемого в качестве компонента антикоррозионных пигментных материалов. Кубовый остаток («тяжелая жидкость») предложено предварительно подвергнуть глубокой вакуумной дистилляции (остаточное давление 30 Па, температура окончания процесса 160 °С) для извлечения летучих растворителей, изопропанола и диметилформамида (ДМФА). Остаток представляет собой концентрированный раствор  $\text{ZnCl}_2$  (около 70 мас. %), содержит около 10 г/дм<sup>3</sup> железа в форме Fe(II) и Fe(III), а также окрашенные органические примеси не установленного состава. По разработанной технологии остаток вакуумной дистилляции предложено разбавить водой в соотношении 1 : 2, отфильтровать от взвешенных частиц, скорректировать pH до 2 введением концентрированной HCl, провести окислительную обработку  $\text{H}_2\text{O}_2$  при температуре 70 °С. Железо (III) из раствора предложено отделять экстракцией 30 %-ным раствором Суапекс 272 в алифатическом разбавителе, а окрашенные примеси – сорбцией на активном угле марки БАУ-1. Альтернативным способом удаления Fe(III) и части других окрашенных примесей является осаждение цинка в форме  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$  обработкой 10 %-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Окончательное осветление раствора также происходит на активном угле марки БАУ-1. Очищенный прозрачный раствор  $\text{ZnCl}_2$  подается на двухступенчатое осаждение фосфата цинка, полученный осадок фильтруется, тщательно промывается водой, высушивается и измельчается. В ходе исследования установлено, что после высушивания при температуре 100–105 °С полученный порошок отвечает составу  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , содержание посторонних регламентируемых примесей находится в рамках допуска, а свойства материала удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалу пигментного класса. Проведено сравнение характеристик полученного фосфата цинка и коммерчески доступного образца пигментного фосфата цинка. Определено, что с использованием предложенной технологии из 1 кг исходного сырья может быть получено 580 г двухводного фосфата цинка.

**Ключевые слова:** отходы, гексафтор-1,3-бутадиен (ГФБД), «тяжелая жидкость», хлористый цинк, фосфат цинка, рафинирование.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-79-30029) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019).

**Для цитирования:** Дорожко В.А., Чукреев К.Г., Афонин М.А. Технология утилизации кубовых остатков дегалогенирования с получением товарных соединений цинка. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(4):18–29.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-18-29>

## Technology for recycling still residues from dehalogenation to produce commercial zinc compounds

**V.A. Dorozhko, K.G. Chukreev, M.A. Afonin****St. Petersburg State Institute of Technology**  
24-26/49 Moskovskiy Prosp., St. Petersburg 190013, Russia

✉ Vladimir A. Dorozhko (dorozhko.ti@gmail.com)

**Abstract:** The study describes a method for recycling the still residue from the synthesis of hexafluoro-1,3-butadiene (HFBD) to produce zinc phosphate in the form of  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which is used as a component in anti-corrosion pigment materials. The still residue (“heavy

liquid”) is preliminarily subjected to deep vacuum distillation (residual pressure 30 Pa, final temperature 160 °C) to recover volatile solvents—namely, isopropanol and dimethylformamide (DMF). The remaining residue is a concentrated solution of  $\text{ZnCl}_2$  (about 70 wt. %) containing approximately 10 g/dm<sup>3</sup> of iron in the form of Fe(II) and Fe(III), as well as colored organic impurities of unidentified composition. According to the proposed process, the vacuum distillation residue is diluted with water at a ratio of 1 : 2, filtered to remove suspended solids, acidified to pH 2 by the addition of concentrated HCl, and treated oxidatively with  $\text{H}_2\text{O}_2$  at 70 °C. Fe(III) is removed by extraction with a 30 % solution of Cyanex 272 in an aliphatic diluent, and the colored impurities are removed by adsorption onto BAU-1 grade activated carbon. An alternative method for removing Fe(III) and part of the colored impurities involves precipitating zinc in the form of  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$  using a 10 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution. Final clarification is also carried out using BAU-1 activated carbon. The purified, clear  $\text{ZnCl}_2$  solution is then subjected to a two-step precipitation process to obtain zinc phosphate. The resulting precipitate is filtered, thoroughly washed with water, dried, and ground. The study showed that after drying at 100–105 °C, the resulting powder corresponds to the composition  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The content of regulated impurities falls within acceptable limits, and the properties of the material meet the requirements for pigment-grade substances. A comparison of the obtained zinc phosphate with a commercially available sample of pigment-grade zinc phosphate was conducted. It was established that the proposed technology yields 580 g of zinc phosphate dihydrate per 1 kg of initial raw material.

**Key words:** waste, hexafluoro-1,3-butadiene, heavy liquid, zinc chloride, zinc phosphate, refining.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 21-79-30029) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment 0785.00.X6019).

**For citation:** Dorozhko V.A., Chukreev K.G., Afonin M.A. Technology for recycling still residues from dehalogenation to produce commercial zinc compounds. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(4):18–29. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-18-29>

## Введение

Актуальным современным направлением исследований в области производства востребованных химических соединений является вовлечение в переработку накопленных и образующихся новых техногенных отходов. Отечественной лакокрасочной промышленностью востребованы пигменты на основе солей цинка — такие, как белила (оксид цинка), кроны (хромат цинка), литопон и антикоррозионные составы на основе среднего или двойного фосфата цинка—кальция. Вся группа цинковых пигментов может быть получена при переработке широкого спектра техногенных отходов.

Авторы [1] рассмотрели получение смешанного фосфата цинка—кальция в хлоридных системах осаждением гидрофосфатом аммония. В работах [2–4] описаны синтез и свойства антикоррозионных пигментов на основе фосфата цинка с добавкой бензотриазола (БТА), а в [5] показано, что изменение мольного соотношения  $\text{ZnCl}_2/\text{KOH}$  может влиять на образование фаз  $\text{KZn}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{KZnPO}_4$ . Установлено, что фаза  $\text{KZn}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2$  обладает лучшими ингибирующими свойствами в 3,5 %-ном растворе NaCl, чем  $\text{KZnPO}_4$ . Авторами [6] получен фосфат цинка с соотношением  $\text{Zn}/\text{P} \sim 1,5$  для использования в косметической промышленности. В исследовании [7] предложен способ синтеза кристаллического  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , морфологию которого контролировали путем регулирования значений pH в реакционной системе.

В статьях [8; 9] описано получение и применение листового фосфата цинка в форме розы (SZP),

а также трехмерных «цветочных» пигментов микро- и наноразмерного фосфата цинка (FZP) и фосфата аммония—цинка (FNZP) в качестве антикоррозионного наполнителя водорастворимой эпоксидно-модифицированной акриловой смолы. Авторами [10] проведено сравнение характеристик нанопигментов: немодифицированного фосфата кальция—цинка (UCZP) и его модифицированного метилтриэтоксисилом аналога (MCZP). В работе [11] предложено использование дисперсного отхода горячего цинкования в качестве наполнителя цинксодержащей краски, а в [12] исследованы свойства пигментных соединений цинка, полученных из отработанных растворов гальванических производств. Патент [13] посвящен переработке отработанных растворов гальванических производств с получением товарных соединений. Исследователи [14] получили оксид цинка пигментного качества при щелочной обработке твердого гальваношлама предприятия ООО «Сигнал-Недвижимость» (Россия) — отходов линии цинкования. Авторами [15; 16] проведена оценка возможности использования гальваношламов в качестве сырья для производства пигментных материалов, в том числе цинксодержащих.

В работе [17] рассмотрены каталитические свойства фосфатов цинка и железа при конверсии метанола, подробно изучен гидротермальный синтез смешанного фосфата в системе  $\text{R—ZnO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  (где R — органическое или неорганическое основание). Новые нано-



пористые наностержни из фосфата цинка/гидроксипатита с ядром/оболочкой ( $Z\text{Ph}/\text{HPA}_{\text{NRs}}$ ) были синтезированы и охарактеризованы как модифицированная форма гидроксипатита с превосходной адсорбционной способностью  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в работе [18]. Авторами [19] описано применение фосфата цинка с различными связующими веществами в качестве материала для изготовления электродов суперконденсаторов.

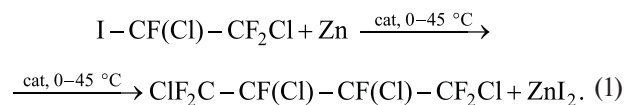
В [20] предложен способ получения безцинковых фосфатных пигментов, содержащих стронций, кальций и алюминий, определены химический состав, физико-химические и антикоррозионные свойства полученных материалов, что актуально в связи с неэкологичностью и запретом на массовое применение антикоррозионных пигментов в Евросоюзе. Быстрое и обширное высвобождение  $\text{Zn}^{2+}$  из коммерческого пигмента литопона под воздействием солнечного света описано в [21]. При имитации воздействия солнечного света в течение 24 ч высвобождается около 41 % от общего содержания  $\text{Zn}$ .

Авторами [22] исследовано применение цинковых фосфатов в качестве микроудобрений и кормовых добавок в сельском хозяйстве, а в [23] рассмотрены синтез наночастиц  $\text{ZnO}$  и их использование в качестве наноудобрений в исходном виде и в форме феррита или фосфата цинка.

Россия является одним из немногих мировых производителей гексафторбутадиена-1,3 (ГФБД) и гексафторбензола — электронных газов, применяемых в процессах плазмохимического травления тонких пленок кремния при производстве микроэлектроники стандартов 15–25 нм для создания пазов и отверстий. ГФБД является одним из самых озонобезопасных газов, используемых для плазмохимического травления. В 2016 г. в г. Пермь введены новые мощности по производству ГФБД до 72 т/год.

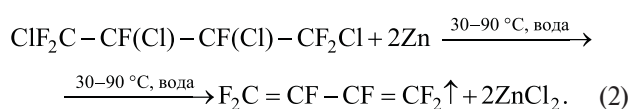
Применяемая в России технология получения товарного ГФБД представлена в патентах [24–27]. В патентном решении [28] предложено использовать другие прекурсоры для получения более чистого продукта без дополнительной очистки.

Авторы [24] представили способ получения 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутана, применяемого для получения гексафторбутадиена-1,3, осуществляемый посредством реакции 1-йод-1,2,2-трифтор-1,2-дихлорэтана с цинком, в соответствии с уравнением



Процесс осуществляется путем дозирования в смесь исходных реагентов органического кислотсодержащего комплексобразователя (cat) при температуре 0–45 °С. После завершения реакции 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутан выделяют ректификацией.

По методу, описанному в [25], синтез гексафторбутадиена-1,3 (ГФБД) осуществляется реакцией 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутана с цинком в форме гранул в водно-спиртовой среде при температуре 30–90 °С. Реакцию проводят путем дозирования 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутана в смесь реагентов, содержащую металлический цинк и воду, одновременно с отгонкой целевого продукта в соответствии с уравнением



По окончании дозирования реакционную массу нагревают до кипения, чтобы завершить дехлорирование.

Авторами [29] сочетанием нескольких методов, в том числе ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии, масс-спектрометрии и др., изучен механизм экстракции  $\text{Fe}(\text{III})$  экстрагентом Суапех 272 (бис-(2,2,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота). В [30] описан процесс извлечения  $\text{Fe}(\text{III})$  из раствора технической фосфорной кислоты с применением родственного катионообменного экстрагента Суапех 572. Экстракционная очистка растворов вскрытия никелевых руд от  $\text{Fe}(\text{III})$  катионообменными экстрагентами Суапех описана в работе [31]. Авторы [32] отмечали трудности реэкстракции  $\text{Fe}(\text{III})$  и предложили способы повышения эффективности регенерации экстрагентов Суапех катионообменной группы. Ранее нами изучена экстракция  $\text{Fe}(\text{III})$  в растворах  $\text{HCl}$  1-ундеканолом [33].

Использование катионообменных экстрагентов, в том числе Суапех 272, в технологии очистки цинксодержащих растворов рассмотрено в работе [34]. Применение метода жидкостной экстракции с Aliquat 336 для извлечения цветных металлов, в том числе  $\text{Zn}(\text{II})$ , из технологических растворов переработки отходов электроники описано в статье [35]. Авторами [36] предложена система на основе

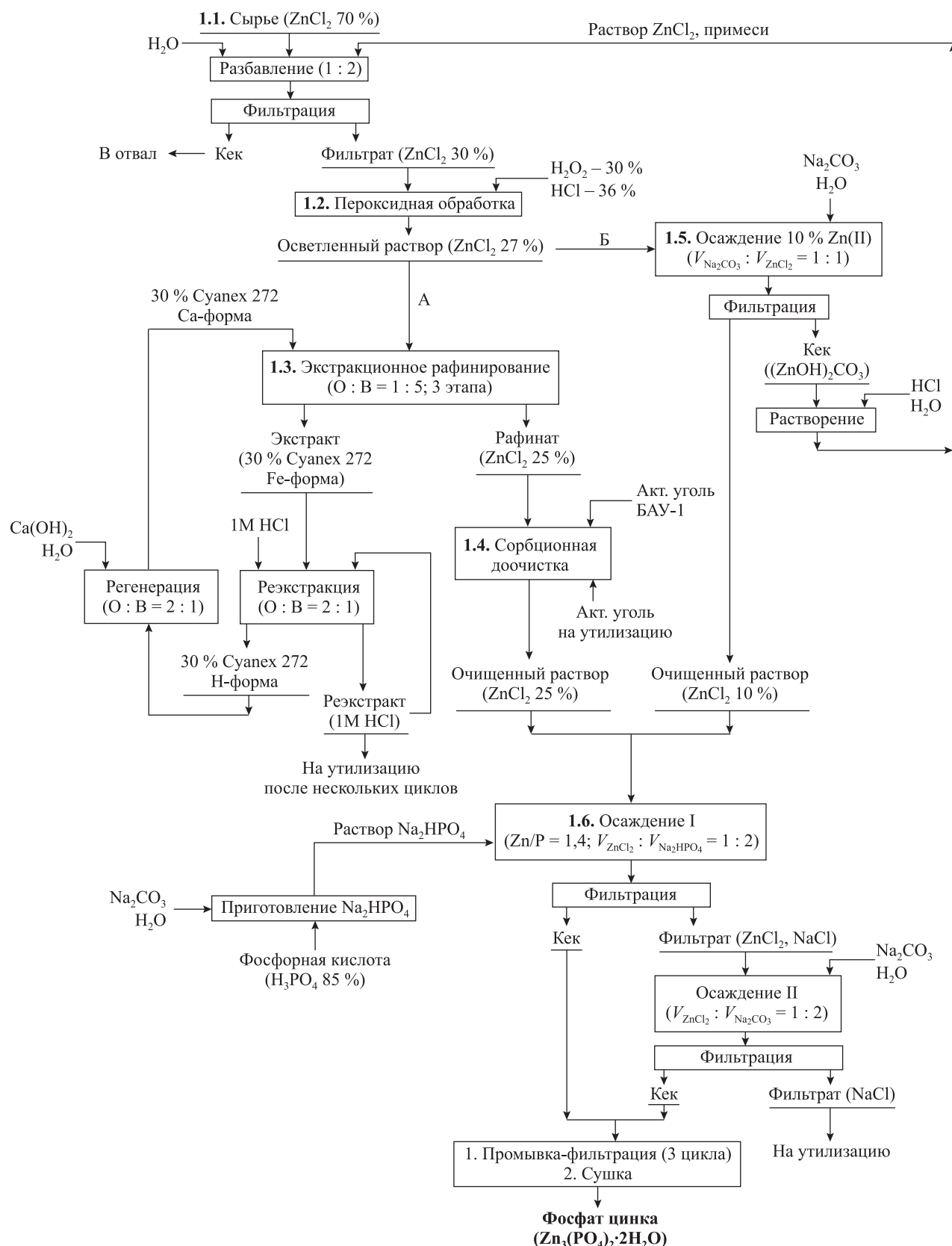


Схема переработки кубового остатка глубокой вакуумной дистилляции «тяжелой жидкости» с получением товарного фосфата цинка

Flow diagram of the processing of the still residue from deep vacuum distillation of "heavy liquid" to produce commercial-grade zinc phosphate

полиэтиленгликоля ПЭГ-1500— $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в качестве экстрагента при переработке  $\text{Zn}$ -содержащих растворов.

Цель настоящей работы состояла в создании эффективной схемы переработки кубового остатка процесса дегалогенирования 1,2,3,4-тетрахлорперфторбутана с получением среднего фосфата цинка.

## 1. Технология

На рисунке представлена схема переработки сырья — кубового остатка вакуумной дистилляции отходов дегалогенирования.

### 1.1. Сырье

«Тяжелая жидкость» представляет собой объемный сток жидких отходов всех этапов производства ГФБД, а также соединений-прекурсоров. При синтезе 1000 кг ГФБД образуется приблизительно 120 кг отходов («тяжелой жидкости»), которые представляют собой: продукты частичного дегалогенирования 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутана (ТХГФБ); продукты частичного восстановления ГФБД цинком; хлорированные углеводороды;  $\text{ZnCl}_2$  в виде раствора в изопропиловом спирте (ИПС) или диметилформамиде (ДМФА). Хлорид цинка также образуется при конверсии хлором  $\text{ZnI}_2$ , образующегося в синтезе 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутана [24].

Для регенерации изопропанола «тяжелая жидкость» подвергалась глубокой вакуумной дистилляции на установке «Формесо» (Италия) при остаточном давлении около 30 Па до температуры 160 °С. Полученное сырье представляет собой вязкую непрозрачную сиропообразную маслянистую жидкость с эфирным запахом, содержащую постоянные взвеси.

Плотность растворов измеряли пикнометрами объемом  $\approx 5$  мл на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0001$  г. Точность определения плотности составила  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>.

Концентрацию  $\text{Fe(III)}$  оценивали спектрофотометрическим роданидным способом по методике [37] с использованием градуировочного графика. Железо (II) в пробах переводили в аналитическую форму  $\text{Fe(III)}$  путем добавления избытка пероксодисульфата калия.

Концентрацию  $\text{Zn(II)}$  определяли путем прямого комплексонометрического титрования с индикатором «эриохром черный Т» по методике [38], и она составила  $9,0 \pm 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Основные параметры исходного сырья были следующие:

Содержание хлористого цинка, г/дм<sup>3</sup> .....  $1340 \pm 15$

Содержание железа, г/дм<sup>3</sup> .....  $5,8 \pm 0,1$

Плотность сырья, г/см<sup>3</sup> .....  $1,910 \pm 0,001$

### 1.2. Пероксидная обработка

В ходе предварительных экспериментов установлено, что исходное сырье содержит соединения  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$  в качестве окрашенных примесей, а также органические примеси неустановленного состава. Исходное сырье разбавляли водой по объему в пропорции 1 : 2. Полученный раствор фильтровали через намывной слой песка на воронке Бюхнера. Воздействие концентрированных растворов хлористого цинка приводит к растворению бумаги и ткани, в результате чего классические фильтрующие перегородки быстро выходят из строя.

Для перевода железа в форму  $\text{Fe(III)}$ , а также окислительного воздействия на органические примеси с целью их возможного разложения фильтрат последовательно обрабатывали концентрированными  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  следующим образом: 100 мл фильтрата помещали в стакан и разогревали на водяной бане в течение 30 мин, затем каждые 10 мин добавляли к горячему раствору при перемешивании по 1 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  и концентрированной  $\text{HCl}$  (4 раза). С каждым добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HCl}$  раствор вспенивался с последующим осветлением, что свидетельствует об окислении органических примесей и разложении окрашенных комплексов  $\text{Fe(III)}$ . Окисление проводилось 1,5 ч, и по окончании процесса значение pH раствора составляло 2.

### 1.3. Экстракционное отделение железа (III)

В качестве экстрагента выбран Суанех 272 (бис-(2,2,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота) — коммерческий слабоокислый фосфорорганический экстрагент. Его выбор обусловлен слабой кислотностью, что определяет легкость реэкстракции  $\text{Fe(III)}$  — крайне хорошо экстрагируемого иона с высоким сродством к катионообменным экстрагентам. Использовали 30 %-ный раствор Суанех 272 в смеси изопар-л + трибутилфосфат в объемном соотношении 9 : 1 в качестве разбавителя. Концентрация Суанех 272, определенная методом потенциометрического титрования, составила  $0,73 \pm 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>. Экстрагент был переведен в



Са-форму на 30 % при перемешивании с разведенной водой навеской извести, а затем в Zn-форму контактом с раствором хлористого цинка. Для извлечения Fe(III) отфильтрованный и окисленный раствор обрабатывали 3 порциями экстрагента при объемном соотношении экстрагента и рафинируемого водного раствора 1 : 5.

Спектрофотометрическим методом определили содержание остаточного железа (III), которое составило  $\approx 40$  мг/дм<sup>3</sup>.

#### 1.4. Сорбционная доочистка рафината

После экстракции получен желтоватый прозрачный рафинат. Для удаления остаточной желтизны рафината была применена сорбционная доочистка. Предварительно было изучено действие смол марок Purolite MN200, Purolite XDA1 и активного угля БАУ-1 в качестве сорбентов для доочистки раствора. Для эксперимента отобрано по 15 г каждого из них и добавлено в 50 см<sup>3</sup> рафината.

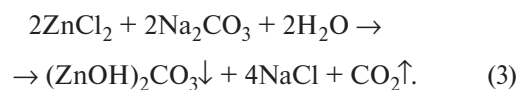
В ходе проведения статической сорбционной доочистки раствора лучше всех себя проявил уголь марки БАУ-1: раствор стал прозрачным, без заметной желтизны. Растворы, обработанные смолами, сохранили желтый оттенок. Исходя из полученных результатов было принято решение на стадии сорбционной доочистки в качестве сорбента использовать уголь БАУ-1.

Рафинат ( $V = 160$  см<sup>3</sup>) переместили в стакан и добавили туда активный уголь ( $m = 15$  г). Сорбцию проводили при периодическом перемешивании в течение 2 дней. За этот период исходный раствор хлористого цинка обесцветился. Определение концентрации цинка проводили титриметрически, и она составила  $3,6 \pm 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

#### 1.5. Очистка раствора после пероксидной обработки осаджением карбоната цинка

Для осаждения Fe(III) из раствора хлористого цинка предложено соосадить 10 % цинка в виде его гидрокарбоната —  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ . Этот метод позволяет заменить этапы экстракционного отделения Fe(III), а процесс пероксидного окисления проводить с меньшим расходом пероксида, применяемого только для перевода Fe(II) в форму Fe(III). При этом за счет совместного осаждения железа и адсорбированных на аморфном гидроксиде органических примесей удается наиболее полно осветлить раствор.

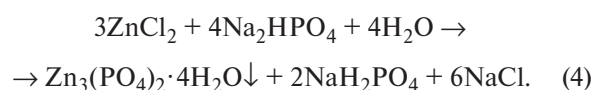
Осаждение цинка карбонатом натрия происходит в форме гидрокарбоната цинка по реакции



Для осаждения 10 % цинка из исходного раствора навеску карбоната натрия растворяли в равном объеме воды и медленно добавляли к раствору хлористого цинка при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Затем суспензию фильтровали, используя фильтр «синяя лента», и получили прозрачный бесцветный фильтрат. Осадок грязного кека может быть растворен в соляной кислоте и добавлен в головной раствор при его разбавлении.

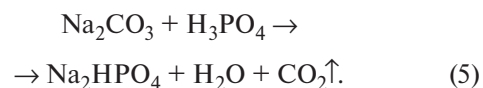
#### 1.6. Осаждение фосфата цинка

По стандартной методике [39] для осаждения среднего фосфата цинка используется гидрофосфат натрия. Осаждение происходит в соответствии с уравнением



При этом предложено смешивать раствор рафинированного хлористого цинка с раствором гидрофосфата натрия так, чтобы мольное отношение Zn : P составляло 1,4.

Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  получали, смешивая раствор карбоната натрия и ортофосфорной кислоты в стехиометрических количествах по реакции



Массы обеих навесок рассчитывали, исходя из концентрации Zn(II) в растворе, подаваемом на осаждение, в интервале 3–4 М.

Для приготовления раствора гидрофосфата натрия навеску карбоната натрия массой 26,7 г растворили в 100 см<sup>3</sup> воды и добавили к 85 %-ному раствору ортофосфорной кислоты (ее навеску массой 29,0 г растворяли в 250 см<sup>3</sup> воды). После нейтрализации кислоты осаждали средний фосфат цинка путем добавления полученного раствора гидрофосфата натрия к 150 мл очищенного раствора хлористого цинка в соответствии с уравнением (4). Таким образом, объемное отношение  $\text{Zn}^{2+}/\text{HPO}_4^{2-}$  составило приблизительно 1 : 2. При осаждении наблюдалось образование хлопьеобразного осадка. Поэтому после перемешивания реакционной смеси в течение 10 мин оса-

Таблица 1. Результаты измерения влажности осадков

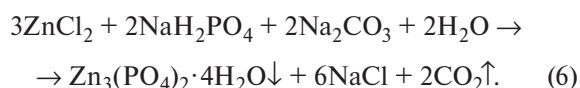
Table 1. Gravimetric determination of precipitate moisture content

Операция	$m_{100}$ , г	$m_{250}$ , г	$m_{H_2O}$ , г	$\omega_{H_2O}$ , %
Осаждение	32,9	30,0	2,9	8,8
Доосаждение	27,1	24,9	2,2	8,1

док фосфата цинка был отфильтрован на воронке Бюхнера с использованием фильтра «синяя лента», а маточный раствор возвращен в реактор для дальнейшего доосаждения из него фосфата цинка. Осадок промывали репульпацией 2 раза при отношении Т : Ж = 1 : 10, после чего дополнительно осуществляли промывку на фильтре, используя подогретую воду (Т : Ж = 1 : 10). Далее полученный средний фосфат цинка подвергали сушке при температуре 100 °С и прокаливанию при 250 °С.

Поскольку, как видно из уравнения (6), половина гидрофосфата натрия превращается в дигидрофосфат, происходит неполное осаждение цинка. Раствор закисляется, и при достижении pH = 2 система приходит в равновесие. Чтобы обеспечить полное осаждение цинка в виде фосфата, а также 100 %-ное расходование фосфорной кислоты, предложено провести доосаждение путем нейтрализации избыточной кислотности карбонатом натрия.

Для приготовления раствора карбоната натрия его навеску 11,8 г растворяли в 100 см<sup>3</sup> воды и полученным раствором доосаждали фосфат цинка из маточного раствора в соответствии с уравнением реакции



Процесс осаждения фосфата цинка из маточного раствора полностью аналогичен приведенному ранее. При добавлении раствора карбоната натрия наблюдали выделение газа, вспенивание и образование белого хлопьеобразного осадка. Перемешивание проводили 10–15 мин. Фильтрацию и сушку осадка осуществляли аналогично первоначальному осаждению.

Массы осадков, полученных на этапах осаждения и доосаждения, определяли после сушки при температурах 100 °С ( $m_{100}$ ) и 250 °С ( $m_{250}$ ). Потерю массы после сушки при  $t = 250$  °С

и массовую долю воды рассчитывали по формулам

$$\Delta m_{H_2O} = m_{100} - m_{250}, \quad (7)$$

$$\omega_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{100}} \cdot 100 \%. \quad (8)$$

В табл. 1 представлены данные о влажности полученных осадков, определенной весовым способом. Потери влаги при нагревании осадка от 100 до 250 °С соответствуют фосфату цинка, находящемуся в форме  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  после высушивания при  $t = 100$  °С. Таким образом могут быть получены безводный и двухводный фосфаты, необходимые в производстве пигментных материалов.

## 2. Анализ полученного осадка

### 2.1. Маслоемкость пигментов

Одним из важных свойств технических пигментных материалов является маслоемкость. Согласно ГОСТ 21119.8-75, маслоемкость I рода — количество масла (г), которое нужно потратить для получения 100 г пигмента. Ее находят следующим образом: к пробе пигмента постепенно добавляют льняное масло, перетирают смесь до образования однородной пасты и определяют количество масла, затраченного на анализ, затем полученный результат округляют до целого числа [34].

В нашем случае для смачивания исходной массы пигмента (~5 г) затрачено 1,44 г масла. Маслоемкость исследуемого пигмента рассчитывалась по формуле

$$X = \frac{0,93V}{m} \cdot 100, \quad (9)$$

где  $V$  — объем льняного масла, израсходованного во время испытания, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса испытуемого пигмента, г; 0,93 — плотность льняного масла, г/см<sup>3</sup>.

В результате маслоемкость составила 29 г масла на 100 г пигмента.

## 2.2. Элементный анализ фосфата цинка

Элементный состав в образцах полученного фосфата цинка определяли с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора электронного сканирующего (растрового) микроскопа VEGA 3 SBH (Tescan, Чехия) Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ). Для анализа использовали образцы после сушки при температуре 250 °С. Полученные результаты приведены в табл. 2.

На основании данных табл. 2 сделан расчет содержания основных соединений, входящих в состав пигмента, представляющего собой белый порошок:

Соединения цинка в пересчете на Zn, мас. % .....	50,6
Соединения фосфора в пересчете на PO <sub>4</sub> , мас. % .....	49,1

В табл. 3 представлены паспортные данные товарного образца для красок Neo-PZ производства ООО «ПС Аквилон» (г. Мытищи), а также показатели полученного нами пигментного материала после сушки при  $t = 100$  °С, отвечающего формуле  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Таким образом, результаты испытаний полученного нами двуводного фосфата цинка по всем

параметрам соответствуют нормативам для цинкофосфатного пигмента.

## 3. Результаты

Предложен способ вовлечения в переработку накапливаемых в настоящее время опасных отходов, позволяющий извлечь ценные растворители — изопропиловый спирт и ДМФА, не производимые в настоящее время в России. В свою очередь, отгон этих веществ в промышленных масштабах невозможен без решения проблемы утилизации кубового остатка, технология переработки которого успешно разработана в рамках проведенной работы и состоит из следующих этапов:

1. Разбавление водой и последующая фильтрация кубового остатка вакуумной дистилляции «тяжелой жидкости» ( $V_{\text{сырья}} = 50 \text{ см}^3$ ,  $V_{H_2O} = 100 \text{ мл}$ ).

2. Обработка фильтрата 31 %-ным раствором пероксида водорода и 36 %-ным раствором хлороводородной кислоты при нагревании до  $t = 80$  °С ( $V_{H_2O_2} = 4 \text{ мл}$ ,  $V_{HCl} = 4 \text{ мл}$ ).

3.1. Экстракционное извлечение Fe(III) 0,8 М раствором Суапех 272 (3×20 мл, О : В = 1 : 5); сорбционное осветление рафината ( $m_{\text{БАУ-1}} = 15 \text{ г}$ ).

Таблица 2. Элементный состав образцов фосфата цинка

Table 2. Elemental composition of zinc phosphate samples

Образец	Содержание, мас. % (ат. %)			
	О	Р	Cl	Zn
Осадок	35,55	13,56	0,08	50,62
	(64,61)	(12,73)	(0,06)	(22,51)
Маточный раствор	36,69	13,17	0,06	47,07
	(64,38)	(11,72)	(0,05)	(19,85)

Таблица 3. Результаты испытаний цинкофосфатного пигмента для красок Neo-PZ предприятия ООО «ПС Аквилон»

Table 3. Test results of the zinc phosphate pigment for use in Neo-PZ paints (PS Akvilon LLC)

Образец	Доля соединений цинка в пересчете на Zn, мас. %	Доля соединений фосфора в пересчете на PO <sub>4</sub> , мас. %	рН водной суспензии	$\Delta m_{600}$ , %	Гранулометрический состав (остаток на сите № 0045), %	Внешний вид
Пигмент Neo-PZ	40–47	40–47	7–9	8–16	≤0,5	Белый порошок
Полученный нами пигмент	43,2	45,5	8,1	10,2	Следы	Соотв.

3.2. Альтернативой этапу 3.1 является осаждение  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$  и органических примесей путем обработки раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100$  мл,  $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 4,24$  г).

4. Осаждение фосфата цинка обработкой раствором  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 26,7$  г,  $m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 29,0$  г,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 350$  мл) с последующей дообработкой раствором карбоната натрия ( $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 11,8$  г,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100$  мл).

Масса  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которая может быть получена из 1 кг исходного сырья, составляет 580 г. Кроме фосфата цинка, в качестве конечного продукта технологии могут быть получены  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , а также рафинированный экстракционным способом концентрированный раствор  $\text{ZnCl}_2$  ( $\omega_{\text{ZnCl}_2} > 50\%$ ).

## Заключение

Разработана технологическая схема получения фосфата цинка пигментного качества из загрязненного примесями хлористого цинка — отхода процесса дегалогенирования. Определено содержание железа и хлористого цинка в сырье.

Экспериментально установлено, что обработка разбавленного сырья пероксидом водорода в присутствии хлороводородной кислоты при нагревании способствует разложению окрашенных органических примесей, препятствующих отделению железа и полному обесцвечиванию раствора. Предложены экстракционный и осадительный способы полного обесцвечивания раствора хлористого цинка. В качестве конечного продукта переработки после двухстадийного осаждения получен средний фосфат цинка. Экспериментально определена маслосмолность пигмента, установлен элементный состав продукта.

При сравнении характеристик полученного продукта с паспортом товарного цинкофосфатного пигмента для красок Neo-PZ ООО «ПС Аквилон» установлено, что характеристики синтезированного материала полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к фосфату цинка пигментного качества.

## Список литературы/References

1. Antraptseva N., Filkin I. The investigation of the conditions for obtaining double zinc-calcium phosphate. *Sworld Journal*. 2021;7(3):12–15.  
<https://doi.org/10.30888/2410-6615.2020-07-03-073>
2. Bhanvase B.A., Kutbuddin Y., Borse R.N., Selokar N.R., Pinjari D.V., Gogate P.R., Sonawane S.H., Pandit A.B. Ultrasound assisted synthesis of calcium zinc phosphate pigment and its application in nanocontainer for active anticorrosion coatings. *Chemical Engineering Journal*. 2013;231:345–354.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.030>
3. Miao M., Yuan X.Yu., Wang X.G., Lu Y., Liu J.K. One step self-heating synthesis and their excellent anticorrosion performance of zinc phosphate/benzotriazole composite pigments. *Dyes and Pigments*. 2017;141:74–82.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.060>
4. Askari F., Ghasemi E., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. Synthesis and characterization of the fourth generation of zinc phosphate pigment in the presence of benzotriazole. *Dyes and Pigments*. 2016;124:18–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.020>
5. Askari F., Ghasemi E., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. Effects of KOH :  $\text{ZnCl}_2$  mole ratio on the phase formation, morphological and inhibitive properties of potassium zinc phosphate (PZP) pigments. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;631:138–145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.160>
6. Onoda H., Haruki M., Toyama T. Preparation and powder properties of zinc phosphates with additives. *Ceramics International*. 2014;40(2):3433–3438.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.088>
7. Zhou X., Bai H., Ma H., Li H., Yuan W., Du H., Zhang P., Xin H. Synthesis of zinc phosphate and zinc ammonium phosphate nanostructures with different morphologies through pH control. *Materials Characterization*. 2015;108:22–28.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.08.012>
8. Chen Y., Wang J., Wen S., Zhang J., Yu X., Mao Y. Synthesis of rose-like sheet zinc phosphate by the induction-calcination method and its application as a corrosion inhibitor in coatings. *International Journal of Electrochemical Science*. 2021;16(4):210–246.  
<https://doi.org/10.20964/2021.04.63>
9. Zhang Y., Li X., Yang D., Cai H., Ma Z., Zhang Y., Cui S., Wu Z. Incorporation of  $\text{NH}_4^+$  in flower-like zinc phosphate pigment to enhance the corrosion resistance of waterborne epoxy. *Materials Letters*. 2024;358:135–157.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135850>
10. Haddadi S.A., Alibakhshi E., Motlagh A.L., Ramazani A., Ghaderi M., Ramezanzadeh B., Mahdavian M., Arjmand M. Synthesis of methyltriethoxysilane-modified calcium zinc phosphate nanopigments toward epoxy nanocomposite coatings: Exploring rheological, mechanical, and anti-corrosion properties. *Progress in Organic Coatings*. 2022;171:107–115.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107055>



11. Урбанович Н.И., Барановский К.Э., Розенберг Е.В., Бендик Т.И., Карпенкин А.А. Анализ коррозионных свойств цинксодержащих покрытий на базе дисперсного отхода горячего цинкования. *Литье и металлургия*. 2020;(4):106–112.  
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-106-112>  
Urbanovich N.I., Baranovsky K.E., Rosenberg E.V., Bendik T.I., Karpenkin A.A. Analysis of the corrosion properties of zinc-containing coatings based on dispersed hot-dip galvanizing waste. *Lit'e i metallurgiya*. 2020;(4):106–112. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-106-112>
12. Сырчина Н.В., Ашихмина Т.Я., Кантор Г.Я. Получение неорганических пигментов из отходов гальванических производств. *Теоретические проблемы экологии*. 2021;(1):22–29.  
<https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-022-029>  
Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Obtaining inorganic pigments from electroplating waste. *Teoreticheskie problemy ekologii*. 2021;(1):22–29. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-022-029>
13. Бархатов В.И., Добровольский И.П., Капкаев Ю.Ш., Головачев И.В. Способ переработки отработанных кислых растворов гальванических производств: Патент 2690328 (РФ). 2019.
14. Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н., Волошкина Ю.В. Гальваношламы — как источник вторичных ресурсов для получения промышленных товаров. *Промышленные процессы и технологии*. 2023;3(1(8)):7–14.  
[https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1\(8\)-7-14](https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-7-14)  
Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Voloshkina Yu.V. Galvanic sludge — as a source of secondary resources for the production of industrial goods. *Promyshlennye protsessy i tekhnologii*. 2023;3(1(8)):7–14. (In Russ.).  
[https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1\(8\)-7-14](https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-7-14)
15. Becker J., Selbach I.C., Souza J.D., Brehm F.A. Viability for the production of inorganic pigments from galvanic sludge. *International Journal of Research in Advanced Engineering and Technology*. 2019;5(3):98–103.  
<https://doi.org/10.6084/m9.figshare.12317375>
16. Marcus M.I., Vlad M., Deák G., Moncea A., Panait A.M., Movileanu G. Thermal stability of inorganic pigments synthesized from galvanic sludge. *Revista de Chimie*. 2020;71(8):13–20.  
<https://doi.org/10.37358/RC.20.8.8274>
17. Tagiyev D.B., Aliyev A.M., Mamedov N.D., Fatullayeva S.S. Hydrothermal synthesis of zeolite-like iron and zinc phosphates and its application in the methanol conversion. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004;154(A):1049–1055.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80923-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80923-6)
18. Sayed I.R., Farhan A.M., Al Hammadi A.A., El-Sayed M.I., Abd El-Gaied I.M., El-Sherbeeney A.M., Al Zoubi W., Gun Ko.Y., Abukhadra M.R. Synthesis of novel nanoporous zinc phosphate/hydroxyapatite nano-rods (ZPh/HPANRs) core/shell for enhanced adsorption of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions: Characterization and application. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;360:119–127.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119527>
19. Fazal A., Iqbal M.J., Raza M.A., Almutairi B.S., Iqbal M.Z., Subhani T., Riaz S., Naseem S. Binder-free hydrothermal approach to fabricate high-performance zinc phosphate electrode for energy storage applications. *Ceramics International*. 2024;50(2A):2742–2753.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.336>
20. Przywecka K., Grzmil B., Kowalczyk K., Sreńscek-Nazal J. Studies on preparation of phosphate pigments for application in composite protective coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2018;119:44–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.009>
21. Gao H., Yang S., Mao D., Long M., Qu X. Significant zinc release from widely-used commercial lithopone pigments under solar irradiation. *Environmental Pollution*. 2022;292(A):118–131.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118352>
22. Кирпичников Н.А., Бижан С.П. Влияние длительного применения удобрений при известковании с использованием цинка на продуктивность полевого севооборота и содержание фосфатов в дерново-подзолистой почве. *Агрохимический вестник*. 2021;(2):23–26.  
<https://doi.org/10.24412/1029-2551-2021-2-004>  
Kirpichnikov N.A., Bizhan S.P. The influence of long-term use of fertilizers during liming using zinc on the productivity of field crop rotation and the content of phosphates in soddy-podzolic soil. *Agrokhimicheskii vestnik*. 2021;(2):23–26. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.24412/1029-2551-2021-2-004>
23. Javad S., Singh A., Kousar N., Arifeen F., Nawaz K., Azhar L. Chapter 13 — Zinc-based nanofertilizers: synthesis and toxicity assessments. In: *Nanofertilizer Synthesis*. 2024. P. 213–232.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13535-4.00018-3>
24. Бильдинов И.К., Заболотских А.В., Подсевалов П.В. Способ получения 1,2,3,4-тетрахлоргексафторбутана: Патент 2246477 (РФ). 2005.
25. Бильдинов И.К., Заболотских А.В., Подсевалов П.В. Способ получения гексафторбутадиена: Патент 2272017 (РФ). 2005.
26. Малышев О.Р. Способ получения гексафторбутадиена: Патент 2340588 (РФ). 2008.
27. Перевозчиков В.В., Подсевалов П.В. Способ получения гексафторбутадиена: Патент 2359951 (РФ). 2009.

28. Такахаси К., Оххигаси Ю., Ийота Д. Способ получения гексафторбутадиена: Патент 2754857 (РФ). 2021.
29. Carson I., Love J.B., Morrison C.A., Tasker P.A., Moser M., Fischmann A.J., Jakovljevic B., Soderstrom M.D. Co-extraction of iron and sulfate by bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid, CYANEX® 272. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2020;38(3):328–339. <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1720123>
30. Pavón S., Haneklaus N., Meerbach K., Bertau M. Iron (III) removal and rare earth element recovery from a synthetic wet phosphoric acid solution using solvent extraction. *Minerals Engineering*. 2022;182:107569. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107569>
31. Guimarães A.S., Silva M.F., Resende G.P.S., Santos I.D., Mansur M.B. Solvent extraction of metals from a Brazilian nickel lateritic liquor with D2EHPA and Cyanex 272. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2023;40(2):599–606. <https://doi.org/10.1007/s43153-022-00252-4>
32. Tran T.T., Iqbal M., Lee M.S. Comparison of the extraction and stripping behavior of iron (III) from weak acidic solution between ionic liquids and commercial extractants. *Korean Journal of Metals and Materials*. 2019;57(12):787–794. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2019.57.12.787>
33. Чукреев К.Г., Дорожко В.А., Афонин М.А. Математическая модель экстракции  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HCl}$  в системе  $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O—ундекан-1-ол}$ . *Журнал общей химии*. 2022;92(1):155–164. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22010176>  
Chukreev C.G., Dorozhko V.A., Afonin M.A. Mathematical model of extraction of  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{HCl}$  in the  $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O—Undecan-1-ol}$  system. *Zhurnal obshchei khimii*. 2022;92(1):155–164. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044460X22010176>
34. Liu W., Zhang J., Xu Z., Liang J., Zhu Z. Study on the extraction and separation of zinc, cobalt, and nickel using ionquest 801, Cyanex 272, and their mixtures. *Metals*. 2021;11(3):401–413. <https://doi.org/10.3390/met11030401>
35. Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Межфазное распределение  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Zn(II)}$  в хлоридных системах с Aliquat 336 в полипропиленгликоле 425. *Теоретические основы химической технологии*. 2020;54(3):304–308. <https://doi.org/10.31857/S0040357120030021>  
Fedorova M.I., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Interfacial distribution of  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{Zn(II)}$  in chloride systems with Aliquat 336 in polypropylene glycol 425. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2020;54(3):304–308. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0040357120030021>
36. Тангалычев Р.Д., Березин Н.Б., Межевич Ж.В., Бузов С.В., Козьмин М.Д. Исследование извлечения соединений  $\text{Zn(II)}$  из водных двухфазных систем методом жидкостной экстракции. *Бутлеровские сообщения*. 2021;67(7):88–93. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/21-67-7-88>  
Tangalychev R.D., Berezin N.B., Mezhevich Zh.V., Buzov S.V., Kozmin M.D. Study of the extraction of  $\text{Zn(II)}$  compounds from aqueous two-phase systems by liquid-liquid extraction. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2021;67(7):88–93. (In Russ.). <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/21-67-7-88>
37. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 175 с.
38. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 230 с.
39. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.

## Информация об авторах

**Владимир Александрович Дорожко** — инженер лаборатории мирового уровня, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (СПбГТИ(ТУ)).

<https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>

E-mail: dorozhko.ti@gmail.com

**Кирилл Георгиевич Чукреев** — аспирант кафедры общей химической технологии и катализа, СПбГТИ(ТУ).

<https://orcid.org/0000-0001-7678-353X>

E-mail: kirya.chukreev@mail.ru

**Михаил Александрович Афонин** — к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, СПбГТИ(ТУ).

<https://orcid.org/0000-0001-7993-9528>

E-mail: afonin18111956@yandex.ru

## Information about the authors

**Vladimir A. Dorozhko** — Engineer, World-Class Laboratory, St. Petersburg State Institute of Technology (SPbSIT).

<https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>

E-mail: dorozhko.ti@gmail.com

**Kirill G. Chukreev** — Postgraduate Student of the Department of General Chemical Technology and Catalysis, SPbSIT.

<https://orcid.org/0000-0001-7678-353X>

E-mail: kirya.chukreev@mail.ru

**Mikhail A. Afonin** — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Technology of Rare Elements and Nanomaterials Based on them, SPbSIT.

<https://orcid.org/0000-0001-7993-9528>

E-mail: afonin18111956@yandex.ru

## Вклад авторов

**В.А. Дорожко** — определение цели работы, разработка технологии, написание текста статьи.

**К.Г. Чукреев** — лабораторные исследования, участие в обсуждении результатов.

**М.А. Афонин** — консультации по научной части работы, участие в обсуждении результатов.

## Contribution of the authors

**V.A. Dorozhko** — determined the purpose of the study, developed the processing technology, and wrote the manuscript.

**K.G. Chukreev** — conducted laboratory research and participated in the discussion of the results.

**M.A. Afonin** — provided scientific consulting and participated in the discussion of the results.

*Статья поступила в редакцию 17.08.2024, доработана 06.01.2025, подписана в печать 09.01.2025*

*The article was submitted 17.08.2024, revised 06.01.2025, accepted for publication 09.01.2025*



УДК 621.365.2 : 669.2/8

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-30-36>

Научная статья

Research article



## Термодинамические предпосылки огневого рафинирования черновой меди с учетом параметров взаимодействия расплава

С.И. Холод<sup>1,3</sup>, В.П. Жуков<sup>2</sup>, С.В. Мамяченков<sup>3</sup>, В.В. Рогачев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Технический университет Уральской горно-металлургической компании  
Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 3

<sup>2</sup> АО «Уралмеханобр»  
Россия, 620063, г. Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Сергей Иванович Холод (hsi503@yandex.ru)

**Аннотация:** В основе огневого рафинирования меди лежит процесс удаления примесей, обладающих повышенным сродством к кислороду, за счет их окисления кислородом газовой фазы. Поскольку основным компонентом черновой меди является медь, то, согласно закону действующих масс и сродства к кислороду, при продувке расплава воздухом она преимущественно вступает во взаимодействие с кислородом дутья. Образовавшийся оксид меди (I) в результате перемешивания потоками воздуха перемещается из зоны непосредственного контакта с газообразным кислородом в зону низких концентраций кислорода, в которой осуществляется протекание реакции окисления примесей (Me<sub>2</sub>) [1]. На практике реальный расплав меди отличается от идеального, поэтому для оценки термодинамических предпосылок огневого рафинирования меди целесообразно учитывать активности компонентов и параметры взаимодействия системы. Известно, что активность кислорода в медных расплавах зависит от сродства примесей к кислороду. Примеси, обладающие высоким сродством к кислороду (например, Al, Si, Mn), достаточно хорошо снижают активность кислорода. Примеси, обладающие меньшим сродством к кислороду (например, Zn, Fe, Sn, Co, Pb), частично снижают его активность. Для оценки термодинамической возможности окисления примесей (Me<sub>2</sub>) в расплаве меди, с учетом параметров взаимодействия расплава, проведены расчеты конечной концентрации примесей в расплаве меди и теоретическая оценка влияния примесей на активность кислорода в расплаве черновой и анодной меди. Расчеты показали, что возможность огневого рафинирования меди путем продувки расплава воздухом под средневзвешенным идеальным шлаком имеет термодинамические ограничения, при этом конечная концентрация примеси зависит от активности кислорода в расплаве и от активности оксида примеси в шлаке. С уменьшением активности оксида примеси в шлаке улучшается рафинирование за счет сдвига равновесия реакции окисления примеси в сторону продуктов взаимодействия. Теоретически обосновано влияние примесей на активность кислорода в меди для двух различных по химическому составу расплавов.

**Ключевые слова:** окисление, черновая медь, анодная медь, активность кислорода, коэффициент активности, средневзвешенный идеальный шлак.

**Для цитирования:** Холод С.И., Жуков В.П., Мамяченков С.В., Рогачев В.В. Термодинамические предпосылки огневого рафинирования черновой меди с учетом параметров взаимодействия расплава. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(4):30–36. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-30-36>

# Thermodynamic premises of fire refining of blister copper considering the interaction parameters of the melt

S.I. Kholod<sup>1,3</sup>, V.P. Zhukov<sup>2</sup>, S.V. Mamyachenkov<sup>3</sup>, V.V. Rogachev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Technical University of the Ural Mining and Metallurgical Company  
3 Uspenskiy Prosp., Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region 624091, Russia

<sup>2</sup> JSC “Uralmekhanobr”  
87 Khokhryakova Str., Ekaterinburg 620063, Russia

<sup>3</sup> Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin  
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

✉ Sergey I. Kholod (hsi503@yandex.ru)

**Abstract:** The process of fire refining of copper is based on the removal of impurities that have a high affinity for oxygen through their oxidation by gaseous oxygen. Since the main component of blister copper is copper itself, according to the law of mass action and its affinity for oxygen, during air blowing the metal primarily reacts with the oxygen in the blast. The resulting copper (I) oxide is transported from the zone of direct contact with gaseous oxygen into the region of lower oxygen concentration, where the oxidation of impurities ( $Me_x$ ) occurs. In practice, the actual copper melt deviates from ideal behavior; therefore, it is necessary to consider the activities of the components and the interaction parameters of the system when evaluating the thermodynamic premises of fire refining. It is known that the oxygen activity in copper melts depends on the oxygen affinity of the impurities. Impurities with a high affinity for oxygen (e.g., Al, Si, Mn) significantly reduce the oxygen activity, whereas those with a lower affinity (e.g., Zn, Fe, Sn, Co, Pb) only partially decrease it. Thermodynamic calculations were performed to estimate the final concentration of impurities in the copper melt and to theoretically evaluate the influence of impurities on oxygen activity in blister and anode copper. The calculations showed that fire refining of copper by air blowing under a weighted ideal slag has thermodynamic limitations. The final impurity concentration depends on both the oxygen activity in the melt and the activity of the impurity oxide in the slag. A decrease in the impurity oxide activity in the slag enhances refining efficiency by shifting the oxidation reaction equilibrium toward the reaction products. The theoretical effect of impurities on the oxygen activity in copper is substantiated for two melts differing in chemical composition.

**Keywords:** oxidation, blister copper, anode copper, oxygen activity, activity coefficient, weighted ideal slag.

**For citation:** Kholod S.I., Zhukov V.P., Mamyachenkov S.V., Rogachev V.V. Thermodynamic premises of fire refining of blister copper considering the interaction parameters of the melt. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(4):30–36.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-30-36>

## Введение

Технология огневого рафинирования меди основана на частичном окислении расплава свободным кислородом газовой фазы и образовании ограниченно растворимых в жидкой меди оксидов примесей ( $Me_xO_y$ ), которые за счет более низкой плотности формируют на поверхности расплава слой шлака. Реакции окисления меди и примесей протекают в системе, состоящей из жидкой фазы раствора примесей, конденсированных фаз оксидов и газа летучих соединений. Содержание кислорода на этапе окисления составляет 0,4–0,8 %, что обеспечивает перенос оксида меди (I) ( $Cu_2O$ ) в объем жидкой меди и протекание реакции окисления примесей ( $Me_x$ )

[1]. Реальный расплав меди отличается от идеального, поэтому для оценки потенциальных технологических возможностей огневого рафинирования меди целесообразно рассматривать термодинамические аспекты процесса с учетом активностей компонентов и параметров взаимодействия системы.

## Постановка задачи

Известно, что, процесс огневого рафинирования меди проводится путем продувки расплава воздухом в диапазоне температур 1150–1170 °С. В соответствии с законом действующих масс, в си-

лу высокой концентрации меди в расплаве доминирует реакция окисления меди:



Образовавшийся оксид меди (I) перемещается из зоны непосредственного контакта с газообразным кислородом в глубину расплава с низкой концентрацией кислорода, направление реакции (1) меняется на противоположное,  $\text{Cu}_2\text{O}$  растворяется в расплаве меди и способствует повышению концентрации кислорода в расплаве:



что обеспечивает непосредственное окисление примесей растворенным кислородом:



Дополнительно  $\text{Cu}_2\text{O}$  является конденсированным окислителем примеси по реакции



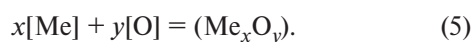
В соответствии с диаграммой состояния  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$  растворимость  $\text{Cu}_2\text{O}$  в меди увеличивается с ростом температуры. При температурах выше  $1200^\circ\text{C}$  оксид меди (I) переходит в шлак. Оксид меди (II) ( $\text{CuO}$ ) в этих условиях не образуется по причине превышения его упругости диссоциации над парциальным давлением кислорода в воздухе.

Таким образом, основным условием огневого рафинирования меди является поддержание концентрации кислорода в меди выше, чем равновесная концентрация для реакций окисления примесей [2–18].

Известно, что потенциальные возможности окисления и удаления примесей под первичным шлаком определяются величинами энергии Гиббса реакций окисления примесей [1]. Снижение энергии Гиббса для основных реакций окисления примесей свидетельствует о степени изменения их сродства к кислороду, возможности их окисления и удаления из расплава.

С целью исключения переокисления меди и перевода ее в виде оксида меди (I) в шлак следует ограничить насыщение расплава меди кислородом до 12 %  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

При условии, что металлическая и оксидная фазы по реакции (3) находятся в равновесии, то для каждой из примесей, входящих в состав этих фаз, справедливо выражение



С учетом отклонения свойств реального рас-

творы меди от идеального константа равновесия реакции (5) определяется по формуле

$$K_{\text{Me}} = \frac{a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}}{a_{[\text{Me}]}^x a_{[\text{O}]}^y} = \frac{N_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} \gamma_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}}{[\text{Me}]^x [\text{O}]^y \gamma_{\text{Me}}^x \gamma_{\text{O}}^y}, \quad (6)$$

где  $N_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}$  — мольная доля оксида примеси в шлаке;  $[\text{Me}]^x$  и  $[\text{O}]^y$  — мольные доли примеси и кислорода в расплаве;  $\gamma_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}$  — коэффициент активности примеси в шлаке;  $\gamma_{\text{Me}}^x$  и  $\gamma_{\text{O}}^y$  — коэффициенты активностей примеси и кислорода в расплаве.

На основании снижения энергии Гиббса основных реакций окисления примесей и связи его с константой равновесия:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{Me}} \quad (7)$$

можно оценить конечную концентрацию примеси в расплаве меди (мол. доли), преобразовав выражение (6) [3]:

$$[\text{Me}]^x = \frac{N_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} \gamma_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}}{K_{\text{Me}} [\text{O}]^y \gamma_{\text{Me}}^x \gamma_{\text{O}}^y}. \quad (8)$$

Известно, что активность кислорода в медных расплавах зависит от сродства примесей к кислороду. Примеси, обладающие высоким сродством к кислороду (например, Al, Si, Mn), достаточно хорошо снижают активность кислорода. Примеси, обладающие меньшим сродством к кислороду (например, Zn, Fe, Sn, Co, Pb), частично снижают его активность.

Медный расплав при малых концентрациях примесей принято считать разбавленным. В этом случае за стандартное состояние принимается 1 %-ный идеальный разбавленный раствор  $i$ -й примеси в меди. Активность кислорода в расплаве меди с  $n$  примесями описывается выражением

$$\lg(a_{[\text{O}]}) = \lg[\% \text{O}] + \sum_{j=1}^n e_{[\text{O}]}^j [\%j], \quad (9)$$

где  $e_{[\text{O}]}^j$  — параметр взаимодействия кислорода и  $j$ -й примеси первого порядка.

Цель настоящей работы — оценка термодинамической возможности окисления примесей ( $\text{Me}_i$ ) в расплаве меди, с учетом параметров взаимодействия расплава, и теоретическая оценка влияния примесей на активность кислорода в расплаве.

## Методика проведения расчетов

Для оценки термодинамической возможности окисления примесей ( $\text{Me}_i$ ) в расплаве меди, с

учетом параметров взаимодействия расплава, выполнили преобразования и расчеты конечной концентрации примесей в меди при температуре  $t = 1150$  °С, характерной для окислительной стадии рафинирования, в следующей последовательности:

В качестве исходных данных использовали реальный средневзвешенный состав черновой меди, мас. %:

Cu .....	98,86	S .....	0,16
Ag .....	0,076	Pb .....	0,0658
Sb .....	0,147	Zn .....	0,041
As .....	0,128	Sn .....	0,058
Ni .....	0,2	Fe .....	0,047
Bi .....	0,0012		

Из практики огневого рафинирования известно, что для реакций окисления примесей в расплаве поддерживается повышенная концентрация кислорода за счет непрерывной подачи дутья в расплав, которая постоянно меняется от 0,4 до 0,8 мас. %.

На начальном этапе окисления в расплав вводится достаточно большое количество кислорода, поэтому приняли усредненное значение концентрации кислорода в расплаве, равное 0,6 мас. %.

Процесс окисления примесей определяется их сродством к кислороду, поэтому состав шлаковой фазы меняется по ходу плавки пропорционально скорости окисления  $i$ -й примеси. Соответственно, для оценки термодинамической возможности окисления примесей выбрали средневзвешенный идеальный шлаковый состав, мас. %: ~70  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 29  $\text{SiO}_2$ , ~1  $\text{Me}_x\text{O}_y$ , при условии равенства активности оксида примеси в шлаке его мольной доле:

$$a_{\text{Me}_x\text{O}_y} = N_{\text{Me}_x\text{O}_y} \quad (10)$$

Константу равновесия и значение свободной энергии Гиббса для реакции окисления  $i$ -й примеси (5) рассчитали с помощью термодинамического пакета программы HSC-9.

Для нахождения конечной концентрации примеси по уравнению (8) вычислили мольную долю оксида  $i$ -й примеси из условия средневзвешенного идеального шлакового состава.

Учитывая, что на коэффициент активности  $i$ -й примеси влияют все компоненты расплава, то для расчета коэффициента активности примеси и кислорода в расплаве использовали следующие формулы [19–25]:

$$\ln \gamma_{[\text{Me}]} = \ln \gamma_{[\text{Me}]}^\infty + N_{[\text{Me}]} \varepsilon_{[\text{Me}]}^{\text{Me}} + \sum_{j=1}^n N_{[j]} \varepsilon_{[\text{Me}]}^j, \quad (11)$$

$$\ln \gamma_{[\text{O}]} = \ln \gamma_{[\text{O}]}^\infty + N_{[\text{O}]} \varepsilon_{[\text{O}]}^{\text{O}} + \sum_{j=1}^n N_{[\text{O}]} \varepsilon_{[\text{O}]}^j, \quad (12)$$

где  $\gamma_{[\text{Me}]}^\infty$ ,  $\gamma_{[\text{O}]}^\infty$  — коэффициенты активности примеси и кислорода в бесконечно разбавленном растворе жидкой меди;  $\varepsilon_{[\text{Me}]}^{\text{Me}}$ ,  $\varepsilon_{[\text{Me}]}^j$ ,  $\varepsilon_{[\text{O}]}^{\text{O}}$ ,  $\varepsilon_{[\text{O}]}^j$  — параметры взаимодействия одноименных и разноименных компонентов расплава.

Параметры взаимодействия  $i$ -й примеси и кислорода ( $\varepsilon_{[\text{Me}]}^{\text{O}}$  и  $\varepsilon_{[\text{O}]}^{\text{Me}}$ ) в интервале температур 1100–1200 °С для системы  $\text{Cu—Me}_i\text{—O}$  следующие [1]:

Ag .....	–0,2	Pb .....	–6,15
Sb .....	–1,3962	Zn .....	–2,52
As .....	3,3	Sn .....	–0,35
Ni .....	–5,9625	Fe .....	–239,92
Bi .....	–2,408	O .....	–7,7
S .....	–0,081		

При  $t = 1150$  °С предельная концентрация кислорода в жидкой меди составляет 3,01 ат. % (0,79 мас. %):

$$\lg [\% \text{O}]_{\max} = -\frac{9260}{t} + 7,15. \quad (13)$$

Для расчета конечной концентрации примеси выразили химический состав расплава черновой меди (см. выше) и идеального шлака в мольных долях. По формулам (11), (12) рассчитали коэффициенты активности компонентов. С учетом принятых допущений по уравнению (8) получили следующие рассчитанные конечные концентрации примесей (с переводом их в мас. %):

Sb .....	0,08	Pb .....	0,09
As .....	0,27	Zn .....	0,0009
Ni .....	0,11	Sn .....	0,0087
Bi .....	0,0043	Fe .....	0,0068

Сравнили результаты расчетов с практически данными анодной меди, имеющей следующий химический состав, мас. %:

Sb .....	0,14	Pb .....	0,13
As .....	0,11	Zn .....	0,003
Ni .....	0,17	Sn .....	0,0052
Bi .....	0,0011	Fe .....	0,0012

С целью теоретической оценки влияния примесей на активность кислорода в расплаве использовали данные по химическим составам черновой и анодной меди и допущения из методики расчета термодинамической возможности окисления примесей ( $Me_i$ ). Оценку влияния примесей выполнили в следующей последовательности.

Пересчитали мольные параметры взаимодействия (см. выше на стр. 33) в массовые по уравнению

$$e_i^j = \frac{1}{100} \frac{1}{\ln 10} \left( \frac{A_{rMe}}{A_{ri}} \varepsilon_i^j + \frac{A_{ri} - A_{rMe}}{A_{ri}} \right), \quad (14)$$

где  $A_{rMe}$  — атомная масса меди, г/моль;  $A_{ri}$  — атомная масса  $i$ -й примеси, г/моль;  $\varepsilon_i^j$  — мольные параметры взаимодействия.

Массовые параметры взаимодействия в системе Cu— $Me_i$ —O:

Ag .....	0,00125	S .....	−0,226
Sb .....	0,000083	Pb .....	−0,00544
As .....	0,0129	Zn .....	−0,01
Ni .....	−0,0257	Sn .....	−0,001162
Bi .....	0,000075	Fe .....	−0,58

Было принято усредненное значение концентрации кислорода в расплаве, равное 0,6 мас. %.

По выражению (9) рассчитали активность кислорода в расплаве меди. Для черновой меди активность составила  $a_{[O]} = 0,515$  %, а для анодной —  $a_{[O]} = 0,59$  %.

## Результаты исследований

Результаты расчетов, по порядку значений примесей, свидетельствуют о достаточной их сходимости с практикой огневого рафинирования меди. Остаточная концентрация примеси в меди снижается с увеличением ее сродства к кислороду, уменьшением активности оксида примеси в шлаке и повышением активности кислорода в меди. Расчеты остаточной концентрации примесей As, Sb, Pb, Ni показали их значения, отличные относительно значений, полученных по практическим данным. Данное обстоятельство объясняется следующим. Во-первых, окисление меди в процессе рафинирования не доводят до пределов ее насыщения, поэтому активность оксида меди в шлаке не равна 1. Во-вторых, активность примесей в шлаке намного ниже активности чистой  $i$ -й примеси в расплаве. В-третьих,

растворы примесей в металле не являются идеальными. В целом расчеты свидетельствуют, что предельное содержание примесей в расплаве меди зависит от температуры процесса рафинирования, степени насыщения расплава кислородом и состава шлаковой фазы.

Расчет активности кислорода в меди для двух различных по химическому составу расплавов показал существенное различие в степени влияния концентраций примесей. Совокупно примеси понизили активность кислорода в расплаве черновой меди на 14,2 %. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что при таких концентрациях примесей в черновой меди они не оказывают значительного влияния на физико-химические свойства расплава, однако достаточно существенно уменьшают величину активности растворенного кислорода. В анодной меди снижение активности наблюдалось на величину 1,6 %.

Анализ химических составов черновой и анодной меди, приведенных выше, показывает, что примеси, обладающие большим сродством к кислороду, оказывают большее влияние на активность кислорода. Теоретические расчеты влияния примесей на концентрацию кислорода в расплаве меди целесообразно учитывать на этапе окисления примесей, особенно на начальной его стадии, с целью оптимизации расхода дутья.

## Заключение

С учетом коэффициентов активности примесей и выбранного средневзвешенного идеального шлакового состава оценены термодинамические возможности окисления примесей ( $Me_i$ ) в расплаве меди путем расчета значений конечных концентраций примесей при температуре 1150 °С, характерной для окислительной стадии рафинирования. Показано, что возможность огневого рафинирования меди путем продувки расплава воздухом под средневзвешенным идеальным шлаком имеет термодинамические ограничения, при этом конечная концентрация примеси зависит от активности кислорода в расплаве и от активности оксида примеси в шлаке. С уменьшением активности оксида примеси в шлаке улучшается рафинирование за счет сдвига равновесия реакции окисления примеси в сторону продуктов взаимодействия.

Теоретически обосновано влияние примесей на активность кислорода в меди для двух различных по химическому составу расплавов.



## Список литературы/References

1. Жуков В.П., Скопов Г.В., Холод С.И., Булатов К.В. Пирометаллургия меди. М.: Ай Пи Ар Медиа, 2023. Кн. 2. 324 с.
2. Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractive metallurgy of copper. 4<sup>th</sup> ed. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2002. 432 p.
3. Кожанов В.А., Савенков Ю.Д., Шпаковский В.А., Шутов И.В. Термодинамические предпосылки прецизионного огневого рафинирования меди из лома и отходов. В сб.: *Научные труды Донецкого национального технического университета*. Донецк: ДНТУ, 2012. С. 494–499.  
<https://uas.su/conferences/2010/50let/55/00055.php>, 30.04.2025
4. Biswas A.K., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. Oxford: Pergamon Press., 1996.
5. Gerlach J., Herfort P. The rate of oxygen uptake by molten copper. *Metall.* 1968;22(11):1068–1090.
6. Gerlach J., Schneider N., Wuth W. Oxygen absorption during blowing of molten Cu. *Metall.* 1972;25(11):1246–1251.
7. Frohne O., Rottmann G., Wuth W. Processing speeds in the pyrometallurgical refining of Cu by the top-blowing process. *Metall.* 1973;27(11):1112–1117.
8. Zhukov V.P., Mastugin S.A., Khydyakov I.F. Absorption of oxygen by molten copper during top blowing with steam – air mixtures. *Soviet Journal of Non-Ferrous Metals*. 1986;14(5):371–375
9. Аглицкий В.А. Рафинирование меди. М.: Металлургия, 1971. 184 с.
10. Сафаров Д.Д. Кинетика окисления сплавов на основе меди газовой фазой переменного состава: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: ИМЕТ УрО РАН, 1983.
11. Белоусов А.А., Пастухов Е.А., Алешина С.Н. Влияние температуры, парциального давления кислорода на кинетику окисления жидкой меди. *Расплавы*. 2003;(2):3–6.  
Belousov A.A., Pastukhov E.A., Aleshina S.N. Effect of temperature, partial pressure of oxygen on the kinetics of oxidation of liquid copper. *Melts*. 2003;(2):3–6. (In Russ.).
12. Martin T., Utigard T. The kinetics and mechanism of molten copper oxidation by top blowing of oxygen. *Journal of Metals*. 2005;(2):58–62.
13. Белоусов В.В., Климашин А.А. Высокотемпературное окисление меди. *Успехи химии*. 2013;(3):3–6.  
Belousov V.V., Klimashin A.A. High-temperature oxidation of copper. *Uspekhi Khimii*. 2013;(3):3–6. (In Russ.).
14. Barton R.G., Brimacombe J.K. Influence of surface tension-driven flow of the kinetics of oxygen absorption in molten copper. *Metallurgical Transactions B*. 1977;8: 417–427.
15. Лямкин С.А., Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Кинетика окисления расплавленной меди кислородом газовой фазы. *Расплавы*. 2013;(2):83–89.  
Lyamkin S.A., Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Kinetics of oxidation of molten copper by gas phase oxygen. *Melts*. 2013;(2):83–89. (In Russ.).
16. Аветисян А.А., Чатилян А.А., Харатян С.Л. Кинетические особенности начальных стадий высокотемпературного окисления меди. *Химический журнал Армении*. 2013;66(3):407–415.  
Avetisyan A.A., Chatilyan A.A., Kharatyan S.L. Kinetic features of the initial stages of high-temperature oxidation of copper. *Chemical Journal of Armenia*. 2013;66(3):407–415. (In Russ.).
17. Kumar H., Kumagai S., Kameda T., Saito Y., Takahashi K., Hayashi H., Yoshioka T. Highly efficient recovery of high-purity Cu, PVC, and phthalate plasticizer from waste wire harnesses through PVC swelling and rod milling. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2020;5(9):1805–1813.  
<https://doi.org/10.1039/D0RE00303D>
18. Lee B.J. Revision of thermodynamic description of Fe–Cr and Fe–Ni liquid phases. *Calphad*. 1993;17(3):251–268. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90004-u](https://doi.org/10.1016/0364-5916(93)90004-u)
19. Kubaschewski O., Geider K.H., Hack K. The thermochemical properties of iron-nickel alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1977;68(5):337–341.
20. Conard B.R., McAneney T.B., Sridhar R. Thermodynamics of iron-nickel alloys by mass-spectrometry. *Metallurgical and Materials Transactions*. 1978;9:463–468.
21. Fernandez Guillermet A. Assessment of the thermodynamic properties of the Ni–Co system. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1987;78(9):639–640.
22. Jakob K.T., Fitzner K. This estimation of the thermodynamic properties of ternary alloys from binary data using the shortest distance composition path. *Thermochim. Acta*. 1977;18(2):197–206.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)80019-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)80019-1)
23. Fujita Y., Pagador R.U., Hino M., Azakami T. Thermodynamic investigation on molten Cu–Ni–Fe alloys by the double Knudsen cell-mass spectrometer system. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. 1997;61(7):619–624.  
[https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.61.7\\_619](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.61.7_619)
24. Tomiska J.Z. Ternary thermodynamics by computer-aided Knudsen cell mass spectrometry: Fe–solid Fe–Ni–Co alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2004;95(3):136–141.  
<https://doi.org/10.3139/146.017926>

25. Цымбулов Л.Б., Колосова Е.Ю., Цемехман Л.Ш. Определение активностей компонентов в металлических расплавах, содержащих Cu, Ni, Co, Fe, с применением расчетных методов. *Цветные металлы*. 2011;(3):28–36.

Tsybulov L.B., Kolosova E.Yu., Tsemekhman L.Sh. Determination of the activities of components in metal melts containing Cu, Ni, Co, Fe, using calculation methods. *Non-Ferrous Metals*. 2011;(3):28–36. (In Russ.).

## Информация об авторах

**Сергей Иванович Холод** — вед. инженер кафедры литейного производства и упрочняющих технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ); зам. заведующего кафедрой металлургии Технического университета Уральской горно-металлургической компании. E-mail: hsi503@yandex.ru

**Владимир Петрович Жуков** — д.т.н., профессор, вед. науч. сотрудник, АО «Уралмеханобр» E-mail: zhukov\_vp@umbr.ru

**Сергей Владимирович Мамяченков** — д.т.н., профессор, зав. кафедрой металлургии цветных металлов УрФУ. <https://orcid.org/0000-0002-4458-3792> E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru

**Владимир Васильевич Рогачев** — к.т.н., доцент кафедры металлургии железа и сплавов УрФУ. E-mail: v.v.rogachev@urfu.ru

## Information about the authors

**Sergey I. Kholod** — Leading Engineer, Department of foundry and hardening technologies, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU); Deputy Head of the Department of metallurgy, Technical University of the Ural Mining and Metallurgical Company. E-mail: hsi503@yandex.ru

**Vladimir P. Zhukov** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Researcher, JSC “Uralmekhanobr”. E-mail: zhukov\_vp@umbr.ru

**Sergey V. Mamyachenkov** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of non-ferrous metallurgy, UrFU. <https://orcid.org/0000-0002-4458-3792> E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru

**Vladimir V. Rogachev** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of metallurgy of iron and alloys, UrFU. E-mail: v.v.rogachev@urfu.ru

## Вклад авторов

**В.П. Жуков** — определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

**С.И. Холод** — проведение расчетов, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**С.В. Мамяченков** — написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**В.В. Рогачев** — проведение расчетов, участие в обсуждении результатов.

## Contribution of the authors

**V.P. Zhukov** — defining the study aim, participating in the discussion of the results.

**S.I. Kholod** — performing calculations, writing the manuscript, participating in the discussion of the results.

**S.V. Mamyachenkov** — writing the manuscript, participating in the discussion of the results.

**V.V. Rogachev** — performing calculations, participating in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 05.05.2025, доработана 15.05.2025, подписана в печать 19.05.2025

The article was submitted 05.05.2025, revised 15.05.2025, accepted for publication 19.05.2025



УДК 621.771.8

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-37-49>

Научная статья

Research article



## Конечно-элементное моделирование и анализ технологической возможности применения новой схемы плакирования слитков из алюминий-литиевого сплава 1441

А.М. Песин<sup>1</sup>, А.В. Разинкин<sup>2</sup>, В.А. Замараев<sup>2</sup>, Д.О. Пустовойтов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова  
Россия, 455000, Челябинская обл., г. Магнитогорск, пр-т Ленина, 38

<sup>2</sup> ПАО «Каменск-Уральский металлургический завод»  
Россия, 623405, Свердловская обл., г. Каменск-Уральский, ул. Заводская, 5

✉ Денис Олегович Пустовойтов (pustovoirov\_den@mail.ru)

**Аннотация:** С использованием программы «QForm» проведен конечно-элементный анализ технологической возможности применения новой схемы плакирования слитков толщиной 360 мм из алюминий-литиевого сплава 1441 в условиях ПАО «КУМЗ». Взамен традиционной схемы плакирования, предусматривающей приварку планшето́в к слитку за 4 прохода с абсолютными обжатиями по 6 мм, предложено укладывать планшеты в специальные углубления, предварительно выполненные фрезерованием на верхней и нижней поверхностях слитка, а приварку осуществлять за 1 проход с абсолютным обжатием 24 мм. Показано, что новая схема плакирования позволяет предотвратить выдавливание планшето́в с поверхности слитка при высоких абсолютных обжатиях. Это дает возможность использовать более тонкие планшеты (толщиной 10 мм) взамен традиционных (15 мм). Установлено, что по новой схеме плакирования существенно сокращается общее количество проходов и междеформационных пауз при черновой прокатке и за счет этого улучшается тепловое состояние раската перед чистовой прокаткой. При сокращении 3 проходов и 3 междеформационных пауз среднее повышение температуры составляет  $\approx 23$  °С. Исследовано деформированное состояние основного металла (сплав 1441) и плакирующего слоя (сплав АЦпл). Показано, что средняя накопленная деформация в слитке (математическое ожидание) после прокатки по новой схеме в 2 раза выше в сравнении с традиционной схемой. При этом характер деформации плакирующего слоя при прокатке по новой схеме более равномерный. Результаты могут быть использованы для совершенствования и оптимизации технологических режимов горячей прокатки плакированных листов и полос из алюминий-литиевого сплава 1441 в условиях ПАО «КУМЗ».

**Ключевые слова:** алюминий-литиевый сплав 1441, горячая прокатка, плакирование, режимы деформации, моделирование методом конечных элементов, напряженно-деформированное состояние, температура.

**Благодарности:** Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (соглашение № 23-79-30015) и в рамках договора о софинансировании № КК0987F-2023.

**Для цитирования:** Песин А.М., Разинкин А.В., Замараев В.А., Пустовойтов Д.О. Конечно-элементное моделирование и анализ технологической возможности применения новой схемы плакирования слитков из алюминий-литиевого сплава 1441. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(4):37–49. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-37-49>

# Finite element modeling and analysis of the technological feasibility of a new cladding scheme for aluminum-lithium alloy 1441 ingots

A.M. Pesin<sup>1</sup>, A.V. Razinkin<sup>2</sup>, V.A. Zamaraev<sup>2</sup>, D.O. Pustovoitov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nosov Magnitogorsk State Technical University

38 Lenin Ave., Magnitogorsk, Chelyabinsk Region 455000, Russia

<sup>2</sup> PJSC “Kamensk-Uralsky Metallurgical Plant”

5 Zavodskaya Str., Kamensk-Uralsky, Sverdlovsk Region 623405, Russia

✉ Denis O. Pustovoitov (pustovoitov\_den@mail.ru)

**Abstract:** Using the QForm software package, a finite-element analysis was conducted to assess the technological feasibility of implementing a new cladding scheme for 360-mm-thick aluminum–lithium alloy 1441 ingots under the production conditions of PJSC “KUMP”. Instead of the traditional cladding scheme, in which the cladding plates are roll-bonded to the ingot over four passes with an absolute reduction of 6 mm per pass, the cladding plates are seated in pre-machined recesses milled into the top and bottom surfaces of the ingot and roll-bonded in a single pass with an absolute reduction of 24 mm. The analysis showed that the new cladding scheme prevents extrusion of the cladding plates from the ingot surface at high reductions, enabling the use of thinner plates (10 mm instead of the conventional 15 mm). The new approach also significantly reduces the total number of passes and inter-deformation pauses during rough rolling, thereby improving the thermal condition of the workpiece before finish rolling. A reduction of three passes and three pauses (10 s each) leads to an average temperature increase of approximately 23 °C. The deformation behavior of the base metal (alloy 1441) and the cladding layer (ACpl alloy) was analyzed. The mean accumulated strain in the ingot after rolling according to the new scheme was found to be twice as high as under the traditional scheme, while the deformation distribution within the cladding layer was more uniform. The obtained results can be used to enhance and optimize hot-rolling parameters for clad sheets and strips of aluminum–lithium alloy 1441 at PJSC “KUMP”.

**Keywords:** aluminum-lithium alloy 1441, hot rolling, cladding, deformation state, finite-element modeling, stress-strain state, temperature.

**Acknowledgements:** The research was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 23-79-30015) and co-funded under Agreement No. KK0987F-2023.

**For citation:** Pesin A.M., Razinkin A.V., Zamaraev V.A., Pustovoitov D.O. Finite element modeling and analysis of the technological feasibility of a new cladding scheme for aluminum-lithium alloy 1441 ingots. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(4):37–49.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-37-49>

## Введение

Алюминий-литиевые сплавы, в сравнении с традиционными сплавами типа Д16, обладают уникальными свойствами — пониженной плотностью, повышенной жесткостью, высокими прочностными характеристиками и сопротивлением усталостным нагрузкам, а также хорошей коррозионной стойкостью и удовлетворительной свариваемостью [1–7]. Полный технологический цикл изготовления листов и полос из алюминий-литиевых сплавов освоен на Каменск-Уральском металлургическом заводе (ПАО «КУМЗ»), являющемся единственным производителем и поставщиком таких сплавов в России. Алюминий-литиевый сплав 1441 системы Al–Cu–Mg–Li относится к сплавам второго поколения, его производство ведется в ПАО «КУМЗ» с 1990 г. [8] Этот конструкционный

сплав находит широкое применение в авиастроении и космической технике [9–13].

Плакирование — это самостоятельная технологическая операция горячей прокатки, в ходе которой обеспечивается покрытие слитков из алюминиевых сплавов тонким слоем чистого алюминия ( $\geq 99,3\%$ ) или сплава АЦпл с целью обеспечения дополнительной коррозионной защиты [14; 15] производимых листов и полос. Плакирование при производстве алюминий-литиевых сплавов обеспечивает также значительное повышение выхода годного, поскольку способствует улучшению качества кромки и поверхности листов и полос [16].

Различают три вида плакировок [17]:

— технологическая плакировка Б, предназначенная для создания более благоприятных усло-

вий деформирования при прокатке листов из малопластичных сплавов (толщина лакирующего слоя — не более 1,5 % от толщины листа);

— нормальная лакировка А для коррозионной защиты листов (толщина лакирующего слоя — не менее 2 % для листов толщиной более 1,9 мм, и не менее 4 % — для листов толщиной менее 1,9 мм);

— утолщенная лакировка У для улучшенной коррозионной защиты (толщина лакирующего слоя — не менее 4 % для листов толщиной более 1,9 мм, и не менее 8 % — для листов толщиной менее 1,9 мм).

Для производства лакированных листов и полос из алюминий-литиевого сплава 1441 используют плоские слитки сечениями 225×950 мм, 275×1100 мм, 300×1100 мм, 390×1360 мм [8]. Перед прокаткой проводится специальный комплекс мероприятий по подготовке как слитка (заготовка основного металла), так и планшета (заготовка лакирующего металла). С целью удаления дефектов литья и обеспечения качественной двусторонней (сверху и снизу) приварки планшетов слитки фрезеруют по широким граням на величину от 5 до 15 мм с каждой стороны [17]. Перед укладкой соприкасающиеся поверхности планшетов и слитка обезжиривают. Толщина планшета ( $h_{пл}$ ) рассчитывается, исходя из толщины слитка ( $H_{сл}$ ) и требуемой толщины лакирующего слоя [17]:

$$h_{пл} = H_{сл} \delta / 100a + 2\delta, \quad (1)$$

где  $a = 0,8$  — коэффициент, учитывающий разницу в деформации слитка и планшета в первых проходах;  $\delta$  — верхний предел толщины лакирующего слоя по нормативной документации.

Перед горячей прокаткой слитки из алюминий-литиевого сплава 1441 с уложенными планшетами нагревают до температуры не выше 460 °С. Приварка планшетов осуществляется при горячей прокатке в первых 4 проходах с абсолютным обжатием за проход не более 6 мм в цилиндрических валках без подачи смазывающе-охлаждающей жидкости (СОЖ). Подача СОЖ в первых 4 проходах не используется для исключения попадания СОЖ под планшеты и образования дефекта типа «подпланшетный пузырь». В качестве СОЖ применяют водно-масляный раствор с содержанием прокатного масла от 1 до 2,5 %. При дальнейших черновых и чистовых проходах горячая прокатка ведется с подачей СОЖ.

Согласно работе [4], рекомендованный температурный интервал горячей прокатки алюми-

ний-литиевого сплава 1441 составляет  $t = 460 \div \pm 390$  °С. Однако в условиях действующего производства фактические температурные интервалы горячей прокатки составляют: 460—340 °С — при черновой прокатке, 340—300 °С и даже ниже — при чистовой прокатке. Снижение фактических температур горячей прокатки обусловлено теплопотерями в ходе большого количества черновых проходов (до 19) и, соответственно, междеформационных пауз, во время которых происходит охлаждение раската на воздухе. Возможности интенсификации режима обжатий на черновой стадии ограничены операцией приварки планшетов, где абсолютные обжатия за проход не должны превышать 6 мм (это соответствует относительному обжатию  $\approx 1,5$  %), иначе происходит «выдавливание» материала планшета с поверхности слитка.

В технической литературе имеется значительное количество работ [18—27], посвященных изучению и совершенствованию процесса лакирования листов из алюминиевых сплавов при горячей прокатке. Однако вопрос повышения эффективности приварки планшетов к слиткам остается актуальным.

Цель настоящей работы — конечно-элементное моделирование и анализ технологической возможности применения новой схемы лакирования слитков из алюминий-литиевого сплава 1441 для сокращения количества проходов и междеформационных пауз при черновой прокатке.

## Методы и материалы исследования

Моделирование и анализ процесса совместной горячей прокатки слитка (заготовка основного металла) с двумя уложенными сверху и снизу планшетами (заготовки лакирующего металла) проводили методом конечных элементов в программном комплексе «QForm 11.0.1» в двумерной постановке задачи (плоская деформация) (лицензия № R0-U2497-170719U197, лицензиат — МГТУ им. Г.И. Носова). В качестве материала слитка использовался алюминий-литиевый сплав 1441 (Al—1,7Cu—0,8Mg—1,8Li). Исходное состояние слитка — после одноступенчатого гомогенизационного отжига ( $t = 450$  °С, 8 ч).

Экспериментальные данные о сопротивлении деформации сплава 1441 были получены методом кручения на симуляторе термомеханических процессов «Gleeble 3800» с применением модуля «Torsion». Использовались цилиндрические образцы общей длиной 165 мм и диаметром 14 мм.

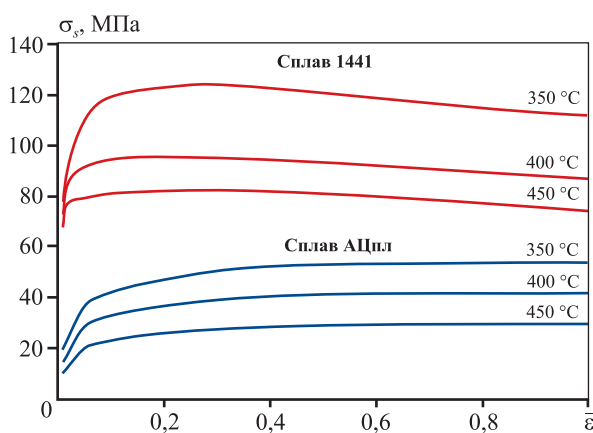
Длина рабочей зоны  $L = 20$  мм, радиус  $R = 5$  мм. Один конец образца неподвижно фиксировался в захватах, ко второму (подвижному) концу прикладывался скручивающий момент. Испытания проводились при температурах 450, 400, 350, 300, 250 °С со скоростями деформации 0,01; 1; 10; 50 с<sup>-1</sup>. Кривые сопротивления деформации сплава 1441, описываемые уравнением

$$\sigma_s = f(\bar{\epsilon}, \dot{\epsilon}, t), \quad (2)$$

где  $\bar{\epsilon}$  — эквивалентная деформация;  $\dot{\epsilon}$  — скорость деформации, с<sup>-1</sup>;  $t$  — температура, °С, были аппроксимированы в виде табличной функции.

В качестве материала плакирующего слоя использовался алюминиевый сплав марки АЦпл (97,8 %) с химическим составом в соответствии с ГОСТ 4784-2019. На рис. 1 в качестве примера показаны кривые сопротивления деформации алюминий-литиевого сплава 1441 и алюминиевого сплава АЦпл при скорости деформации 10 с<sup>-1</sup> и различных температурах.

Моделирование выполняли для условий черновой клетки «Кварто 4600» стана горячей прокатки ПАО «КУМЗ». Согласно традиционной технологии, приварка планшето́в осуществляется в первых 4 проходах по поперечной схеме прокатки, когда после кантовки длина слитка становится шириной. Поэтому для 2D конечно-элементной модели были приняты следующие начальные размеры слитка после фрезеровки: 360×1360 мм



**Рис. 1.** Кривые сопротивления деформации алюминий-литиевого сплава 1441 и алюминиевого сплава АЦпл при скорости деформации 10 с<sup>-1</sup> и различных температурах

**Fig. 1.** Flow-stress curves of aluminum–lithium alloy 1441 and ACpl alloy at a strain rate of 10 s<sup>-1</sup> and different temperatures

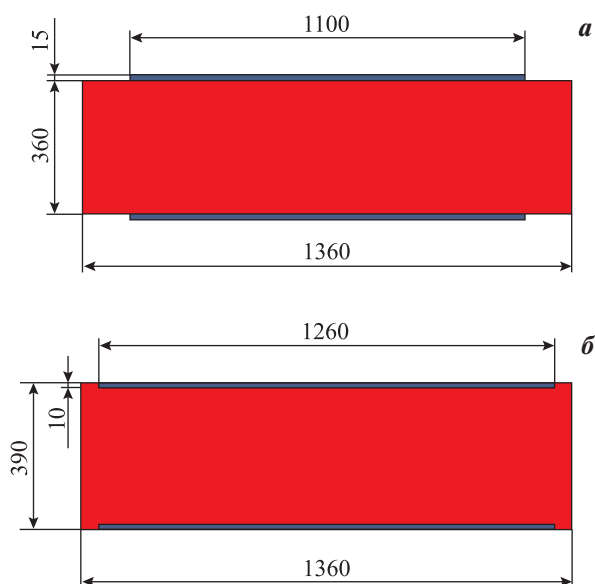
(толщина×длина). Слиток имел прямоугольную форму (без сколов и скруглений). Исходные размеры планшето́в: 15×1100 мм (толщина×длина). Общие размеры слитка с уложенными сверху и снизу планшетами: 390×1360 мм (толщина×длина). Горячая прокатка осуществлялась в рабочих валках диаметром 1150 мм. Температура нагрева слитка с планшетами в печи составляла 450 °С. Время транспортирования от нагревательной печи до рабочей клетки по эмпирическим данным принимали равным 8 мин. Скорость прокатки в каждом черновом проходе принимали равной 1 м/с, а время пауз между проходами — 10 с.

Для описания условий трения на контакте с рабочими валками использовали закон Леванова:

$$\tau = mk(1 - e^{-1,25\sigma_n/\sigma_s}), \quad (3)$$

где  $\tau$  — напряжение трения;  $m$  — показатель трения;  $\sigma_n$  — контактное нормальное напряжение, МПа;  $\sigma_s$  — сопротивление деформации, МПа;  $k$  — максимальное касательное напряжение при сдвиге, МПа (величина  $k$  пропорциональна сопротивлению деформации ( $\sigma_s$ ) материала согласно соотношению  $k = \sigma_s/\sqrt{3}$ ).

Приварка планшето́в осуществляется без использования СОЖ. Поэтому показатель трения на контакте с рабочими валками принимался  $m = 0,95$ .



**Рис. 2.** Традиционная (а) и новая (б) схемы укладки планшето́в на слиток

**Fig. 2.** Traditional (a) and new (b) schemes cladding plate placement schemes on the ingot



Для описания условий контактного трения между слитком (алюминий-литиевый сплав 1441) и планшетами (алюминиевый сплав АЦпл) на этапе приварки также использовали закон Леванова (3), но с показателем трения  $m = 1$ .

По результатам конечно-элементного моделирования сравнивали две схемы плакирования: 1) традиционную (рис. 2, а), при которой верхний и нижний планшеты укладываются, соответственно, на верхнюю и нижнюю плоские поверхности слитка, а приварка осуществляется за 4 прохода с абсолютными обжатиями по 6 мм; 2) новую (рис. 2, б), когда верхний и нижний планшеты укладываются в специальные углубления, предварительно выполненные фрезерованием на верхней и нижней поверхностях слитка, а приварка

осуществляется за 1 проход с абсолютным обжатием 24 мм.

## Результаты и их обсуждение

За время транспортирования (8 мин) слитка с планшетами от нагревательной печи, где температура нагрева составляла 450 °С, до рабочей клетки происходило охлаждение на воздухе. Рассчитанное температурное поле слитка с планшетами перед началом прокатки показано на рис. 3.

Ввиду большого различия в геометрических размерах слитка и планшетов особое внимание уделялось качеству разбиения моделируемых объектов на конечные элементы. На рис. 4 показан об-

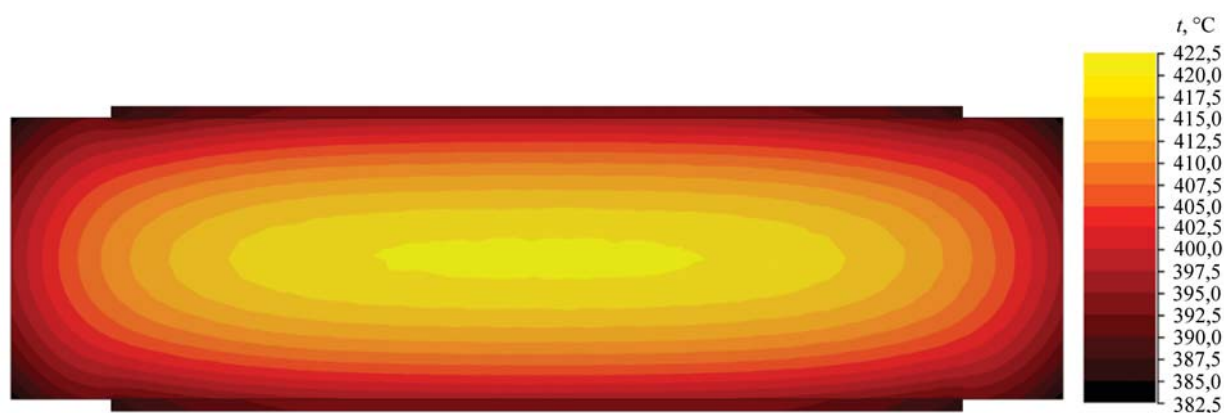


Рис. 3. Температурное поле слитка с планшетами перед началом прокатки

Fig. 3. Temperature field of the ingot with cladding plates before rolling

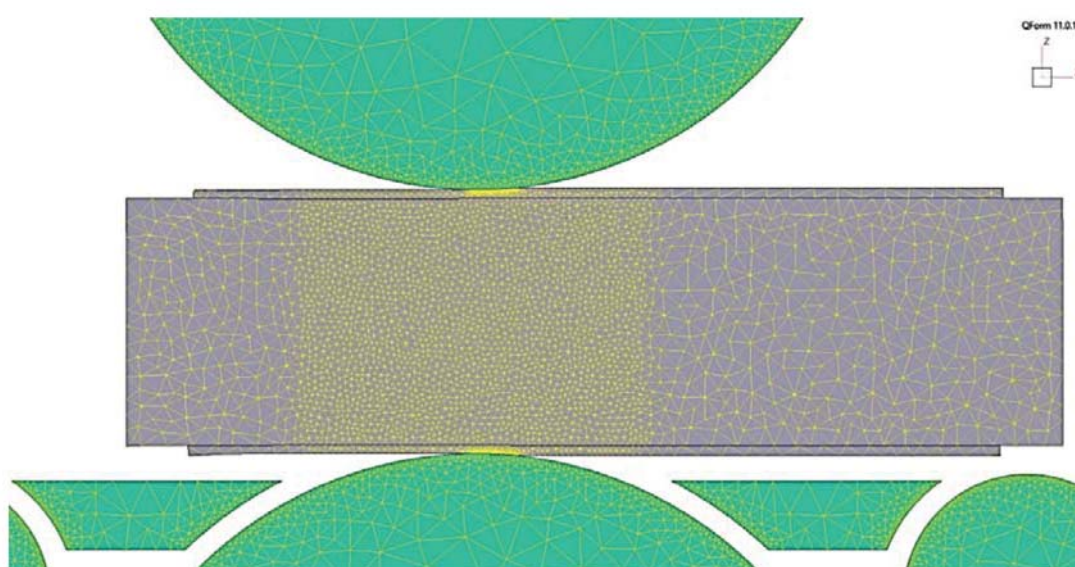


Рис. 4. Общий вид сетки конечных элементов

Fig. 4. General view of the finite-element mesh



ший вид сетки конечных элементов. Принимались следующие максимальные размеры элементов для слитка и планшеты: глобальные — не более 30 мм; локальные — не более 10 мм; в контактной зоне (рис. 5) — не более 1 мм. Для инструментов на дуге 90° задавалось минимальное количество элементов — 180.

Температурное поле после приварки планшетов к слитку по различным схемам представлено

на рис. 6. Средняя температура слитка (математическое ожидание) после прокатки за 4 прохода с абсолютными обжатиями по 6 мм составила 399 °С (рис. 7, а). Средняя температура слитка (математическое ожидание) после прокатки за 1 проход с абсолютным обжатием 24 мм составила 422 °С (рис. 7, б).

Таким образом, при сокращении 3 проходов и, соответственно, 3 междеформационных пауз по

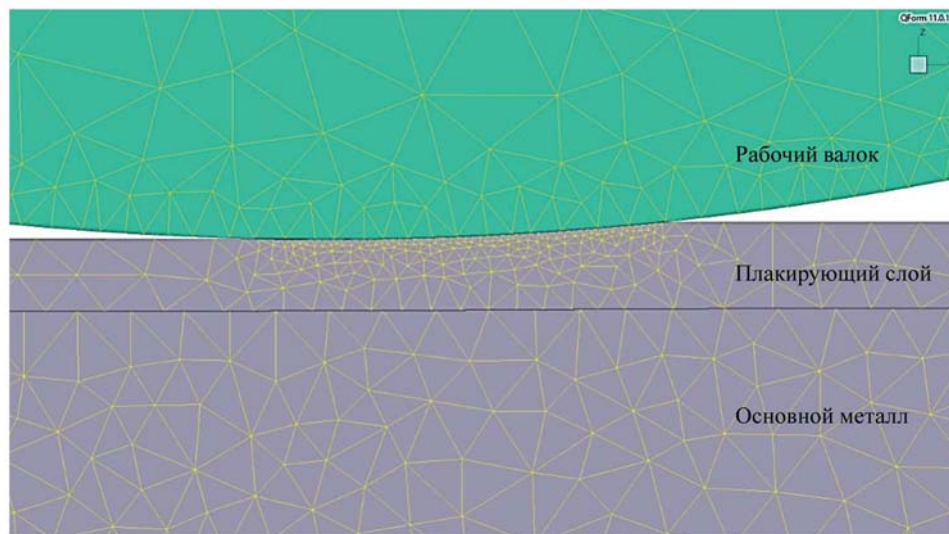


Рис. 5. Сетка конечных элементов в зоне контакта

Fig. 5. Finite-element mesh in the contact zone

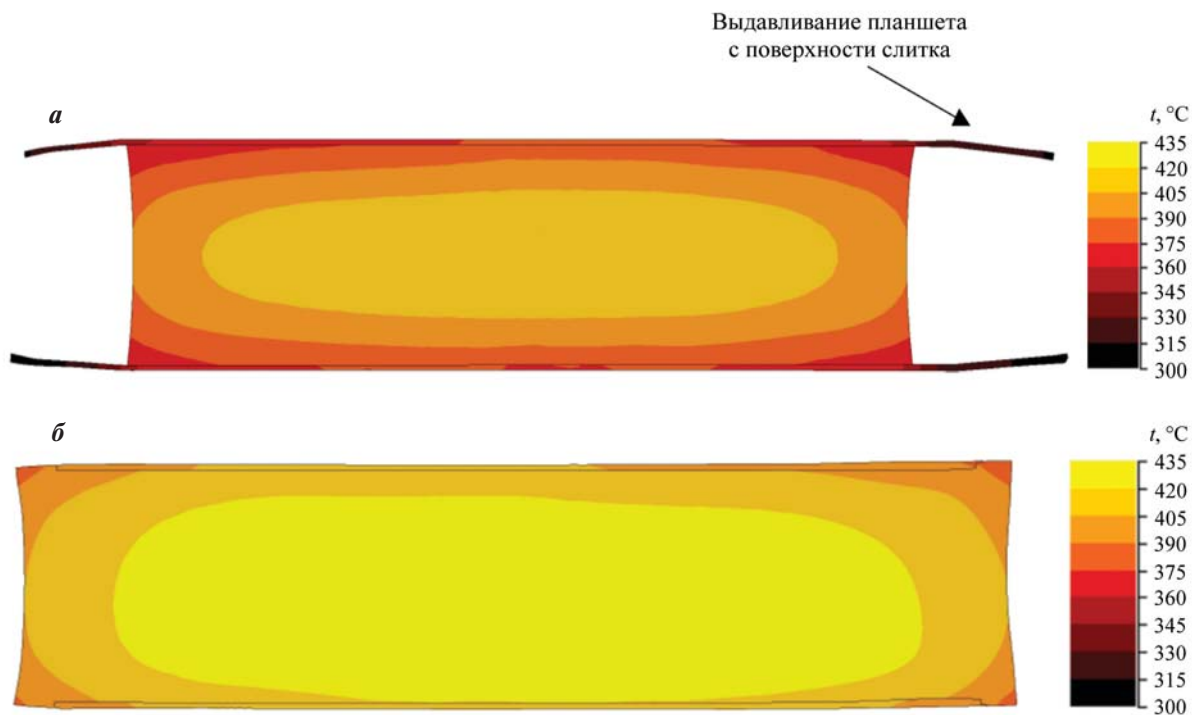
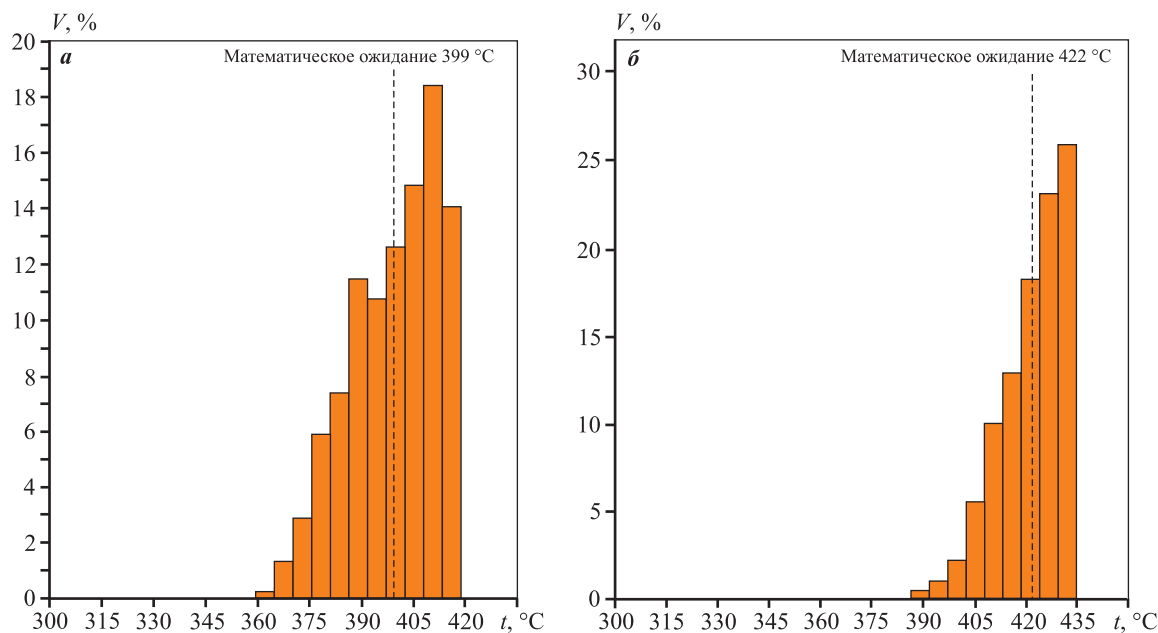


Рис. 6. Температурное поле после приварки планшетов к слитку по традиционной (а) и новой (б) схемам

Fig. 6. temperature field after roll-bonding of cladding plates to the ingot for the traditional (a) and the new (b) schemes



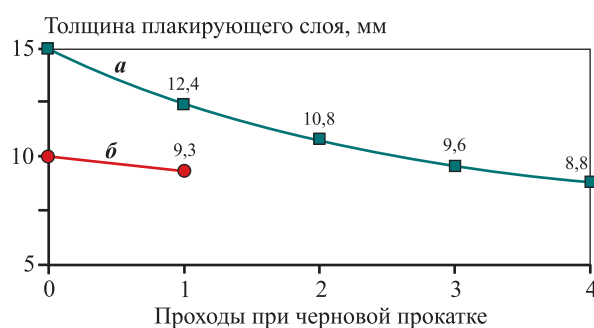
**Рис. 7.** Гистограммы распределения температуры по объему ( $V$ ) слитка после приварки планшето́в по традиционной (*а*) и новой (*б*) схемам

**Fig. 7.** Temperature distribution histograms over the ingot volume ( $V$ ) after roll-bonding according to the traditional (*a*) and the new (*b*) schemes

10 с среднее повышение температуры чернового раската составляет  $\approx 23$  °C.

Несмотря на то, что по традиционной схеме абсолютные обжатия за проход очень низкие и составляют всего 6 мм, тем не менее в ходе приварки планшето́в происходит их выдавливание с поверхности слитка (рис. 6, *а*). Это объясняется тем, что при прокатке деформация практически не проникает во внутренние слои более прочного слитка (сплав 1441), а локализуется в мягком плакирующем слое (алюминиевый сплав АЦпл).

Характер изменения толщины плакирующего слоя по проходам при прокатке по традиционной и новой схемам существенно различается (рис. 8). После прокатки за 4 прохода с абсолютными обжатиями по 6 мм толщина плакирующего слоя снижается с начальных 15 мм до 8,8 мм. После прокатки по новой схеме за 1 проход с абсолютным обжатием 24 мм толщина плакирующего слоя снижается с начальных 10 мм до 9,3 мм. Таким образом, результаты моделирования подтверждают, что новая схема плакирования позволяет предотвратить выдавливание планшето́в с поверхности слитка, в том числе при высоких абсолютных обжатиях. И благодаря этому возможно использование более тонких (уменьшенных на 1/3) планшето́в — толщиной 10 мм взамен традиционных 15 мм.



**Рис. 8.** Изменение толщины плакирующего слоя по проходам после прокатки по традиционной (*а*) и новой (*б*) схемам

**Fig. 8.** Variation in cladding-layer thickness after rolling according to the traditional (*a*) and the new (*b*) schemes

Общая начальная толщина слитка с планшетами (390 мм) и суммарное абсолютное уменьшение толщины (24 мм) в традиционной и новой схемах было одинаковым. Однако деформированное состояние основного металла (сплав 1441) и плакирующего слоя (чистый алюминий) в этих схемах прокатки существенно различается (рис. 9).

Для описания деформированного состояния металла использовали безразмерную интегральную характеристику  $\bar{\epsilon}$ , называемую накопленной пластической деформацией. В программе «QForm»

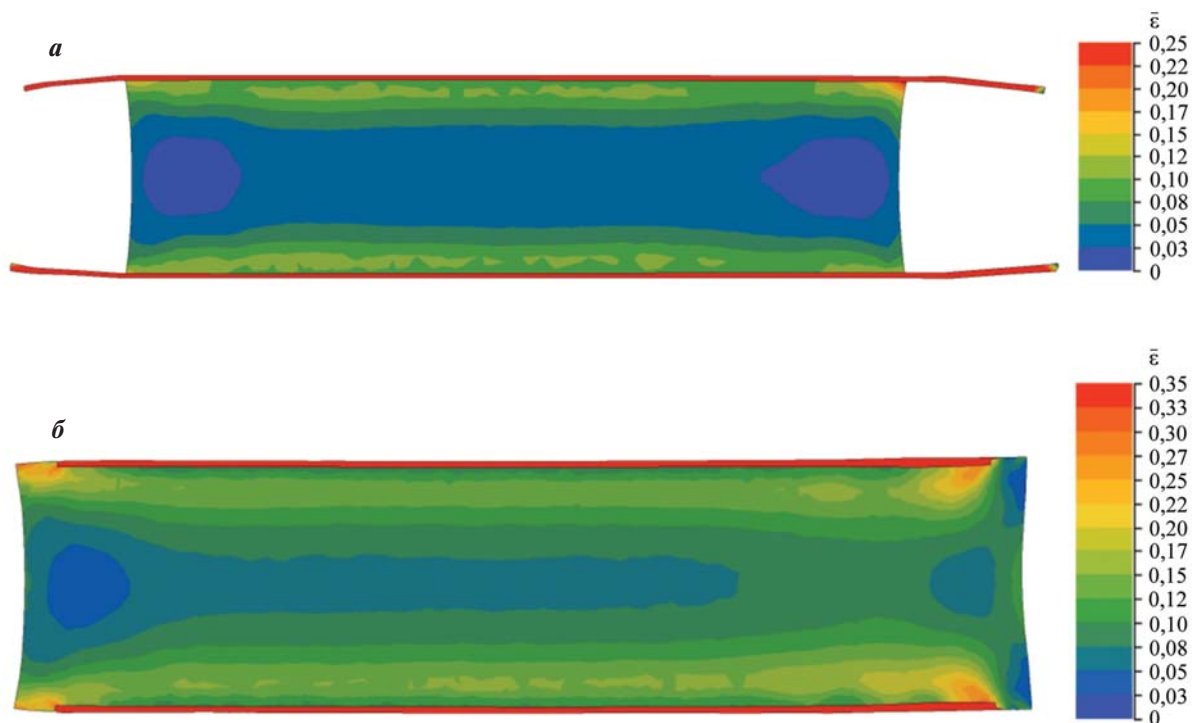


Рис. 9. Поле деформаций после прокатки по традиционной (а) и новой (б) схемам

Fig. 9. Strain field after rolling according to the traditional (a) and the new (b) schemes

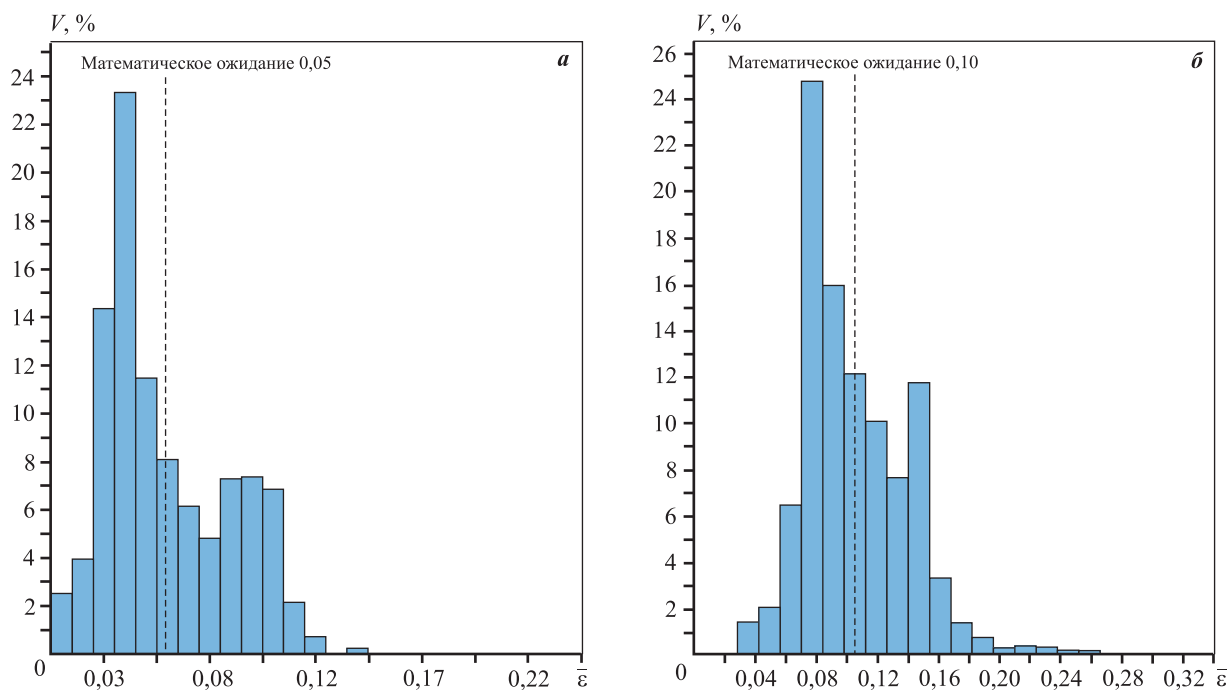


Рис. 10. Гистограммы распределения накопленной деформации ( $\bar{\epsilon}$ ) по объему ( $V$ ) слитка (основного металла) после прокатки по традиционной (а) и новой (б) схемам

Fig. 10. Distribution histograms of accumulated strain ( $\bar{\epsilon}$ ) over the ingot volume ( $V$ ) (base metal) after rolling according to the traditional (a) and the new (b) schemes

для определения  $\bar{\epsilon}$  применялось численное интегрирование интенсивности скоростей деформации для каждого узла [28]:

$$\bar{\epsilon} = \sum_n \dot{\epsilon}^n \Delta b_n, \quad (4)$$

где  $\dot{\epsilon}^n$  — интенсивность скорости деформации в узле,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\Delta b_n$  — шаг расчета по времени,  $\text{с}$ ;  $n$  — номер шага расчета по времени.

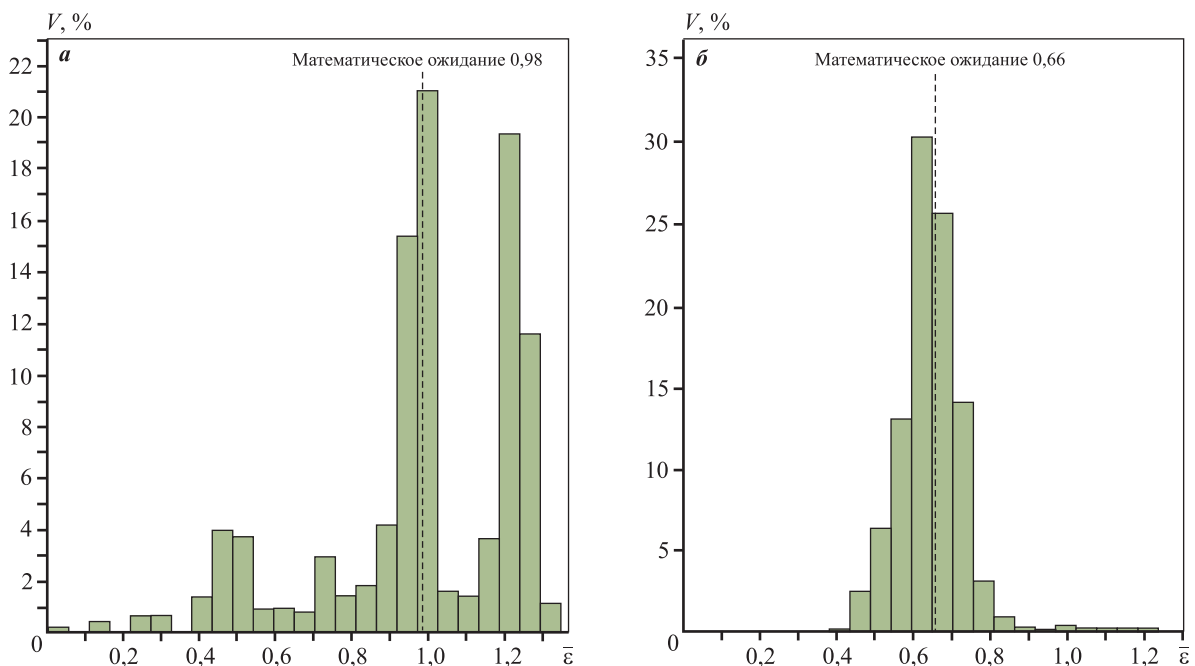
Средняя накопленная деформация в слитке (математическое ожидание) после прокатки за 4 прохода с абсолютными обжатиями по 6 мм составила 0,05 (рис. 10, а). Средняя накопленная деформация в слитке (математическое ожидание) после прокатки за 1 проход с абсолютным обжатием 24 мм оказалась в 2 раза более высокой и составила 0,10 (рис. 10, б).

В плакирующем слое, напротив, средняя накопленная деформация (математическое ожидание) после прокатки по традиционной схеме была выше и составила 0,98 (рис. 11, а) в сравнении с 0,66 после прокатки по новой схеме (рис. 11, б). Сравнивая гистограммы распределения деформаций на рис. 11, следует отметить более равномерный характер деформации плакирующего слоя при прокатке по новой схеме.

Для условий черновой клетки «Кварто 4600» стана горячей прокатки ПАО «КУМЗ» выполнена оценка энергосиловых параметров реализации процесса по различным схемам. При этом следует отметить, что при 2D-моделировании уширение не учитывалось, а общая ширина слитка с планшетами принималась постоянной и равной 3300 мм. На основе моделирования получено, что при прокатке по традиционной схеме за 4 прохода с обжатиями по 6 мм максимальные усилия изменяются от  $\approx 21200$  кН в 1-м проходе до  $\approx 25100$  кН в 4-м проходе (рис. 12). При прокатке по новой схеме за 1 проход с обжатием 24 мм максимальные усилия составляют  $\approx 34000$  кН (рис. 12).

Следует отметить, что расчетные значения усилий прокатки по обеим схемам не превышают допустимый уровень 80000 кН, соответствующий характеристикам черновой клетки «Кварто 4600» ПАО «КУМЗ».

Таким образом, конечно-элементный анализ показал технологическую возможность применения новой схемы плакирования слитков из алюминий-литиевого сплава 1441. При этом при использовании плоских слитков сечением  $390 \times 1360$  мм должна быть скорректирована схема фрезерования по широким граням (рис. 13).



**Рис. 11.** Гистограммы распределения накопленной деформации ( $\epsilon$ ) по объему ( $V$ ) плакирующего слоя после прокатки по традиционной (а) и новой (б) схемам

**Fig. 11.** Distribution histograms of accumulated strain over the cladding-layer volume ( $V$ ) after rolling according to the traditional (а) and the new (б) schemes

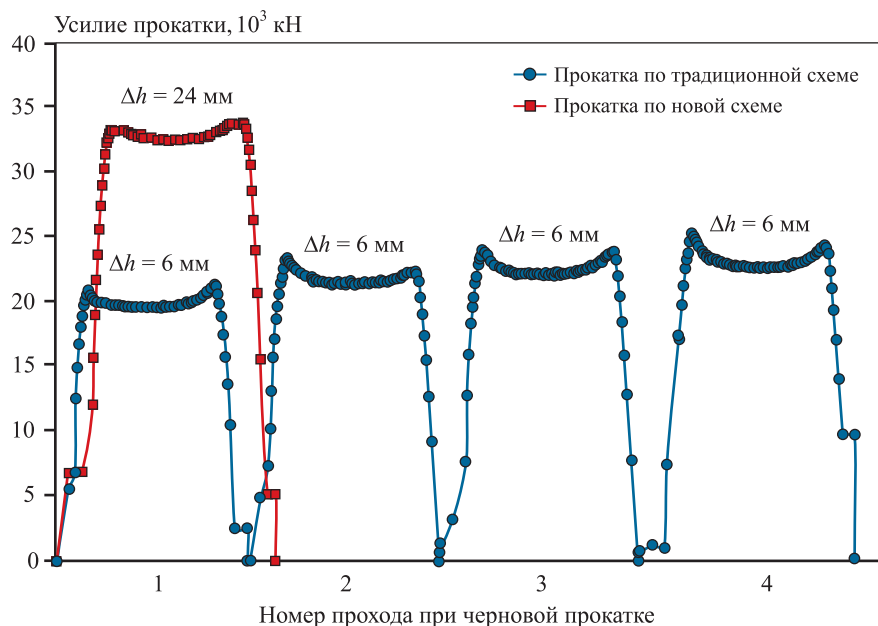


Рис. 12. Усилия при прокатке по традиционной и новой схемам

Fig. 12. Rolling forces in the traditional and new cladding schemes

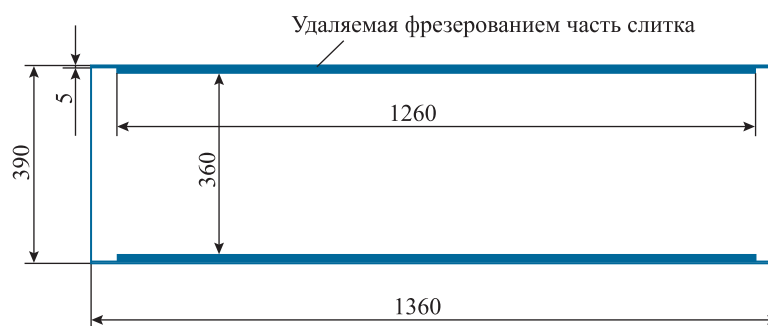


Рис. 13. Удаляемая фрезерованием часть слитка при реализации новой схемы плакирования

Fig. 13. Portion of the ingot surface to be removed by milling in the new cladding scheme

## Выводы

1. Проведен конечно-элементный анализ технологической возможности применения новой схемы плакирования слитков из алюминий-литиевого сплава 1441. Взамен традиционной схемы плакирования, предусматривающей приварку планшето́в к слитку за 4 прохода с абсолютными обжатиями по 6 мм, предложено укладывать планшеты в специальные углубления, предварительно выполненные фрезерованием на верхней и нижней поверхностях слитка, а приварку осуществлять за 1 проход с абсолютным обжатием 24 мм.

2. Новая схема плакирования дает возможность существенно сократить общее количество проходов и междеформационных пауз при черновой

прокатке и улучшить за счет этого тепловое состояние раската перед чистовой прокаткой. Предполагается, что более высокая температура позволит снизить вероятность образования прикромочных трещин при чистовой прокатке. При сокращении 3 проходов и, соответственно, 3 междеформационных пауз по 10 с среднее повышение температуры составляет  $\approx 23^\circ\text{C}$ .

3. Новая схема плакирования предотвращает выдавливание планшето́в с поверхности слитка, в том числе при высоких абсолютных обжатиях. Благодаря этому возможно использование более тонких планшето́в — толщиной 10 мм взамен традиционных 15 мм.

4. Деформированное состояние основного металла (сплав 1441) и плакирующего слоя (алюми-



ниевый сплав АЦпл) в двух рассматриваемых схемах прокатки существенно различается. Средняя накопленная деформация в слитке (математическое ожидание) после прокатки за 4 прохода с абсолютными обжатиями по 6 мм составила 0,05, а после прокатки по новой схеме за 1 проход с абсолютным обжатием 24 мм оказалась в 2 раза более высокой — 0,10. При этом характер деформации плакирующего слоя при прокатке по новой схеме был более равномерным.

5. Результаты конечно-элементного моделирования могут быть использованы для совершенствования и оптимизации технологических режимов горячей прокатки плакированных листов и полос из алюминий-литиевого сплава 1441 в условиях ПАО «КУМЗ».

## Список литературы/References

1. Betsofen S.Ya., Antipov V.V., Knyazev M.I. Al—Cu—Li and Al—Mg—Li alloys: Phase composition, texture, and anisotropy of mechanical properties (Review). *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016;2016:326—341. <https://doi.org/10.1134/S0036029516040042>
2. Rioja R.J., Liu J. The evolution of Al—Li base products for aerospace and space applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012;43:3325—3337. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1155-z>
3. El-Aty A.A., Xu Y., Guo X., Zhang S.-H., Ma Y., Chen D. Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al—Li alloys: A review. *Journal of Advanced Research*. 2018;10:49—67. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.12.004>
4. Антипов В.В., Ткаченко Е.А., Зайцев Д.В., Селиванов А.А., Овсянников Б.В. Влияние режимов гомогенизационного отжига на структурно-фазовое состояние и механические свойства слитков из алюминий-литиевого сплава 1441. *Труды ВИАМ*. 2019;3(75):44—52. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-3-44-52>  
Antipov V.V., Tkachenko E.A., Zaitsev D.V., Selivanov A.A., Ovsyannikov B.V. Influence of homogenization annealing modes on the structural-phase state and mechanical properties of ingots made of aluminum-lithium alloy 1441. *Trudy VIAM*. 2019;3(75):44—52. (In Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-3-44-52>
5. Li H., Zou Z., Li J., Xu G., Zheng Z. Correlation between grain structures and tensile properties of Al—Li alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023;33(12):3597—3611. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66357-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66357-5)
6. Овсянников Б.В. Новый алюминиево-литиевый сплав системы А—Cu—Mg—Li(Ag,Sc), предназначенный для изготовления тонких листов и профилей. *Цветные металлы*. 2014;(11):90—94. Ovsyannikov B.V. New aluminum-lithium alloy of the Al—Cu—Mg—Li(Ag,Sc) system intended for the production of thin sheets and profiles. *Non-Ferrous Metals*. 2014;(11):90—94. (In Russ.).
7. Коковин П.Л., Мальцева Т.В., Овсянников Б.В. Освоение технологии литья крупногабаритных плоских слитков из алюминиево-литиевого сплава нового поколения. *Литейщик России*. 2023;(1):21—24. Kokovin P.L., Maltseva T.V., Ovsyannikov B.V. Mastering the technology of casting large-sized flat ingots from a new generation aluminum-lithium alloy. *Liteishchik Rossii*. 2023;(1):21—24. (In Russ.).
8. Овсянников Б.В., Комаров С.Б. Развитие производства деформированных полуфабрикатов из алюминиево-литиевых сплавов в ОАО «КУМЗ». *Технология легких сплавов*. 2014;(1):97—103. Ovsyannikov B.V., Komarov S.B. Development of production of deformed semi-finished products from aluminum-lithium alloys at JSC “KUMZ”. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2014;(1):97—103. (In Russ.).
9. Hajjioui E.A., Bouchaala K., Faqir M., Essadiqi E. A review of manufacturing processes, mechanical properties and precipitations for aluminum lithium alloys used in aeronautic applications. *Heliyon*. 2023;9(3):e12565. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12565>
10. Duan S.Y., Huang L.K., Yang S.H., Zhou Z., Song S.J., Yang X.B., Chen Y.Z., Li Y.J., Liu G., Liu F. Uncovering the origin of enhanced strengthening in Li-added Al—Cu—Mg alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;827:142079. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142079>
11. Rioja R.J., Liu J. The evolution of Al—Li base products for aerospace and space applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012;43(9):3325—3337. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1155-z>
12. First-principles insights into solute partition among various nano-phases in Al—Cu—Li—Mg alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2024;34(6):1734—1744. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(24\)66503-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(24)66503-9)
13. Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Антипов В.В. Перспективные алюминий-литиевые сплавы для самолетных конструкций. *Технология легких сплавов*. 2007;(2):35—38. Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B., Antipov V.V. Promising aluminum-lithium alloys for aircraft structures. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2007;(2):35—38. (In Russ.).
14. Pantelakis S.G., Chamos A.N., Setsika D. Tolerable corrosion damage on aircraft aluminum structures:

- Local cladding patterns. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2012;58(1):55–64.  
<https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2012.02.008>
15. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов. Под ред. Д.Р. Дэйвиса. Пер. с англ. Ю.И. Кузнецова, М.З. Локшина. М.: НП «АПРАЛ», 2016. 333 с.
16. Разинкин А.В., Мальцева Т.В., Овсянников Б.В., Левина А.В. Типовые дефекты в слитках и полуфабрикатах из алюминиевых деформируемых сплавов. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2023. 144 с.
17. Дегтярев А.В., Мальцева Т.В., Глинских П.И., Яковлев С.И. Технологические особенности производства плакированных листов из твердых алюминиевых сплавов в ОАО «КУМЗ». *Технология легких сплавов*. 2024;(2):40–46.  
<https://doi.org/10.24412/0321-4664-2024-2-40-46>  
Degtyarev A.V., Maltseva T.V., Glinskikh P.I., Yakovlev S.I. Technological features of production of clad sheets from hard aluminum alloys at JSC “KUMZ”. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2024;(2):40–46 (In Russ.).  
<https://doi.org/10.24412/0321-4664-2024-2-40-46>
18. Орлов В.К., Дрозд В.Г., Сарафанов М.А. Особенности прокатки плит из алюминиевых сплавов. *Производство проката*. 2016;(4):11–16.  
Orlov V.K., Drozd V.G., Sarafanov M.A., Specific features of aluminum alloy plates rolling. *Proizvodstvo prokata*. 2016;(4):11–16. (In Russ.).
19. Яшин В.В., Беглов Э.Д., Арышенский Е.В., Латушкин И.А. Влияние толщины плакирующего слоя на распределение деформации по сечению слитка. В сб.: *IX Международный конгресс «Цветные металлы и минералы-2017»* (Красноярск, 11–15 сент. 2017). Красноярск, 2017. С. 735–744.
20. Torikai G., Yoshida Y., Asano M., Niikura A. Visualization of metal flow and adhering of aluminum alloy in three-layer clad rolling. *Procedia Manufacturing*. 2018;15: 144–151.  
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.07.188>
21. Пучкова Л.М. Особенности совместной прокатки высоких слоистых полос разнопрочных металлов. *Производство проката*. 2014;(9):3–10.
- Puchkova L.M. Features of joint rolling of high layered strips of different-strength metals. *Proizvodstvo prokata*. 2014;(9):3–10. (In Russ.).
22. Khan H.A., Asim K., Akram F., Hameed A., Khan A., Mansoor B. Roll bonding processes: State-of-the-art and future perspectives. *Metals*. 2021;11(9):1344.  
<https://doi.org/10.3390/met11091344>
23. Zixuan L., Shahed R., Tao W., Han J., Shu X., Pater Z., Huang Q. Recent advances and trends in roll bonding process and bonding model: A review. *Chinese Journal of Aeronautics*. 2023;36(4):36–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.cja.2022.07.004>
24. Kebriaei R., Vladimirov I.N., Reese S. Joining of the alloys AA1050 and AA5754 — Experimental characterization and multiscale modeling based on a cohesive zone element technique. *Journal of Materials Processing Technology*. 2014;214(10):2146–2155.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.03.014>
25. Салихьянов Д.Р. Исследование напряженно-деформированного состояния на границе между материалами при прокатке слоистого композита. *Черные металлы*. 2023;(9):34–39.  
Salikhyanov D.R. Investigation of the stress-strain state at the boundary between materials during rolling of a layered composite. *Ferrous Metals*. 2023;(9):34–39. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/chm.2023.09.06>
26. Koshmin A., Zinoviev A., Cherkasov S., Ali Alhaj A.M., Tsydenov K., Churyumov A. Finite element modeling and experimental verification of a new aluminum Al–2%Cu–2%Mn alloy hot cladding by flat rolling. *Metals*. 2024;14(8):852. <https://doi.org/10.3390/met14080852>
27. Zinyagin A.G., Borisenko N.R., Muntin A.V., Kryuchkova M.O. Features of finite element modeling for hot rolling process of clad sheets and strips. *CIS Iron and Steel Review*. 2023;26(2):51–57.  
<https://doi.org/10.17580/cisr.2023.02.08>
28. Власов А.В., Стебунов С.А., Евсюков С.А., Биба Н.В., Шитиков А.А. Конечно-элементное моделирование технологических процессовковки и объемной штамповки: Учеб. пос. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2019. 384 с.

## Информация об авторах

**Александр Моисеевич Песин** — д.т.н., профессор, гл. науч. сотрудник лаборатории «Механика градиентных материалов им. А.П. Жилиева» Магнитогорского государственного технического университета (МГТУ) им. Г.И. Носова.

<https://orcid.org/0000-0002-5443-423X>

E-mail: pesin@bk.ru

**Александр Викторович Разинкин** — к.т.н., директор по производству ПАО «Каменск-Уральский металлургический завод» (ПАО «КУМЗ»).

<https://orcid.org/0009-0006-2851-227X>

E-mail: RazinkinAV@kumz.ru

**Владимир Андреевич Замараев** — инженер-технолог ПАО «КУМЗ».

<https://orcid.org/0009-0006-6743-9212>

E-mail: zamaraevva@kumw.ru

**Денис Олегович Пустовойтов** — к.т.н., доцент, вед. науч. сотрудник лаборатории «Механика градиентных материалов им. А.П. Жилиева» МГТУ им. Г.И. Носова.

<https://orcid.org/0000-0003-0496-0976>

E-mail: pustovoitov\_den@mail.ru

## Information about the authors

**Aleksandr M. Pesin** — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Mechanics of Gradient Nanomaterials n.a. A.P. Zhilyaev, Nosov Magnitogorsk State Technical University (NMSTU).

<https://orcid.org/0000-0002-5443-423X>

E-mail: pesin@bk.ru

**Aleksandr V. Razinkin** — Cand. Sci. (Eng.), Director of Production, PJSC “Kamensk-Uralsky Metallurgical Plant” (PJSC “KUMP”).

<https://orcid.org/0009-0006-2851-227X>

E-mail: RazinkinAV@kumz.ru

**Vladimir A. Zamaraev** — Engineer, PJSC “KUMP”.

<https://orcid.org/0009-0006-6743-9212>

E-mail: zamaraevva@kumw.ru

**Denis O. Pustovoitov** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher of the Laboratory of Mechanics of Gradient Nanomaterials n.a. A.P. Zhilyaev, NMSTU.

<https://orcid.org/0000-0003-0496-0976>

E-mail: pustovoitov\_den@mail.ru

## Вклад авторов

**А.М. Песин** — предложение новой схемы плакирования слитков из алюминий-литиевого сплава 1441, участие в обсуждении результатов.

**А.В. Разинкин** — определение цели работы, задание начальных и граничных условий для моделирования процесса плакирования слитков, участие в обсуждении результатов.

**В.А. Замараев** — приготовление образцов и получение экспериментальных данных о сопротивлении деформации сплава 1441, участие в обсуждении результатов.

**Д.О. Пустовойтов** — моделирование процесса плакирования слитков методом конечных элементов в программе «QForm», участие в обсуждении результатов, написание статьи.

## Contribution of the authors

**A.M. Pesin** — proposed the new cladding scheme for aluminum–lithium alloy 1441 ingots, participated in the discussion of the results.

**A.V. Razinkin** — defined the aim of the study, specified the initial and boundary conditions for modeling the ingot cladding process, participated in the discussion of the results.

**V.A. Zamaraev** — prepared specimens and obtained experimental flow-stress data for alloy 1441, participated in the discussion of the results.

**D.O. Pustovoitov** — performed finite-element modeling of the ingot cladding process in QForm, participated in the discussion of the results, wrote the manuscript.

Статья поступила в редакцию 13.09.2024, доработана 11.03.2025, подписана в печать 13.03.2025

The article was submitted 13.09.2024, revised 11.03.2025, accepted for publication 13.03.2025

УДК 621.701.12

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-50-61>

Научная статья

Research article



## Влияние особенностей плазменной узкоструйной резки на качество сварного шва при лазерной сварке титановых сплавов

С.В. Анахов<sup>1</sup>, Б.Н. Гузанов<sup>1</sup>, Н.С. Мичуров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный профессионально-педагогический университет  
Россия, 620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11

<sup>2</sup> Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России  
Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22

✉ Сергей Вадимович Анахов ([sergej.anahov@rsvpu.ru](mailto:sergej.anahov@rsvpu.ru))

**Аннотация:** Исследованы особенности формирования структуры и свойств неразъемных соединений при лазерной сварке титановых сплавов типа ВТ1-0/ВТ1-0, полученных после резки новым узкоструйным плазматроном типа ПМВР-5.3, имеющим ряд конструктивных особенностей в системе газодинамической стабилизации (ГДС) плазменной дуги. Достигнутое преимущество в эффективности ГДС способствует повышению степени прецизионности и качества реза и, как следствие, увеличению коэффициента поглощения излучения, коэффициента проплавления и эффективности лазерной сварки. По результатам исследований показано, что при получении углекислотным лазером сварных соединений типа ВТ1-0/ВТ1-0 происходит формирование узкого шва со структурой, соответствующей литому состоянию сплава, и участков с крупными равноосными зернами в центральной части шва, уменьшающимися по размерам в донной части по сравнению с расположенными в поверхностной области. Защита сплава от газонасыщения в структуре сварного шва не позволяет избежать формирования мелких микропор в структуре сварного шва, однако их количество незначительно и они не создают критических скоплений в микрообъемах шва и не влияют на прочностные характеристики неразъемного соединения, при этом средние значения микротвердости материала шва выше, чем материала основы. В результате испытаний на статическое растяжение, а также определения значения микротвердости установлено, что материал сварного шва является достаточно прочным и существенно превышает прочность самого титанового сплава, а рельеф поверхности разрушения образцов соответствует вязкому разрушению. При циклических испытаниях образцов сварных соединений разрушение происходило не по шву, а по основному металлу с ростом доли зон долома в сечении образцов при увеличении значений максимального напряжения цикла. По результатам исследований можно сделать вывод о применимости технологий прецизионной узкоструйной воздушно-плазменной резки и сварки углекислотным лазером непрерывного действия для реализации процесса получения сварных соединений ВТ1-0/ВТ1-0 с высокой степенью эффективности и прочности на уровне соединяемых материалов.

**Ключевые слова:** лазерная сварка, плазменная резка, титановые сплавы, сварной шов, зона термического влияния, структурные превращения, дефекты, качество, эффективность.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-29-00111.

Авторы выражают благодарность Е.Б. Трушиной за помощь в проведении исследований фрактографии поверхности образцов после механического испытания и к.т.н. Д.И. Вычужанину за помощь в проведении механических испытаний.

**Для цитирования:** Анахов С.В., Гузанов Б.Н., Мичуров Н.С. Влияние особенностей плазменной узкоструйной резки на качество сварного шва при лазерной сварке титановых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(4):50–61.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-50-61>

# Influence of plasma narrow-jet cutting parameters on the weld quality during laser welding of titanium alloys

S.V. Anakhov<sup>1</sup>, B.N. Guzanov<sup>1</sup>, N.S. Michurov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Russian State Vocational Pedagogical University  
11 Mashinostroiteley Str., Ekaterinburg 620012, Russia

<sup>2</sup> Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM  
22 Mira Str., Ekaterinburg 620062, Russia

✉ Sergey V. Anakhov (sergej.anahov@rsvpu.ru)

**Abstract:** The study investigates the structural and mechanical characteristics of permanent joints produced by laser welding of VT1-0/VT1-0 titanium alloys after cutting with a newly designed PMVR-5.3 narrow-jet plasma torch, which features a gas-dynamic stabilization (GDS) system with several design innovations. The improved GDS efficiency enhances cutting precision and surface quality, thereby increasing the radiation absorption coefficient, weld penetration, and overall laser-welding efficiency. Experimental results show that continuous-wave CO<sub>2</sub> laser welding of VT1-0/VT1-0 plates forms a narrow weld with a structure corresponding to the as-cast state of the alloy and large equiaxed grains in the central part of the weld, which decrease in size toward the root compared with those in the surface region. Although gas shielding does not completely prevent the formation of fine micropores in the weld metal, their amount is insignificant; they do not form critical clusters within the microvolumes of the weld and have no adverse effect on the strength characteristics of the welded joint. The average microhardness of the weld metal was found to be higher than that of the base metal. According to tensile and microhardness testing, the weld metal demonstrates high strength, significantly exceeding that of the titanium alloy, and exhibits a ductile fracture morphology. Under cyclic loading, fracture occurred in the base metal rather than in the weld metal, with the fraction of the final rupture zones increasing as the maximum cyclic stress rose. The findings confirm the applicability of precision narrow-jet air-plasma cutting and continuous-wave CO<sub>2</sub> laser welding technologies for producing VT1-0/VT1-0 welded joints with high efficiency and mechanical strength comparable to those of the base material.

**Keywords:** laser welding, plasma cutting, titanium alloys, weld metal, heat-affected zone, structural transformations, defects, quality, efficiency.

**Acknowledgements:** The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 23-29-00111.

The authors thank E.B. Trushina for assistance with fractographic examination of specimen fracture surfaces after mechanical testing, and D.I. Vychuzhanin (Cand. Sci. (Eng.)), for assistance with the mechanical tests.

**For citation:** Anakhov S.V., Guzanov B.N., Michurov N.S. Influence of plasma narrow-jet cutting parameters on the weld quality during laser welding of titanium alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(4):50–61. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-50-61>

## Введение

Многочисленные комплексные исследования титана и его сплавов, выполненные в последние годы, однозначно показывают, что по своим физико-механическим, химическим и технологическим свойствам они во многом превосходят большинство современных конструкционных материалов, включая такие самые распространенные, как сталь и алюминий. Постоянное увеличение масштаба их применения обусловлено тем, что, имея низкую плотность, титановые сплавы обладают высокими показателями прочности и жаростойкости при умеренных температурах и сохраняют при этом высокую коррозионную стойкость. Все это сделало титан универсальным конструкционным материалом, особенно в высокотехнологичном производстве, где титановые сплавы с различными характеристиками являются ключевыми, а в

ряде случаев и безальтернативными для стратегических отраслей, к которым относятся авиа- и ракетостроение, атомная энергетика, судостроение, химическая промышленность и т.п. [1–3].

Использование сварки, которая позволяет получать неразъемные соединения с высоким качеством сварного шва (СШ), дало возможность значительно расширить суммарные объемы применения титана и его сплавов при изготовлении технических изделий и металлоконструкций различной сложности и назначения. Необходимо, однако, принять во внимание, что сварочные работы с титаном и его сплавами сопряжены с определенными трудностями и сложностями, связанными, в частности, с высокой активностью этих материалов к азоту, кислороду и водороду при повышенных температурах и в расплавленном состоянии.



В результате происходит потеря пластичности за счет образования устойчивых соединений с газами, а также дефектов в виде пор. Все это требует обеспечения надежной защиты зоны сварки и обратной стороны корня шва от вредного воздействия атмосферного воздуха, а также создания условий в процессе сварки для минимизации времени нагрева соединяемых деталей [4].

Весьма существенным недостатком титановых сплавов считается склонность к образованию крупнозернистой структуры в процессе сварки как в самом сварном шве, так и в околошовной зоне термического влияния, что способствует потере прочности неразъемного соединения за счет образования гетерогенной микроструктуры, отличной от основного металла заготовок [5; 6]. Так как при высокотемпературном нагревании различных участков в зоне сварного соединения происходит образование металла с разной степенью зернистости, возникают также проблемы с выбором режима сварки, обеспечивающего минимальный нагрев околошовной зоны. С этих позиций лазерная сварка рассматривается как возможная альтернатива традиционным видам получения неразъемных соединений [7], поскольку кратковременность и локальность высокоэнергетического воздействия лазерного луча определяют наиболее благоприятные условия формирования сварных швов изделий из титана и его сплавов [8; 9].

## Технологии и постановка задачи исследования

Отмечая ряд несомненных достоинств применения лазерных технологий в сварочных процессах при изготовлении различных металлоконструкций [10; 11], необходимо принимать во внимание некоторые особенности лучевой обработки. В первую очередь, это относится к довольно низкому значению КПД процесса, так как результативность обработки зависит от отражающих характеристик поверхности свариваемых металлов. Существуют различные способы повышения коэффициента поглощения и, как следствие, коэффициента проплавления и эффективности сварки. Как показано в работе [12], коэффициент поглощения зависит от свойств материала, качества и метода обработки поверхности кромки, определяющих, в свою очередь, разную степень шероховатости реза и форму зазора при выполнении стыковых соединений пластин. Проведение комплексных исследований по оценке соотноше-

ния между коэффициентом поглощения и качеством поверхности кромки реза показало заметное увеличение уровня отраженного излучения на более шероховатых поверхностях по сравнению с более отполированными [13–15]. В этой связи следует заметить, что шероховатость реза, образующаяся при раскрое листа в процессе заготовительных операций, имеет разную геометрию в зависимости от способа обработки и изменяется в довольно широких пределах.

Авторами были проведены сравнительные исследования по оценке качества реза с применением высокоэнергетических технологий разделки для производства сварных соединений, позволившие сделать вывод, что высокие результаты по всем нормируемым показателям можно получить при использовании прецизионной воздушно-плазменной резки металлических материалов с применением плазмотрона ПМВР-5.3 (авторская разработка производства ООО НПО «Полигон» (г. Екатеринбург) [16]). Особенностью данной разработки является внедрение новой конструкции газозащитного тракта плазмотрона с симметричным вводом плазмообразующего газа в систему деления потока и газодинамического стабилизатора потока, использующего два завихрителя (формирующего и стабилизирующего) с переменным числом каналов завихрения в системе газодинамической стабилизации плазменной дуги. Внимание при исследовании было обращено на такие нормируемые показатели, как наличие грат, капель и цветов побежалости, а также на появление осцилляций (изменение линейности микронеровностей на поверхности реза) и отклонение от вертикали кромок реза. В целях количественного обоснования сделанных по результатам визуального анализа выводов было проведено исследование параметров микрорельефа поверхности с помощью измерителя шероховатости TR 200 [17]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Наиболее приемлемыми по геометрическим параметрам и чистоте поверхности реза после высокоэнергетической обработки для последующей лазерной сварки можно считать резку с помощью плазмотрона ПМВР-5.3, который был разработан как импортозамещающий зарубежные аналоги плазменных устройств подобного класса. В то же время авторами в работе [17] было показано, что увеличение глубины проплавления с формированием качественного сварного шва при лазерной обработке было получено на уровне шероховатости реза  $Ra \sim 2,0 \div 6,3$  мкм, что должно способ-

Таблица 1. Сравнение средних показателей шероховатости реза при различных технологиях высокотемпературной разделки

Table 1. Comparison of average surface roughness parameters for various high-temperature cutting technologies

Образец	Технология резки	Устройство	Режим резки	$Ra$	$Rz$	$Rt$
1	Воздушно-плазменная	Плазмотрон УК200Н (Huaquan FLG-400HD, КНР)	$I = 175 \text{ A}$ $U = 155 \text{ В}$ $V = 1500 \text{ мм/мин}$ $D_{\text{сопла}} = 1,9 \text{ мм}$	3,30	4,22	34,82
2	Воздушно-плазменная	Плазмотрон ПМВР-5.3 (ООО НПО «Полигон», РФ)	$I = 175 \text{ A}$ $U = 137 \text{ В}$ $V = 1500 \text{ мм/мин}$ $D_{\text{сопла}} = 1,9 \text{ мм}$ $P = 4,5 \text{ атм}$	2,17	2,70	58,48
3	Газокислородная	Система механизированной газовой резки «Longteng» (КНР)	$P_{\text{O}_2} = 5 \text{ атм}$ $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,5 \text{ атм}$ $V = 1500 \text{ мм/мин}$	3,71	4,65	33,86
4	Лазерная	Trulaser 5030 Classic, CO <sub>2</sub> (Trumpf Group, Германия)	$N = 1,7 \text{ кВт}$ $f = 2 \text{ кГц}$ $V = 600 \text{ мм/мин}$ $P = 0,6 \text{ бар}$	10,78	12,61	69,41

ствовать повышению коэффициента поглощения на поверхности кромок. При дальнейшем росте шероховатости увеличивается зазор между сопрягаемыми свариваемыми пластинами, значительная часть лазерного луча может как бы «проваливаться» сквозь зазор, и коэффициент поглощения уменьшается, что снижает качество и повышает дефектность СШ.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось исследование особенностей формирования структуры и свойств неразъемных соединений при лазерной сварке титановых сплавов с использованием для раскроя листа узкоструйной технологии воздушно-плазменной резки с помощью плазмотрона ПМВР-5.3.

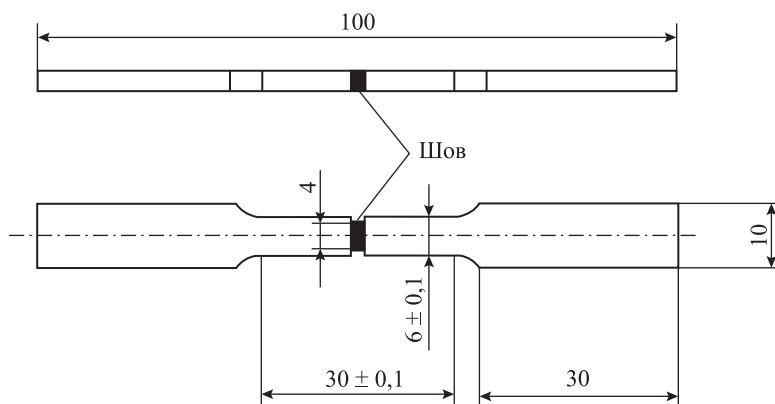
## Материалы и методы исследования

Известно, что сплавы титана имеют склонность к закалке из-за наличия в них ряда легирующих элементов, которые способствуют образованию неравновесных структур и снижению пластичности, вплоть до образования холодных трещин [18; 19]. По этой причине в качестве материала для исследования был выбран технически чистый титан ВТ1-0, при сварке которого в зоне неразъемного соединения формируется только

литая структура исходного титана, что позволяет оценить качество сварного шва в чистом виде без учета возможных фазовых и структурных превращений.

Сварку титановых пластин толщиной 3 мм после плазменной резки осуществляли углекислотным лазером непрерывного действия (его максимальная мощность 3 кВт) с линзой из селенида цинка (фокусное расстояние 254 мм) плоскопараллельным лучом диаметром 30 мм по следующему режиму: скорость перемещения лазерного луча  $V = 46,6 \text{ мм/с}$ , мощность  $W = 2,1 \text{ кВт}$ , фокусное расстояние  $F = 0 \text{ мм}$ . Для защиты сварной ванны и околошовных зон была использована газозащита смесью углекислого газа и воздуха в соотношении 1:7 (в соответствии с ГОСТ Р ИСО 14175-2010<sup>1</sup>) с давлением 12 торр (1,6 кПа). Металлографический анализ проводили на оптическом микроскопе «Neophot 21» (Германия). Выявление структуры титана и сварного шва, а также подготовку поверхности для микроиндентирования осуществляли химическим трав-

<sup>1</sup> ГОСТ Р ИСО 14175-2010. Материалы сварочные. Газы и газовые смеси для сварки плавлением и родственных процессов. М.: Стандартинформ, 2011.



**Рис. 1.** Схематическое изображение образца для испытаний на растяжение

**Fig. 1.** Schematic representation of the specimen used for tensile testing

лением в реактивах. Особенности строения СШ и околосшовных зон определяли на образцах, вырезанных из различных участков зоны неразъемного соединения с учетом особенностей формирования структуры сплава при кристаллизации после высокотемпературной обработки. Величину зерна определяли в соответствии с ГОСТ 21073.3-75<sup>1</sup> методом подсчета пересечения границ. Для определения значений микротвердости по ширине СШ проводили инструментальное микроиндентирование алмазной пирамидкой Виккерса на инструментированном микротвердомере «Fischerscope НМ 2000 ХУм» (Helmut Fischer GmbH, Германия). Характеристики прочности сварных соединений оценивали по результатам испытаний на сервогидравлической машине «Instron 8801» (Instron, США) в соответствии с ГОСТ 6996-66<sup>2</sup>. Использовались плоские образцы типа Б, предназначенные для определения прочности металла шва сварного соединения. С целью гарантированного разрушения только по сварному шву, на образцах по всей ширине СШ была выполнена специальная выточка, уменьшающая площадь поперечного сечения образца на 30 % (рис. 1).

Циклические испытания на усталость плоских образцов проводили по синусоидальному циклу с частотой нагружения 5 Гц и коэффициентом несимметрии, равным 0, в соответствии

с РД 50-345-82<sup>3</sup>. Рельеф поверхности разрушения образцов после механических испытаний исследовали на растровом электронном микроскопе «Tescan Vega-II XMU» (Carl Zeiss, Чехия) и описывали с использованием терминов и основных понятий в соответствии с РД 50-672-88<sup>4</sup>.

## Результаты исследования

При получении сварного соединения ВТ1-0/ВТ1-0 был сформирован узкий шов с коэффициентом формы (отношение глубины проплавления к ширине шва), равным 2,5 (рис. 2). Несмотря на высокие скорости охлаждения, размер зерна в зонах сварного шва (ЗСШ) и термического влияния (ЗТВ) значительно выше по сравнению с основным металлом (табл. 2). Строение ЗСШ соответствует литому состоянию сплава: в центре располагаются равноосные полиэдрические зерна, от которых к основе вытянуты вдоль направления теплоотвода более крупные зерна (рис. 3, а). В донной части швов размеры зерен в 1,5–2,0 раза меньше по сравнению с расположенными в поверхностной области, и они более равноосны (рис. 3, б).

<sup>1</sup> ГОСТ 21073.3-75. Металлы цветные. Определение величины зерна методом подсчета пересечения границ. М.: Изд-во стандартов, 2002.

<sup>2</sup> ГОСТ 6996-66. Сварные соединения. Методы определения механических свойств. М.: Стандартинформ, 2006.

<sup>3</sup> РД 50-345-82. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы циклических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при циклическом нагружении. М.: Изд-во стандартов, 1983.

<sup>4</sup> РД 50-672-88. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Классификация видов изломов металлов. М.: Изд-во стандартов, 1989.

Таблица 2. Характеристики материала сварного соединения ВТ1-0/ВТ1-0

Table 2. Characteristics of the VT1-0/VT1-0 welded joint material

Образец	Параметры ЗСШ				Параметры ЗТВ				Размер зерна $d$ , мкм		
	$l$ , мм	$HV_{0,05}$			$l$ , мм	$HV_{0,05}$			Основа	ЗТВ	ЗСШ
		max	min	среднее		max	min	среднее			
1	1,2	370	210	280	0,75	280	195	230	20	40	300
2	1,2	275	175	230	0,70	275	220	247	20	50	300

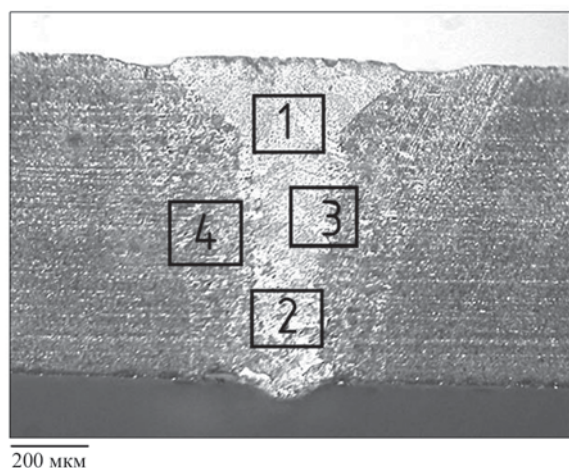


Рис. 2. Макроструктура сварного соединения ВТ1-0/ВТ1-0

Fig. 2. Macrostructure of the VT1-0/VT1-0 welded joint

Микроструктура литого сплава ВТ1-0 представляет собой  $\beta$ -превращенные зерна размером  $\sim 300$  мкм, которые состоят из пачек параллельных  $\alpha$ -пластин, толщина которых составляет 4–10 мкм, а длина сравнима с размером первичного  $\beta$ -зерна. Известно [20; 21], что при полиморфном  $\beta$ — $\alpha$ -превращении  $\alpha$ -фаза растет согласно принципу ориентационного и размерного соответствия, в результате чего образуются  $\alpha$ -пластины, параллельно расположенные и направленные в одну сторону. При этом колонии пластин  $\alpha$ -фазы создают внутри бывших зерен  $\beta$ -фазы своеобразную внутризеренную текстуру.

В то же время в материале ЗТВ на границе раздела с основой формируется смешанная микроструктура, представляющая собой совокупность светлых полиэдрических зерен  $\beta$ -фазы и пластинок  $\alpha$ -фазы (рис. 3, в). Следует заметить, что размер зерна  $\alpha$ -фазы в ЗТВ в  $\sim 1,5$ – $2,0$  раза больше, чем в основном металле (см. табл. 2). В целом, материал зоны термического влияния сварного шва был

идентифицирован как неполностью рекристаллизованный, где было выявлено большое количество деформированных зерен  $\alpha$ -фазы с высоким уровнем остаточных напряжений, которые влияют на ориентировку кристаллов, формируют текстуру и определяют особенности структурообразования самого сварного шва (рис. 3, г).

Исследования показали, что, несмотря на защиту сплава от газонасыщения, в структуре СШ наблюдаются мелкие микропоры размерами  $\sim 2$ – $3$  мкм, которые можно увидеть на представленной ниже фотографии (рис. 7, б) микроучастка шевронного излома. Следует заметить, что их количество незначительно и они не создают критических скоплений в микрообъемах шва и в целом не влияют на прочностные характеристики сварного соединения (табл. 3). По структуре ВТ1-0 относится к однофазным  $\alpha$ -сплавам, в которых всегда присутствует определенное количество второй  $\beta$ -фазы, располагающейся в виде тонких пластинок на границах  $\alpha$ -зерен. В результате двухфазное строение определило неравномерное распределение микротвердости исходного сплава, минимальные значения которой соответствуют  $\beta$ -фазе, а максимальные —  $\alpha$ -фазе [22]. В структуре сварного шва, как было показано выше, образуется смешанная микроструктура, в которой участки, богатые  $\beta$ -фазой, при резком охлаждении из расплава достигают высокой прочности, что способствует среднему повышению микротвердости по ширине СШ с достижением максимальных значений в его литой микроструктуре [23]. При этом измельчение размеров сформированных фаз способствовало увеличению величины разброса значений микротвердости по длине линии измерений. Усредненный характер изменения микротвердости приведен на рис. 4.

Результаты испытаний на статическое растяжение показали, что материал сварного шва, несмотря на некоторую внутреннюю пористость,



Таблица 3. Результаты механических испытаний образцов сварного соединения VT1-0/VT1-0

Table 3. Mechanical test results for VT1-0/VT1-0 welded joint specimens

Образец	Материал	Растяжение		Усталостные испытания		
		Место разрыва	$\sigma_B$ , МПа	Число циклов	$\sigma$ , МПа	$\sigma/\sigma_B^*$
1	Основной металл	—	500	Не определяли		
2	СШ	СШ	620	5770	433	0,7
3	СШ	СШ	660	485856	257	0,4

\* Сравнивались образцы с одинаковым отношением максимального напряжения цикла ( $\sigma$ ) к определенному при испытаниях на растяжение значению временного сопротивления отрыву ( $\sigma_B$ ).

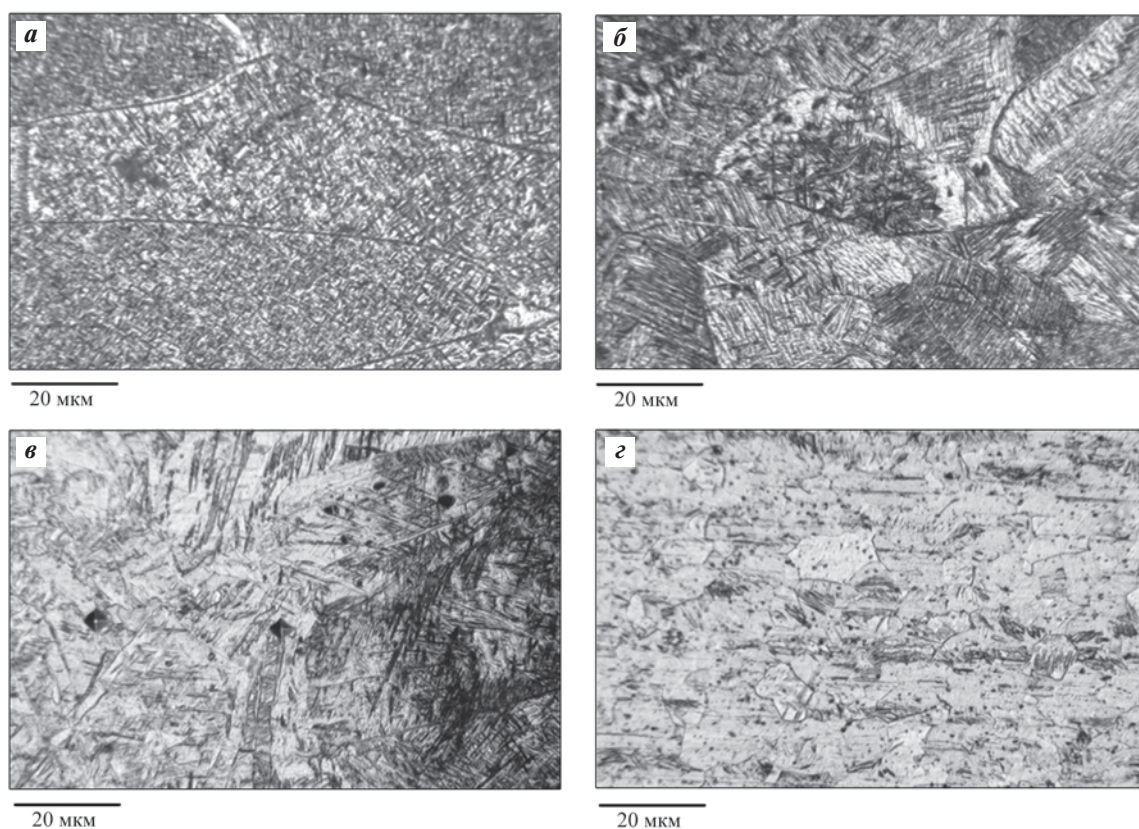


Рис. 3. Микроструктура сварного соединения VT1-0/VT1-0

*a* — верхняя часть ЗСШ (зона 1 на рис. 2); *б* — корень ЗСШ (зона 2 на рис. 2); *в* — граница ЗСШ и ЗТВ (зона 3 на рис. 2); *г* — ЗТВ (зона 4 на рис. 2)

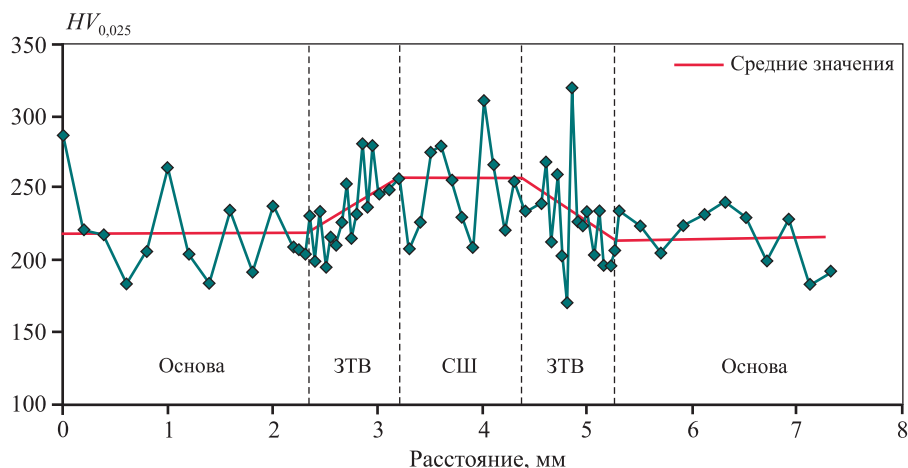
Fig. 3. Microstructure of the VT1-0/VT1-0 welded joint

*a* — upper part of the fusion zone (area 1 in Fig. 2); *б* — root of the fusion zone (area 2 in Fig. 2); *в* — boundary between FZ and HAZ (area 3 in Fig. 2); *г* — heat-affected zone (area 4 in Fig. 2)

является прочным (табл. 3), с существенным превышением прочности самого сплава. Рельеф поверхности разрушения образцов после статического растяжения соответствует вязкому разрушению (рис. 5, *a, б*). На поверхности разрушения сварных швов наряду с ямками различной глубины наблюдали отдельные фрагменты сотового рельефа

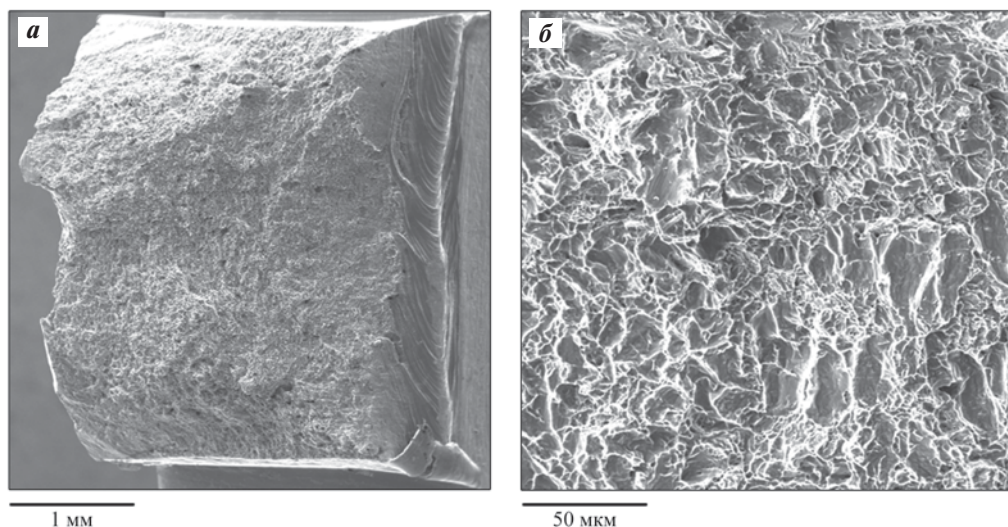
(рис. 5, *б*) — скопление мелких плоских ямок в виде сот, характерных для разрушения литых сплавов. Сотовый рельеф свидетельствует о малой доле локальной пластической деформации при разрушении, однако подобный рельеф относится к вязкому разрушению и характерен для пластичных материалов [20; 24].





**Рис. 4.** Характер изменения микротвердости по ширине сварного соединения VT1-0/VT1-0

**Fig. 4.** Variation of microhardness across the width of the VT1-0/VT1-0 welded joint



**Рис. 5.** Макро- (а) и микро- (б) рельеф поверхности разрушения образца сварного соединения VT1-0/VT1-0 после статического растяжения

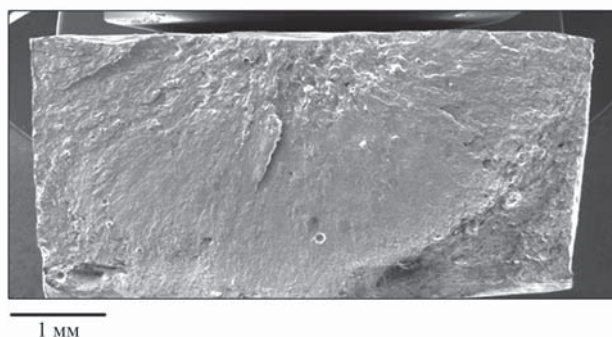
**Fig. 5.** Macro- (a) and micro- (b) relief of the fracture surfaces of a VT1-0/VT1-0 welded joint specimen after tensile testing

При циклических испытаниях образцов сварных соединений VT1-0/VT1-0 при условии  $\sigma/\sigma_B \geq 0,72$  разрушение образца происходило не по шву, а по основному металлу. При этом имели место значительные пластические деформации с образованием шейки на последних циклах деформирования. Это явление объясняется тем, что сплав VT1-0 является циклически разупрочняющимся [18].

Поверхность разрушения всех образцов имела характерные признаки усталостного излома — зоны, отличающиеся по рельефу поверхности (очаг;

усталостные бороздки; рубцы, представляющие собой следы слияния отдельно расположенных соседних трещин, распространяющихся в одном направлении, как правило от очага), а также зоны долома с признаками вязкого разрушения. Рельеф поверхности разрушения образцов сварных соединений VT1-0/VT1-0 показан на рис. 6.

Излом в очагах — хрупкий, перистый, распространяющийся вдоль нескольких направлений. Наряду с сохранением общей направленности развития усталостных трещин наблюдается ее изменение в соседних зернах (рис. 7, а). На характер



**Рис. 6.** Макрорельеф поверхности разрушения образца сварного соединения VT1-0/VT1-0 при максимальной нагрузке цикла 265 МПа

**Fig. 6.** Macroscopic fracture surface of a VT1-0/VT1-0 welded joint specimen at a maximum cyclic load of 265 МПа

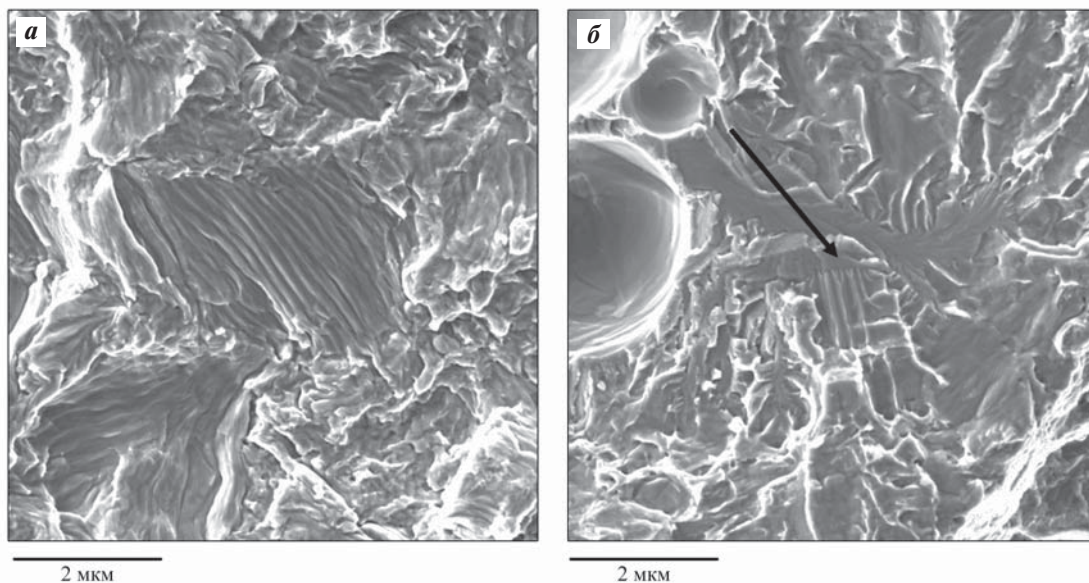
распространения усталостных трещин в очагах, несомненно, оказывает влияние пластинчатое строение  $\alpha$ -фазы в материале ЗСШ, поэтому гладкие притертые участки чередуются с рельефными ступеньками, которые можно принять за хрупкие сколы, хотя на самом деле это боковые поверхности  $\alpha$ -пластин.

Рядом с микропорами можно наблюдать отдельные участки характерного шевронного излома

(отмечен стрелкой на рис. 7, б), являющегося признаком малой пластической деформации и образующегося при растяжении с изгибом в зоне нестабильного развития трещины или участка хрупкого транскристаллитного усталостного разрушения. Поры изменяют направление роста усталостных трещин, что проявляется в изменении направления усталостных бороздок, причем в очагах встречаются отдельные участки вязкого усталостного излома с усталостными бороздками, плато, участки межкристаллитного роста усталостных трещин.

Исследование изменения рельефа поверхности разрушения образцов после усталостных испытаний с разными значениями максимального напряжения цикла показало, что доля зоны долома в сечении образцов при значениях максимальных напряжений цикла 264 МПа составляет 35 об. %. При этом соотношение площади поверхности разрушения, занимаемой зоной усталостного разрушения, и площади поверхности зоны долома увеличилось до 1,9. На всех исследованных образцах зоны долома имели ямочный излом с относительно большой глубиной ямок, что свидетельствует о большой работе разрушения.

С увеличением значений максимального напряжения цикла, как и следовало ожидать, повы-



**Рис. 7.** Микрорельеф поверхности разрушения образца сплава VT1-0

**а** — изменение направления роста усталостной трещины вблизи очага

**б** — микроучасток шевронного излома вблизи микропоры (отмечен стрелкой)

**Fig. 7.** Macroscopic fracture surface of a VT1-0 alloy specimen

**а** — change in fatigue crack propagation direction near the initiation site

**б** — microregion of a chevron fracture near a micropore (indicated by an arrow)

шалась доля зон долома в сечении образцов — при максимальном напряжении цикла 425 МПа зоны долома занимают 55 об. %. Это свидетельствует о значительном вкладе зоны долома в прочность образцов титанового сплава со сварными швами при усталостных нагрузках. Как известно, ямочный излом соответствует условно высокой работе разрушения, поэтому большее количество циклов до разрушения выдержали образцы, в которых собственно усталостный рост трещин происходил в объеме сплава, в 2 раза меньшем, по сравнению с зоной долома.

## Выводы

1. При подготовке сварных соединений можно использовать разделительную воздушно-плазменную резку с применением узкоструйных плазматронов типа ПМВР-5.3, обеспечивающую высокую степень прецизионности и качества реза, а также способствующую повышению коэффициента поглощения и, как следствие, коэффициента проплавления и эффективности лазерной сварки.

2. При получении углекислотным лазером сварных соединений типа ВТ1-0/ВТ1-0 происходит формирование узкого шва со структурой, соответствующей литому состоянию сплава, и участков с крупными равноосными зернами в центральной части шва, вытянутыми вдоль направления теплоотвода ближе к его границам в центре и уменьшающимися по размерам в донной части по сравнению с расположенными в поверхностной области. Микроструктура сварного шва представляет собой совокупность светлых полиэдрических зерен и пластинок  $\alpha$ -фазы с размером зерна  $\alpha$ -фазы в зоне термического влияния в 1,5–2,0 раза большим, чем в основном металле.

3. Защита сплава от газонасыщения в структуре сварного шва не позволяет избежать формирования мелких микропор в структуре сварного шва и, как следствие, неравномерного распределения микротвердости, однако за счет тонкопластинчатой морфологии  $\alpha$ -фазы средние значения микротвердости оказались несколько выше для материала шва по сравнению с основой. Согласно результатам испытаний на статическое растяжение, материал сварного шва, несмотря на некоторую внутреннюю пористость, является прочным, с существенным превышением прочности самого сплава, а рельеф поверхности разрушения образцов соответствует вязкому разрушению.

4. При циклических испытаниях образцов сварных соединений ВТ1-0/ВТ1-0 разрушение образца происходило не по шву, а по основному металлу. С увеличением значений максимального напряжения цикла ожидаемо возрастает доля зон долома в сечении образцов, что свидетельствует о значительном вкладе зоны долома в прочность образцов титанового сплава со сварными швами при усталостных нагрузках.

5. Применение технологий прецизионной узкоструйной воздушно-плазменной резки и сварки углекислотным лазером непрерывного действия позволяет осуществлять процесс получения сварных соединений ВТ1-0/ВТ1-0 с высокой степенью эффективности и прочности на уровне соединяемых материалов.

## Список литературы/References

1. Александров А.В., Леднов С.В., Давыдкина Е.А. Состояние дел в титановой отрасли и перспективы развития. *Технология легких сплавов*. 2021;(2):76–81. <https://doi.org/10.24412/0321-4664-2021-2-76-81>  
Aleksandrov A.V., Lednov S.V., Davydkina E.A. State of the affairs in the titanium industry and development prospects. *Tekhnologiya legkikh splovov*. 2021;(2):76–81. (In Russ.). <https://doi.org/10.24412/0321-4664-2021-2-76-81>
2. Kishawy H.A., Hosseini A. Machining difficult-to-cut materials. Chapter: Titanium and titanium alloys. Springer: Ser. Materials forming, machining and tribology, 2019. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-95966-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-95966-5_3)
3. Бубнов В.А., Князев А.Н. Титан и его сплавы в машиностроении. *Вестник Курганского государственного университета*. 2016;(3):92–96.  
Bubnov V.A., Knyazev A.N. Titanium and its alloys in mechanical engineering. *Bulletin of Kurgan State University*. 2016;(3):92–96. (In Russ.).
4. Пульцин Н.М. Взаимодействие титана с газами. М.: Металлургия, 1969. 213 с.
5. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
6. Germain L., Gey N., Humbert M., Vo P., Jahazi M., Bocher Ph. Texture heterogeneities induced by subtransus processing of near  $\alpha$  titanium alloys. *Acta Materialia*. 2008;56(15):4298–4308.
7. Groche P., Wohletz S., Brenneis M., Pabst P., Resch F. Joining by forming — A review on joint mechanisms, applications and future trends. *Journal of Materials Processing Technology*. 2014;212(10):1972–1994.



8. Патон Б.Е., Шелягин В.Д., Ахонин С.В., Топольский В.Ф., Хаскин В.Ю., Петриченко И.К., Бернацкий А.В., Мищенко Р.Н., Сиора А.В. Лазерная сварка титановых сплавов. *Автоматическая сварка*. 2009;(10):35–39.  
Paton B.E., Shelyagin V.D., Akhonin S.V., Topolskii V.F., Khaskin V.Yu., Petrichenko I.K., Bernatskii A.V., Mishchenko R.N., Siora A.V. Laser welding of titanium alloys. *Avtomaticheskaya svarka*. 2009;(10):35–39. (In Russ.).
9. Sokolov M., Salminen A. Improving laser beam welding efficiency. *Engineering*. 2014;6(09):559–571.  
<https://doi.org/10.4236/ENG.2014.69057>
10. Akman E., Demir A., Canel T., Sınmazçelik T. Laser welding of Ti6Al4V titanium alloys. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009;209(8):3705–3713.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.08.026>
11. Zhang Y., Sun D., Gu X., Li H. A hybrid joint based on two kinds of bonding mechanisms for titanium. *Materials Letters*. 2016;15(185):152–155.
12. Riccardi G., Cantello M. Laser material interactions: Absorption coefficient in welding and surface treatment. *CIRP Annals — Manufacturing Technology*. 1994;1: 171–175.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.03.025>
13. Sokolov M., Salminen A. Experimental investigation of the influence of edge morphology in high power fiber laser welding. *Physics Procedia*. 2012;39:33–42.  
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.10.0115>
14. Covelli L., Jovane F., De Lori L., Tagliaferri V. Laser welding of stainless steel: Influence of the edges morphology. *CIRP Annals — Manufacturing Technology*. 1988;37:545–548.
15. Sokolov M., Salminen A., Somonov V., Kaplan A.F. Laser welding of structural steels: Influence of the edge roughness level. *Optics & Laser Technology*. 2012;44(7):2064–2071.
16. Пыкин Ю.А., Анахов С.В., Матушкин А.В. Плазмотрон: Патент 2754817 (РФ). 2021.
17. Анахов С.В., Гузанов Б.Н., Матушкин А.В., Мичуров Н.С. О соблюдении регламентных норм на качество резки при производстве сварных соединений. *Компетентность*. 2024;(5):56–62.  
<https://doi.org/10.24412/1993-8780-2024-5-56-62>  
Anakhov S.V., Guzanov B.N., Matushkin A.V., Michurov N.S. On compliance with regulatory standards for cutting quality in the production of welded joints. *Competency*. 2024;(5):56–62. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.24412/1993-8780-2024-5-56-62>
18. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИЛС—МАТИ, 2009. 520 с.
19. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2014. 137 с.
20. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. Учеб. пос. для вузов. М.: МИСИС, 2007. 264 с.
21. Gnusov S.F., Klimenov V.A., Alkhimov Yu.V., Budnitsky A.D., Orishich A.M., Cherepanov A.N., Afonin Yu.V. Formation of the structure of titanium and corrosion-resistant steel during laser welding. *Welding International*. 2012;(1):17–22.
22. Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Голосов Е.В. Исследование структурно-фазового состояния медицинских титановых сплавов современными методами аналитической электронной микроскопии. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012;78(1):43–54.  
Ivanov M.B., Kolobov Yu.R., Manokhin S.S., Golosov E.V. Investigation of the structural and phase state of medical titanium alloys by modern methods of analytical electron microscopy. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2012;78(1):43–54. (In Russ.).
23. Польшкин И.С., Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В. Легирование, фазовый состав и механические свойства титановых сплавов. *Технология легких сплавов*. 2022;(2):4–13.  
<https://doi.org/10.24412/0321-4664-2022-2-4-13>  
Polkin I.S., Egorova Yu.B., Davydenko L.V. Alloying, phase composition and mechanical properties of titanium alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2022;(2): 4–13. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.24412/0321-4664-2022-2-4-13>
24. Alkhimov Yu.V., Gnusov S.F., Kapranov B.I., Klimenov V.A., Orishich A.M. Investigation of laser-welded titanium and stainless steel specimens using digital radiography methods. *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2012;48(4):238–244.  
<https://doi.org/10.1134/S106183091204002X>

## Информация об авторах

**Сергей Вадимович Анахов** — д.т.н., доцент, заведующий кафедрой математических и естественно-научных дисциплин Российского государственного профессионально-педагогического университета (РГППУ).

<https://orcid.org/0000-0003-1460-6305>

E-mail: sergej.anahov@rsvpu.ru

**Борис Николаевич Гузанов** — д.т.н., проф., заведующий кафедрой инжиниринга и профессионального обучения в машиностроении и металлургии РГППУ.

<https://orcid.org/0000-0001-5698-0018>

E-mail: guzanov\_bn@mail.ru

**Николай Сергеевич Мичуров** — ст. преподаватель кафедры пожарной безопасности в строительстве Уральского института ГПС МЧС России.

<https://orcid.org/0000-0003-1775-6181>

E-mail: n.michurov@ya.ru

## Information about the authors

**Sergey V. Anakhov** — Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of mathematical and natural sciences, Russian State Vocational Pedagogical University (RSVPU).

<https://orcid.org/0000-0003-1460-6305>

E-mail: sergej.anahov@rsvpu.ru

**Boris N. Guzanov** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of engineering and vocational training in mechanical engineering and metallurgy, RSVPU.

<https://orcid.org/0000-0001-5698-0018>

E-mail: guzanov\_bn@mail.ru

**Nikolay S. Michurov** — Senior Lecturer, Department of fire safety in construction, Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia.

<https://orcid.org/0000-0003-1775-6181>

E-mail: n.michurov@ya.ru

## Вклад авторов

**С.В. Анахов** — постановка цели и задачи исследования, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

**Б.Н. Гузанов** — научное руководство, формирование основной концепции, корректировка текста и выводов.

**Н.С. Мичуров** — подготовка и проведение экспериментов, осуществление расчетов, подготовка текста статьи.

## Contribution of the authors

**S.V. Anakhov** — formulation of the research objective and tasks, preparation of the manuscript, and formulation of conclusions.

**B.N. Guzanov** — scientific supervision, development of the main concept, and revision of the manuscript and conclusions.

**N.S. Michurov** — preparation and execution of experiments, calculations, and manuscript preparation.

*Статья поступила в редакцию 11.09.2024, доработана 01.10.2024, подписана в печать 06.11.2024*

*The article was submitted 11.09.2024, revised 01.10.2024, accepted for publication 06.11.2024*



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-62-76>

Научная статья

Research article



## Влияние легирования второй компонентой на биосовместимость и механические свойства сплавов Ti–Mo

А.С. Горнакова<sup>1</sup>, А. Корнева Сурмач<sup>2</sup>, К.М. Новрузов<sup>3</sup>, Д.Г. Шайсултанов<sup>4</sup>,  
Н.С. Афоникова<sup>1</sup>, Б.Б. Страумал<sup>1</sup>, А.И. Тюрин<sup>5</sup>, В.А. Тюрин<sup>5</sup>, Г.С. Давдян<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук  
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. Александра Крупковского Польской академии наук  
Польша, 30-059, Краков, ул. Реймонта, 25

<sup>3</sup> Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России  
Россия, 115522, г. Москва, Каширское шоссе, 24

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный морской технический университет  
Россия, 190121, г. Санкт-Петербург, ул. Лоцманская, 3

<sup>5</sup> Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина  
Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33

<sup>6</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»  
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Алена Сергеевна Горнакова (alenahas@issp.ac.ru)

**Аннотация:** Представлены результаты исследования двух сплавов на основе титана: Ti–10мас.%Mo и Ti–15мас.%Mo – для оценки перспектив их использования в качестве основы имплантируемых медицинских изделий для остеосинтеза. Образцы сплавов были изучены в трех состояниях: исходном (после изготовления), после отжига при температуре 1000 °С и после кручения под высоким давлением. Была исследована микроструктура сплавов с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Были измерены значения модуля Юнга и микро- и нанотвердости сплавов, а также изучено влияние сплавов при инкубации *in vitro* на жизнеспособность и поверхностную адгезию мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток человека. Сравнительный анализ характеристик исследованных образцов показал, что наиболее перспективным для использования в качестве основы ортопедических изделий является отожженный образец сплава Ti–15мас.%Mo, который оптимально сочетает хорошую биосовместимость, активную стимуляцию клеточной адгезии и низкие значения микротвердости (283 HV) и модуля Юнга (106 ГПа).

**Ключевые слова:** сплавы титан–молибден, биосовместимость, клеточная адгезия, фазовые превращения, кручение под высоким давлением, наноиндентирование, термообработка.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-00222,  
<https://rscf.ru/project/24-22-00222/>

Выражаем глубокую признательность ЦКП ИФТТ РАН за возможность проведения рентгеноструктурного и фазового анализов.

**Для цитирования:** Горнакова А.С., Корнева Сурмач А., Новрузов К.М., Шайсултанов Д.Г., Афоникова Н.С., Страумал Б.Б., Тюрин А.И., Тюрин В.А., Давдян Г.С. Влияние легирования второй компонентой на биосовместимость и механические свойства сплавов Ti–Mo. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(4):62–76. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-62-76>

# Effect of alloying with a second components on the biocompatibility and mechanical properties of Ti–Mo alloys

A.S. Gornakova<sup>1</sup>, A. Korneva Surmacz<sup>2</sup>, K.M. Novruzov<sup>3</sup>, D.G. Shaisultanov<sup>4</sup>, N.S. Afonikova<sup>1</sup>, B.B. Straumal<sup>1</sup>, A.I. Tyurin<sup>5</sup>, V.A. Tyurin<sup>5</sup>, G.S. Davdian<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup> Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences

2 Akademik Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

<sup>2</sup> Aleksander Krupkowski Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences

25 Reymonta Str., Krakow 30-059, Poland

<sup>3</sup> N.N. Blokhin National Medical Research Center of Oncology of the Ministry of Health of the Russia

24 Kashirskoye Highway, Moscow 115522, Russia

<sup>4</sup> Saint Petersburg Marine Technical University

3 Lotsmanskaya Str., Saint Petersburg 190121, Russia

<sup>5</sup> Tambov State University n.a. G.R. Derzhavin

33 Internatsionalnaya Str., Tambov 392000, Russia

<sup>6</sup> National University of Science and Technology “MISIS”

1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Alena S. Gornakova (alenahas@issp.ac.ru)

**Abstract:** This paper presents the results of a study on two titanium-based alloys — Ti–10wt.%Mo and Ti–15wt.%Mo — aimed at assessing their potential for use as base materials in implantable medical devices for osteosynthesis. The alloy samples were examined in three conditions: as-fabricated, after annealing at 1000 °C, and after high-pressure torsion. The microstructure of the alloys was analyzed using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The Young’s modulus, microhardness, and nanohardness values were measured, and the effect of the alloys on the viability and surface adhesion of human multipotent mesenchymal stromal cells during *in vitro* incubation was investigated. Comparative analysis of the obtained results revealed that the annealed Ti–15wt.%Mo alloy sample is the most promising candidate for orthopedic applications, as it exhibits an optimal combination of good biocompatibility, enhanced stimulation of cell adhesion, and relatively low microhardness (283 HV) and Young’s modulus (106 GPa).

**Keywords:** titanium–molybdenum alloys, biocompatibility, cell adhesion, phase transformations, high-pressure torsion, nanoindentation, heat treatment.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 24-22-00222, <https://rscf.ru/project/24-22-00222/>

The authors express their sincere gratitude to the Shared-Use Center of the Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences (ISSP RAS), for providing access to X-ray diffraction and phase analysis facilities.

**For citation:** Gornakova A.S., Korneva Surmacz A., Novruzov K.M., Shaisultanov D.G., Afonikova N.S., Straumal B.B., Tyurin A.I., Tyurin V.A., Davdian G.S. Effect of alloying with a second components on the biocompatibility and mechanical properties of Ti–Mo alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(4):62–76. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-4-62-76>

## Введение

Металлические имплантаты играют преобладающую роль в качестве структурных биоматериалов в реконструктивной хирургии, особенно в ортопедии, а в последнее время их стали применять и в нежестких тканях, таких как кровеносные сосуды. Имплантаты постоянно модернизируются и совершенствуются, а о существующих на сегодняшний день материалах написано большое

количество обзорных статей [1–4]. Во всех этих работах особое место занимают β-титановые сплавы как перспективные биоматериалы, идущие на замену α-титановым сплавам первого поколения, технически чистому титану и сплаву ВТ6.

Несмотря на то, что титановые сплавы выдержали испытание временем и на сегодня широко используются в различных ортопедических и

стоматологических целях [1], ведутся постоянные исследования по изменению их состава и характеристик поверхности для разработки материала, обладающего наилучшим сочетанием механических и химических свойств. Благодаря уникальным свойствам титана можно регулировать модуль упругости сплавов, приближаясь к модулю упругости кости, и все это возможно за счет легирования элементами, которые изменяют объемные доли фаз в материале [2].

Возникший интерес к сплавам Ti—Mo [5–9] как к новым перспективным материалам в биомедицине не спадает уже тридцать лет. Легирование титана молибденом обеспечивает материал высокой прочностью и низким модулем упругости.

При выборе сплавов для исследования Ti—10мас.%Mo и Ti—15мас.%Mo мы опирались на следующие соображения: во-первых, титан считается элементом с чрезвычайно низкой токсичностью для организма человека, высокой коррозионной стойкостью и устойчивостью к биодеградации, что подтверждено длительным опытом применения титана и его сплавов в медицинской клинической практике; во-вторых, молибден является  $\beta$ -стабилизирующим элементом с низкой степенью токсичности, его содержание в сплаве в количестве 15–20 мас. % может способствовать уменьшению модуля упругости и приведению механических свойств в соответствие с характеристиками костной ткани человека. Важной целью взаимодействия имплантата с окружающими тканями является предотвращение коррозии или деградации, разрушения кости, изменений в организме или нестабильности имплантата. Титановые сплавы биологически инертны, однако модификация морфологии поверхности (шероховатости), смачиваемости и т.д. способна повысить адгезию соединительно-тканых и, в частности, остеогенных клеток к их поверхности. Титан и титановые сплавы самопроизвольно образуют оксидный слой, который является очень стабильным и отделяет сплав от соседних тканей, обладая высокой устойчивостью к коррозии [10].

В настоящей работе рассматриваются вопросы не только улучшения механических характеристик исследуемых сплавов за счет различных методов обработки, но и определения влияния различных видов обработки на биосовместимость сплавов Ti—Mo.

Один из методов обработки материала, который позволяет кардинально изменить как механические свойства сплава [11–13], так и его мик-

роструктуру и фазовый состав [13; 14], — это интенсивная пластическая деформация [15–21]. В нашей работе был использован один из способов интенсивной пластической деформации — кручение под высоким давлением (КВД) — с целью выявить влияние этого вида обработки материала на аспекты биологической активности сплавов.

Цель данной работы — изучение влияния доли легирующего компонента и вида обработки (термообработка и кручение под высоким давлением) на механические свойства и биосовместимость сплавов Ti—10мас.%Mo и Ti—15мас.%Mo.

## Материалы и методики исследований

Слитки сплавов Ti—10Mo и Ti—15Mo (мас. %) были получены вакуумно-дуговой плавкой компонентов в атмосфере высокочистого аргона внутри водоохлаждаемой медной изложницы. Чистота легирующих элементов была не менее 99,9 мас. %. Для обеспечения химической однородности слитки переворачивали и переплавляли не менее 10 раз. Оборудование для выплавки слитков — установка «Arc-Melting AM200» (Bodelshausen, Германия). Полученные слитки диаметром 10 мм были нарезаны на шайбочки толщиной 0,7 мм. Первая серия образцов была исследована в исходном состоянии, вторая — после термической обработки (ТО) при  $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч, третья — после ТО и КВД. КВД-обработка была проведена при комнатной температуре: 5 оборотов под давлением 7 ГПа со скоростью вращения 1 об./мин на установке типа наковальни «Bridgman» с компьютерным управлением (W. Klement GmbH, Ланг, Австрия). После КВД толщина образцов составляла 0,35 мм. Были исследованы микроструктура и фазовый состав всех образцов. С помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) были определены фазовый состав, доли фаз и параметры решеток. Съемка образцов производилась на дифрактометре «SmartLab» (Rigaku Corporation, Япония) при излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$  и длине волны 0,15419 нм. Для расчетов параметров была использована программа «PowderCell 2.4» (PowderCell for Windows, Version 2.4. 08.03.2000 (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM, Берлин)). Микроструктуру образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (СЭМ) «Quanta 3D FEG» (Thermo Fisher FEI Company, США) с дополнительной ионной колонкой FIB, интегрированного с системой EDAX Trident.

Наноиндентирование поверхности образца осуществлялось на трибоиндентере «Hysitron TI 950» (Bruker, США), оснащенном индентором Берковича. Измерения проводились вдоль диаметра образцов ( $70 \pm 10$  измерений); скорость нагружения была постоянной и равной 40 мН/с. Перед измерениями поверхность образцов была отполирована алмазной пастой с размером зерен 1 мкм. Численные значения нанотвердости ( $H$ ) и модуля Юнга ( $E$ ) исследуемых образцов были определены с использованием метода Оливера—Фарра, основанного на характеристических  $P$ – $h$ -диаграммах [21–23]. Микротвердость образцов была измерена с помощью прибора ИТВ-1-МС (ООО «Метро-тест», Россия), оснащенного камерой МС-5.3 с программным обеспечением «ЛОМО-Microsystems MCview». Средние значения микротвердости были основаны на измерениях 10 отпечатков индентора при нагрузке 100 г.

В качестве биологической модели использовали мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки (ММСК) человека (коллекция НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина). Клетки суспендировали в ростовой среде на основе RPMI-1640 (ПанЭко, Россия), дополненной 10 %-ной эмбриональной телячьей сывороткой, 1 %-ным пенициллином и 2мМ L-глутамин (ПанЭко, Россия). Концентрация клеток соответствовала 132 000 кл/мл.

Образцы сплавов обрабатывали ультразвуком (Одасервис, Россия) в дистиллированной воде при температуре  $21 \pm 1$  °С в течение 15 мин, затем погружали в раствор 60 %-ного этанола на 4 ч с последующим высушиванием в стерильной атмосфере, а затем распределяли по одному в лунках 24-луночного планшета (Costar, США). Суспензию клеток наносили на поверхность образцов в объеме 20 мкл, выдерживали 20 мин при температуре 37 °С в атмосфере с 5 % углекислого газа. В контроле клеточную суспензию в том же объеме наносили на дно лунки планшета. Затем во все лунки добавляли по 2 мл питательной среды и инкубировали в течение 1 и 5 суток в вышеуказанных условиях.

Для оценки биосовместимости изучаемых образцов сплавов оценивали изменение под их воздействием жизнеспособности культуры ММСК в сравнении с контролем через 1 сутки инкубации с использованием МТТ-теста. С этой целью клетки обрабатывали, как было описано ранее [22], через 4 ч инкубации супернатант осторожно удаляли, к осадку с клетками добавляли диметилсульфоксид и измеряли оптическую плотность раствора при

длине волны 540 нм на планшетном ридере «Spark» (Tecan, Швейцария) против интактной ростовой среды. Образцы сплавов идентифицировали как биосовместимые, если их воздействие не приводило к достоверному снижению жизнеспособности клеток в сравнении с контролем.

Для оценки клеточной адгезии образцы сплавов с ММСК обрабатывали раствором «Calcein AM» (Sigma, США) в соответствии с инструкцией производителя через 5 суток культивирования. Клетки на поверхности образцов изучали методом флуоресцентной микроскопии с помощью клеточного анализатора «LionHeart FX» (Perkin Elmer, США). Для количественной оценки интенсивности поверхностной клеточной адгезии образцы сплавов с клетками переносили в пустые лунки планшета, а из лунок с контролем удаляли ростовую среду. Затем в лунки с образцами и в контроль вносили по 1 мл свежей ростовой среды, а затем оценивали жизнеспособность адгезированных клеток с использованием МТТ-теста, как описано выше.

Был проведен статистический анализ. Для изучения каждого параметра было использовано не менее 3 образцов сплавов каждого типа. Результаты оценки жизнеспособности ММСК и клеточной адгезии были описаны в формате среднего значения и стандартной девиации по данным измерений в триплетах. Сравнительный анализ проводили с расчетом медианного критерия. Различия с контролем считали достоверными при  $p < 0,05$ .

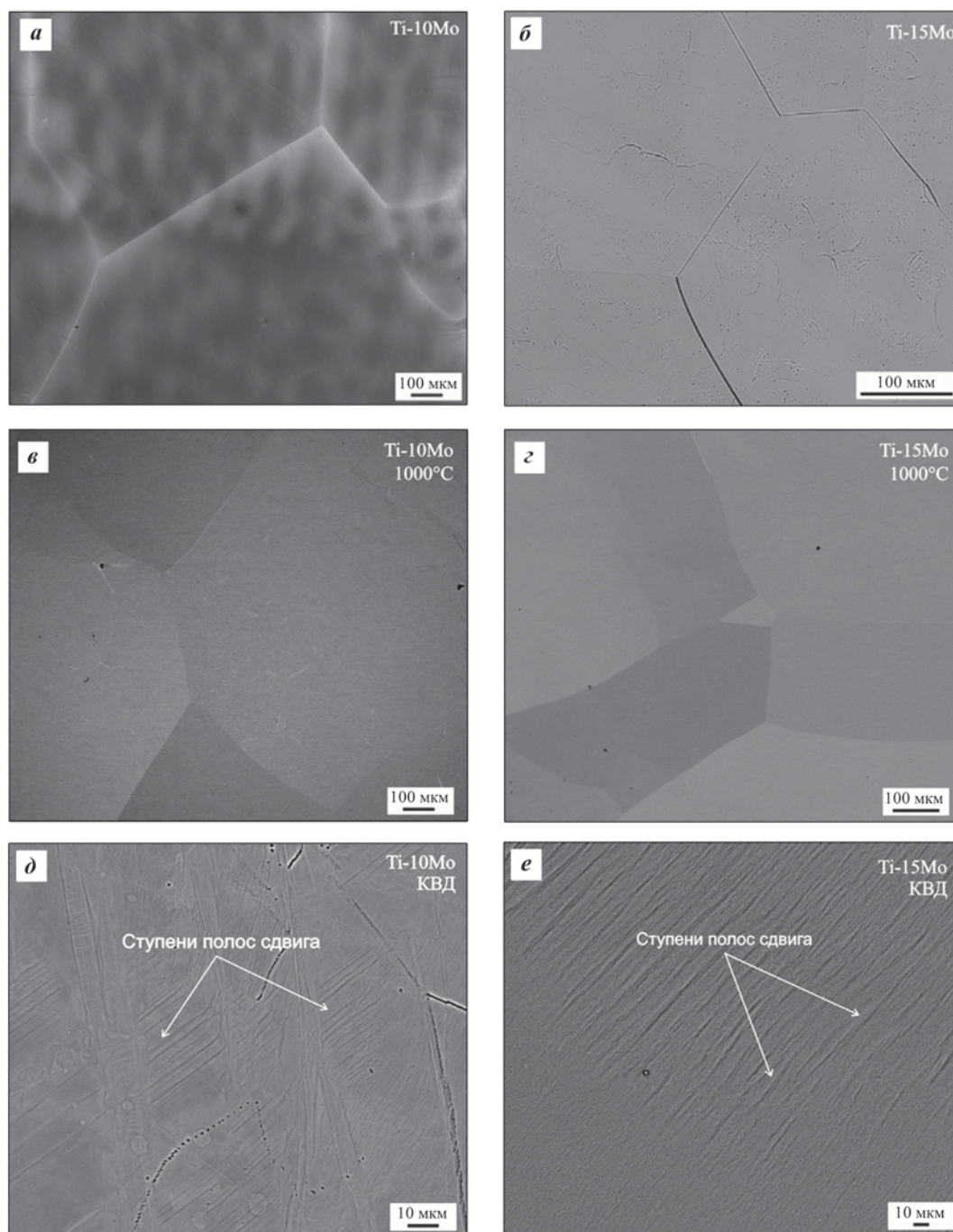
## Результаты

### Микроструктура и фазовый состав образцов в исходном состоянии, после термообработки и после КВД-обработки

Результаты СЭМ и РСА получены для двух исследованных сплавов в трех состояниях: исходном (после изготовления слитков), после термообработки и после КВД-обработки. Образцы в исходном состоянии (рис. 1, а, б) и после отжига (рис. 1, в, г) представляют собой крупнокристаллические поликристаллы. Хотелось бы отметить, что распределение компонент неравномерное (рис. 1, а), каждое зерно состоит из субзерен, средний размер которых составляет 100–150 нм.

Существенные изменения претерпевают микроструктуры сплавов после КВД-обработки (рис. 1, д, е). Размер зерна по СЭМ-изображениям не определить, но видны другие структурные





**Рис. 1.** СЭМ-изображения микроструктур сплавов

*a, б* — в исходном состоянии; *в, з* — после отжига, *д, е* — после КВД-обработки

*a, в, д* — сплав Ti–10Mo; *б, з, е* — сплав Ti–15Mo

**Fig. 1.** SEM micrographs of the alloy microstructures

*a, б* — as-fabricated; *в, з* — after annealing; *д, е* — after high-pressure torsion (HPT) processing

*a, в, д* — Ti–10Mo alloy; *б, з, е* — Ti–15Mo alloy

особенности материалов, например полосы сдвига. На поверхности сплава Ti–15Mo (рис. 1, *е*) они представляют собой отдельные области, что, скорее всего, можно отнести к различно ориентированным зернам.

На рис. 2 приведены рентгенограммы для двух исследуемых сплавов в трех состояниях.

В табл. 1 и 2 представлены результаты РФА-исследований, а именно фазовый состав, параметры решеток фаз и их объемная доля, образцов сплавов



Таблица 1. Фазовый состав, параметры решеток и доля фаз для сплава Ti–10Mo

Table 1. Phase composition, lattice parameters, and phase fraction for the Ti–10 Mo alloy

Состояние сплава	$\alpha$			$\beta\text{Ti}$		$\beta\text{Mo}$	
	$V, \%$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$V, \%$	$a, \text{нм}$	$V, \%$	$a, \text{нм}$
Исходное	4	0,2951	0,4688	84	0,3257	12	0,3216
После отжига (1000 °C)	—	—	—	100	0,3275	—	—
После КВД	—	—	—	99,5	0,3259	—	—

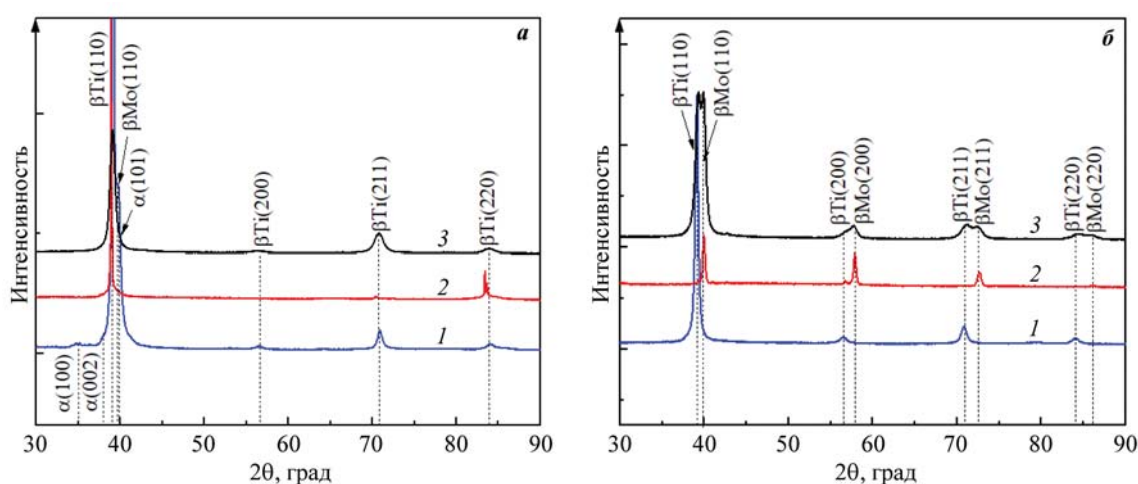
Рис. 2. Рентгенограммы образцов сплавов Ti–10Mo и Ti–15Mo в исходном состоянии (1), после отжига при  $t = 1000$  °C (2) и после КВД-обработки (3) $a$  – Ti–10Mo,  $b$  – Ti–15MoFig. 2. X-ray diffraction patterns of Ti–10Mo and Ti–15Mo alloys in three conditions: as-fabricated (1), annealed at  $t = 1000$  °C (2), and HPT-processed (3) $a$  – Ti–10Mo,  $b$  – Ti–15Mo

Таблица 2. Фазовый состав, параметры решеток и доля фаз для сплава Ti–15Mo

Table 2. Phase composition, lattice parameters, and phase fraction for the Ti–15Mo alloy

Состояние сплава	$\beta\text{Ti}$		$\beta\text{Mo}$	
	$V, \%$	$a, \text{нм}$	$V, \%$	$a, \text{нм}$
Исходное	100	0,3257	—	—
После отжига (1000 °C)	94	0,3246	4	0,3189
После КВД	55	0,3246	45	0,3196

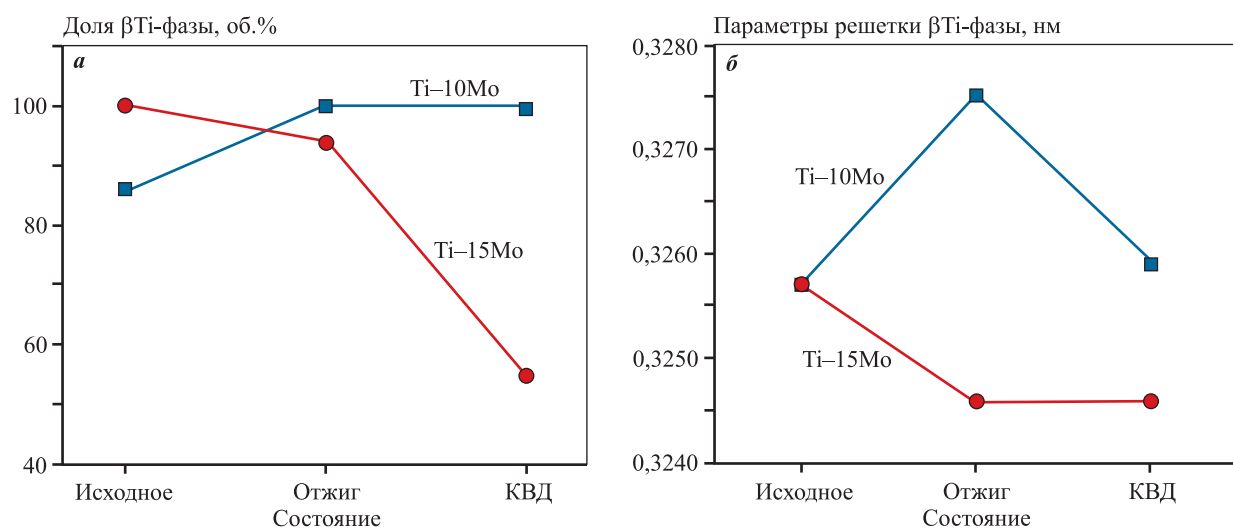
Ti–10Mo и Ti–15Mo. Во всех изученных образцах основной фазой является  $\beta\text{Ti}$ -фаза.

По данным рентгенофазового анализа были рассчитаны объемная доля  $\beta\text{Ti}$ -фазы (рис. 3,  $a$ ) и параметры ее решетки (рис. 3,  $b$ ) для двух сплавов в трех состояниях. В исходном и отожженном со-

стояниях образцы являются крупнокристаллическими и объемная доля  $\beta\text{Ti}$ -фазы в них близка. Параметры решеток отожженных образцов значительно отличаются от исходного состояния, что связано с обогащением  $\beta\text{Ti}$ -фазы молибденом. Если в сплаве с 10 мас. % Mo весь молибден находится в  $\beta\text{Ti}$ -фазе, то в сплаве с 15 мас. % Mo избыток молибдена образует вторую кубическую фазу  $\beta\text{Mo}$ . Фазовые превращения при КВД-обработке материала приводят не только к изменению соотношения доли фаз  $\beta\text{Ti}/\beta\text{Mo}$ , но и, соответственно, к изменению параметров решеток фаз твердых растворов.

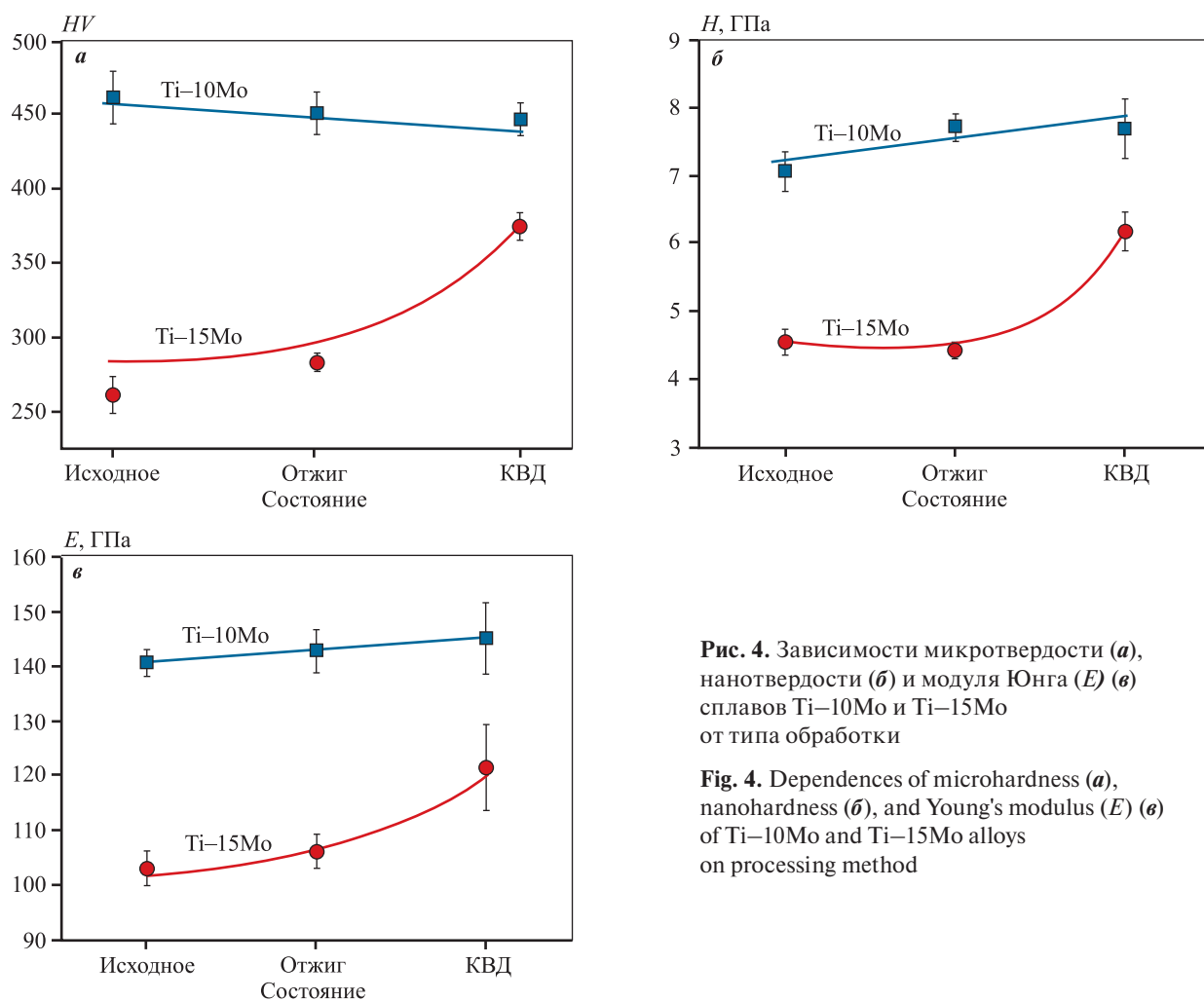
### Механические свойства сплавов

На исследуемых образцах были проведены измерения микротвердости (рис. 4,  $a$ ), а с помощью наноиндентирования были рассчитаны средние значения нанотвердости (рис. 4,  $b$ ) и модуля Юнга



**Рис. 3.** Зависимости объемной доли  $\beta$ Ti-фазы (а) и параметров решетки  $\beta$ Ti-фазы (б) для сплавов Ti-10Mo и Ti-15Mo от вида обработки

**Fig. 3.** Volume fraction of the  $\beta$ -Ti phase (a) and lattice parameter of the  $\beta$ -Ti phase (b) for Ti-10 Mo and Ti-15 Mo alloys depending on the processing method



**Рис. 4.** Зависимости микротвердости (а), нанотвердости (б) и модуля Юнга (в) сплавов Ti-10Mo и Ti-15Mo от типа обработки

**Fig. 4.** Dependences of microhardness (a), nanohardness (b), and Young's modulus (E) (в) of Ti-10Mo and Ti-15Mo alloys on processing method

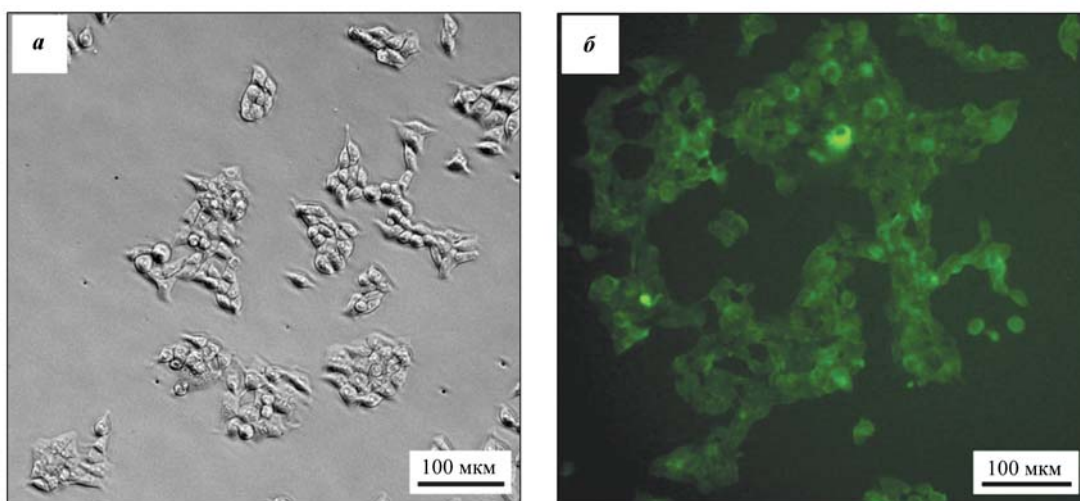
(рис. 4, в). Зависимости микротвердости и нано-твердости показали общий характер поведения материалов. Увеличение доли молибдена в титановом сплаве привело к уменьшению значений измеряемых показателей. Микроструктура, фазовый состав и механические свойства образцов после изготовления и после отжига почти идентичны. По сути, мы провели гомогенизирующий отжиг при  $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , который устранил химическую и структурную неоднородность в образцах. Отметим, что интенсивная пластическая деформация приводит к измельчению размера зерна и фазовым превращениям в металлах и сплавах, а следовательно, происходит изменение механических свойств материала. Для сплава Ti–10Mo таких изменений нет. Мы предполагаем, что ключевую роль в исследованных сплавах играет фазовое превращение при КВД, а именно образование  $\beta$ Mo-фазы в сплаве Ti–15Mo, которое привело к изменению механических свойств.

### Биосовместимость образцов и стимуляция клеточной адгезии

В качестве клеточной модели были использованы ММСК, поскольку, в зависимости от воздействующих факторов, они могут дифференцироваться в различные соединительно-тканые клетки, участвующие в формировании костей,

хрящей, стромы, мышц, сосудов, сухожилий и т.д. [23]. Предполагается, что именно эти типы тканей будут находиться в контакте с разрабатываемыми изделиями после имплантации при остеореконструктивных хирургических вмешательствах. Для обеспечения стабильности остеосинтеза материал металлоконструкции должен соответствовать требованиям биосовместимости, т.е. не оказывать цитотоксического воздействия при контакте и стимулировать поверхностную клеточную адгезию. Морфологически ММСК представляют собой крупные полигональные клетки размером 20–50 мкм и более. Они обладают способностью к адгезии на поверхности матрикса, длительному поддержанию жизнеспособности и пролиферации в условиях *in vitro*, обеспечивая колонизацию клеточной культурой поверхности экспериментальных образцов (рис. 5). Прижизненная окраска клеток красителем «Calcein AM» обеспечивает визуализацию клеток с выраженной ферментативной активностью, в результате чего наблюдают флуоресценцию цитоплазмы живых клеток.

Использование данного методического подхода позволило нам удостоверить адгезию клеток к поверхности всех исследованных образцов на основе сплавов Ti–Mo (рис. 6). Анализ приведенных данных показывает, что клетки не только активно прикреплялись к поверхности образца в



**Рис. 5.** Морфология, жизнеспособность и адгезионный потенциал ММСК (контроль), использованных в качестве клеточной модели для оценки адгезионных свойств изучаемых сплавов

*a* – фазово-контрастная микроскопия, без окраски

*б* – флуоресцентная микроскопия, дополненная использованием фазового контраста, окраска клеток «Calcein AM»

**Fig. 5.** Morphology, viability, and adhesion potential of MSCs (control) used as a cellular model for evaluating the adhesion properties of the studied alloys

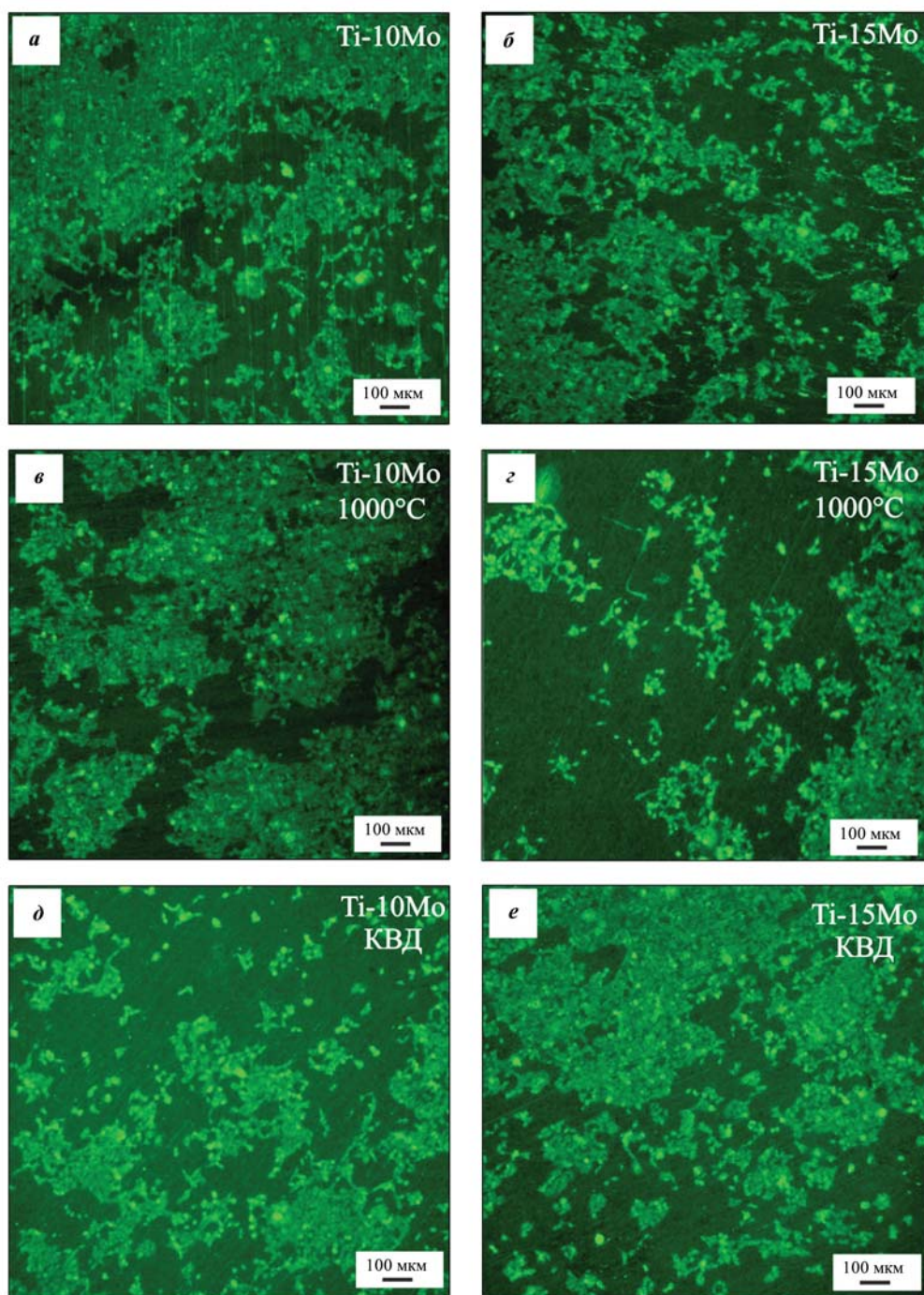
*a* – phase contrast microscopy, unstained

*б* – fluorescence microscopy, with phase contrast Calcein AM cell staining



процессе совместной инкубации, но и сохраняли способность к пролиферации, т.е. делению на поверхности образцов, обеспечивая ее колонизацию.

В целом, интенсивность колонизации клетками поверхности образцов была примерно одинаковой, но можно отметить, что активность клеток



**Рис. 6.** Колонизация и адгезия ММСК на поверхности образцов сплавов на основе Ti–Mo

Флуоресцентная микроскопия. Окраска клеток – «Calcein AM» (зеленая флуоресценция)

*a, б* – в исходном состоянии; *в, з* – после отжига (1000 °C), *д, е* – после КВД-обработки

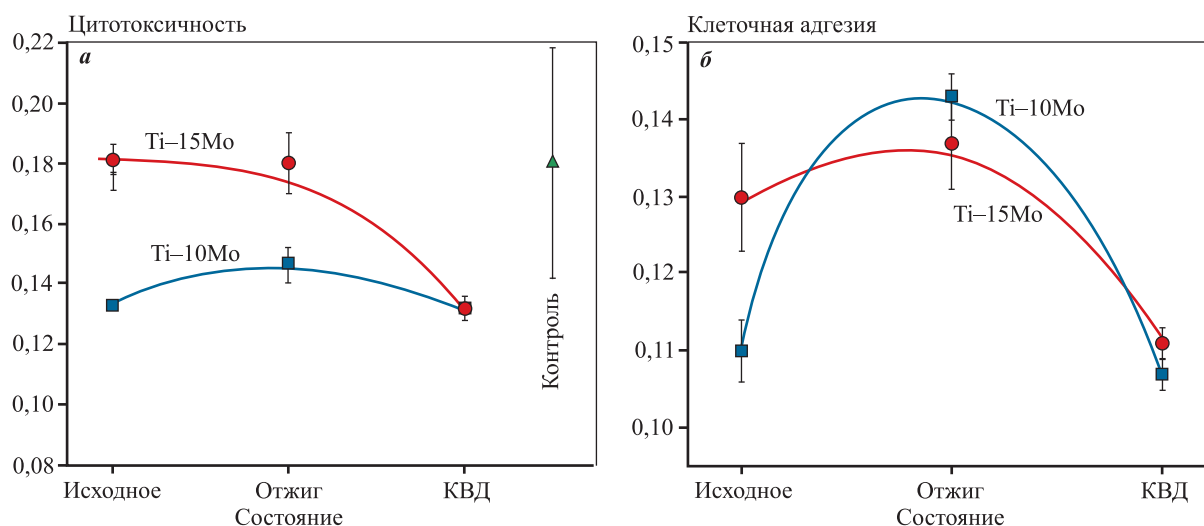
*a, в, д* – сплав Ti–10Mo; *б, з, е* – сплав Ti–15Mo

**Fig. 6.** Colonization and adhesion of MSCs on the surface of Ti–Mo alloy samples

Fluorescence microscopy, Calcein AM staining, green fluorescence

*a, б* – as-fabricated; *в, з* – after annealing (1000 °C); *д, е* – after HPT processing

*a, в, д* – Ti–10 Mo alloy; *б, з, е* – Ti–15 Mo alloy



**Рис. 7.** Зависимости цитотоксичности (а) и клеточной адгезии (б) сплавов Ti–10Mo и Ti–15Mo от вида обработки

**Fig. 7.** Dependences of cytotoxicity (a) and cell adhesion (b) of Ti–10wt.%Mo and Ti–15wt.%Mo alloys on processing method

на поверхности сплава Ti–15Mo была несколько выше в сравнении со сплавом Ti–10Mo. При этом колонизация поверхности сплава Ti–10Mo после КВД-обработки была несколько ниже в сравнении с образцами в исходном состоянии или после отжига при 1000 °С.

Данные, приведенные на рис. 7, а, показывают, что все исследованные образцы не оказывали достоверного цитотоксического воздействия на ММСК, поскольку после инкубации в течение 1 суток не наблюдалось достоверного снижения жизнеспособности клеточной культуры в сравнении с контролем ( $p > 0,05$ ), что соответствует требованиям, предъявляемым к биосовместимым материалам медицинского назначения. Однако можно заметить, что обработка методом КВД стимулирует тенденцию угнетения этого показателя.

Количественная оценка активности клеток на поверхности образцов сплавов в конце периода наблюдения демонстрирует, что максимальные значения этого показателя были после отжига образцов, а минимальные — после КВД-обработки.

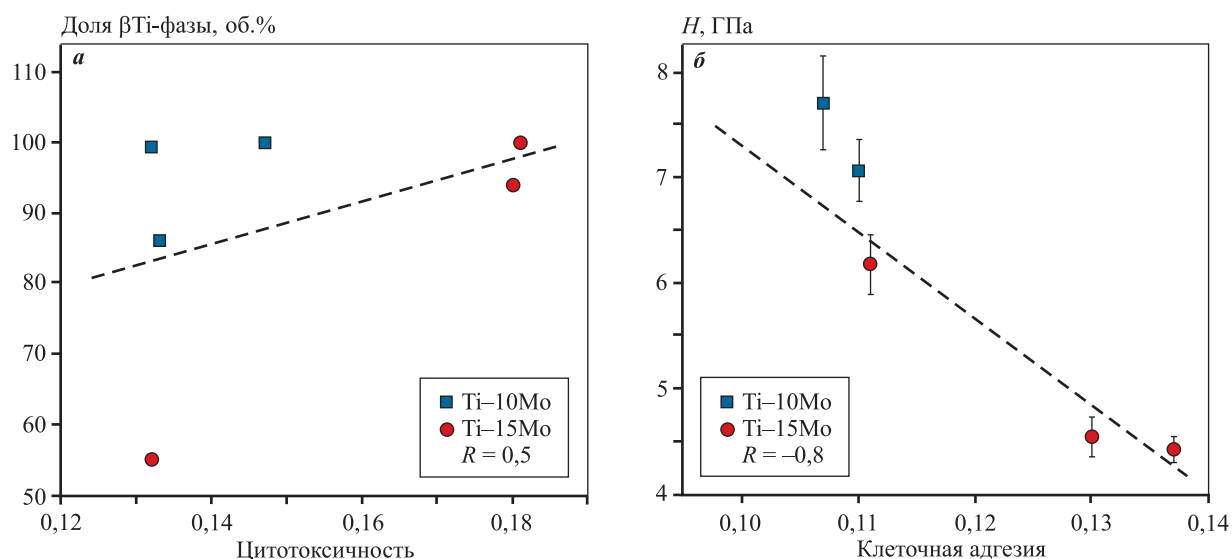
## Обсуждение полученных результатов

Хотелось бы отметить, что разные методы изготовления и чистота исходных компонентов влияют не только на фазовый состав полученных слитков, но и, соответственно, на механические свойства материалов. Как пример, в работе [5] исследовали серию бинарных сплавов Ti–Mo с содержа-

нием молибдена от 6 до 20 мас. %. Слитки были изготовлены с использованием промышленного литья методом дуговой плавки. Сплавы не подвергались обработке, а исследовались в состоянии после изготовления. Два сплава: Ti–10мас.%Mo и Ti–15мас.%Mo, содержащие только  $\beta$ -фазу, проявили различные механические свойства. Например, значения прочности на изгиб и твердости у сплава, содержащего 10 мас. % Mo, были выше, чем у сплава Ti–15мас.%Mo. При попытке провести сравнительный анализ с данными этой работы мы получаем различный фазовый состав одних и тех же сплавов и, как следствие, различные механические свойства.

В работе [6] при изучении сплавов Ti–10мас.%Mo и Ti–20мас.%Mo было показано, что механические свойства и микроструктура материалов зависят от вида обработки (в данном случае проводилась холодная прокатка). Авторы [6] сделали заключение, что исследованные ими Ti–Mo-сплавы больше подходят для биомедицинских применений, чем обычные металлические биоматериалы, так как обладают низким пределом текучести и хорошей пластичностью. При этом был сделан вывод о перспективности сплава Ti–10мас.%Mo. Сопоставить данные, полученные в работе [6] и в настоящей работе, нет возможности, так как использовались разные методы обработки и характеристики материалов, но однозначно можно утверждать о влиянии вида обработки материала на его свойства и фазовый состав.





**Рис. 8.** Зависимости цитотоксичности (а) и клеточной адгезии (б) сплавов Ti–10Mo и Ti–15Mo от доли  $\beta$ Ti-фазы (а) и твердости (б)

**Fig. 8.** Dependences of cytotoxicity (a) and cell adhesion (b) of Ti–10Mo and Ti–15Mo alloys on the volume fraction (a) of the  $\beta$ -Ti phase and hardness (b)

Авторы [7] исследовали серию бинарных сплавов Ti–Mo с содержанием молибдена от 15 до 18 мас. %. Было показано, что сплав Ti–17мас.%Mo обладает низкой упругостью, высокой прочностью на растяжение и хорошей пластичностью, что делает его перспективным для использования в медицине.

Разработанный группой авторов [8] сплав Ti–15,05мас.%Mo показал хорошую перспективность применения для ортопедических имплантатов: значение твердости материала — 350 HV, модуль упругости — 70 ГПа.

Хотелось бы упомянуть еще работу [9], в которой авторам с помощью наноиндентирования удалось измерить твердость и модуль Юнга отдельных фаз. Так, для сплава Ti–12Mo разница в значениях твердости между  $\alpha$  и  $\beta$ -фазами составила примерно 35 % (3,96 и 5,97 ГПа соответственно). Для модуля упругости разница составила 20 % (114 ГПа — значение для  $\beta$ -фазы, 141,7 ГПа — для  $\alpha$ -фазы). Сплавы в работе [9] были изготовлены методом искрового плазменного спекания из порошков титана и молибдена.

Исходя из вышеуказанных сведений о влиянии изготовления и метода обработки сплавов на свойства материалов, в настоящей работе были выбраны два сплава: Ti–10мас.%Mo и Ti–15мас.%Mo, которые проявляют перспективные механические свойства для применения в биомедицине. Плюсом нашей работы явилась возможность провести пол-

ные исследования материалов с использованием методик СЭМ, РСА, наноиндентирования, а также выполнить исследования на биосовместимость материалов.

Изучение изменения жизнеспособности клеток в процессе инкубации показало, что все исследованные образцы по данному параметру могут быть отнесены к биосовместимым, однако отожженные образцы наиболее безопасны для жизнеспособности ММСК. Согласно результатам по клеточной адгезии установлено, что все образцы сплавов Ti–Mo стимулировали адгезию ММСК к своей поверхности, но наиболее интенсивную активность проявляли отожженные образцы. Учитывая остеогенный потенциал ММСК, можно констатировать, что сплавы Ti–10Mo и Ti–15Mo после термообработки при 1000 °C могут быть охарактеризованы как биосовместимые и обладающие потенциалом osteoconductivity, т.е. способны стимулировать формирование костной ткани на своей поверхности для ускорения остеоинтеграции имплантата.

Интересен вопрос о возможной корреляции цитотоксичности и клеточной адгезии с такими параметрами материала, как фазовый состав, твердость и модуль Юнга. Положительный коэффициент корреляции  $R = 0,5$  был получен от доли  $\beta$ Ti-фазы и для цитотоксичности (как пример, см. рис. 8, а), и для клеточной адгезии. Отрицательные значения коэффициента корреляции  $R$  получены

для твердости (как пример, см. рис. 8, б) и модуля Юнга.

По результатам оценки коэффициента корреляции можно предложить, что ключевую роль в биосовместимости материалов играют не механические свойства сплавов Ti—Mo, а фазовый состав и вид обработки материала.

## Заключение

Проведенные эксперименты показали, что все изученные образцы сплавов Ti—Mo могут быть отнесены к биосовместимым, поскольку при инкубации *in vitro* с нетрансформированными клетками не оказывают достоверно выраженного цитотоксического и гемолитического эффекта. Кроме того, установлено, что все образцы стимулируют поверхностную колонизацию клетками с остеогенным потенциалом, что позволяет предположить, что после внутрикостной имплантации они будут ускоренно интегрированы в костную ткань, стимулируя формирование костной мозоли в контактной области.

Показано, что КВД-обработка материалов приводит к уменьшению значений параметров цитотоксичности и клеточной адгезии для обоих исследованных сплавов Ti—Mo. При этом более высокие значения клеточной адгезии и цитотоксичности зафиксированы у отоженных образцов сплавов Ti—Mo.

Рассчитанные положительные коэффициенты корреляции для цитотоксичности и клеточной адгезии от доли βTi-фазы для обоих сплавов Ti—10Mo и Ti—15Mo говорят о приоритетном влиянии фазового состава на биосовместимость материала.

## Список литературы/References

1. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R*. 2015;(87):1–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
2. Kolli R.P., Devaraj A. A review of metastable beta titanium alloys. *Metals*. 2018;8(7):506. <http://dx.doi.org/10.3390/met8070506>
3. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants — A review. *Progress in Materials Science*. 2009;54(3):397–425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
4. Kaur M., Singh K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2019;102: 844–862. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>
5. Ho W.F., Ju C.P., Chern Lin J.H. Structure and properties of cast binary Ti—Mo alloys. *Biomaterials*. 1999;20(22):2115–2122. [http://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00114-3](http://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00114-3)
6. Zhou Y.-L., Luo D.-M. Microstructures and mechanical properties of Ti—Mo alloys cold-rolled and heat treated. *Materials Characterization*. 2011;62(10):931–937. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.010>
7. Zhao X., Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Beta type Ti—Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomaterialia*. 2012;8(5): 1990–1997. <http://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.02.004>
8. Moshokoa N., Raganya L., Obadele B.A., Machaka R., Makhatha M.E. Microstructural and mechanical properties of Ti—Mo alloys designed by the cluster plus glue atom model for biomedical application. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020;111:1237–1246. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06208-7>
9. Asl M.S., Delbari S.A., Azadbeh M., Namini A.S., Mehrabian M., Nguyen V.-H., Le Q.V., Shokouhimehr M., Mohammadi M. Nanoindentational and conventional mechanical properties of spark plasma sintered Ti—Mo alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(5):10647–10658. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.066>
10. Verestiuc L., Spataru M.-C., Baltatu M.S., Butnaru M., Solcan C., Sandu A.V., Voiculescu I., Geanta V., Vizureanu P. New Ti—Mo—Si materials for bone prosthesis applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2021;113:104198. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104198>
11. Edalati K., Ahmed A.Q., Akrami S., Ameyama K., Aptukov V., Asfandiyarov R.N., Ashida M., Astanin V., Bachmaier A., Beloshenko V., Bobruk E.V., Bryła K., Cabrera J.M., Carvalho A.P., Chinh N.Q., Choi I.C., Chulist R., Cubero-Sesin J.M., Davdian G., Demirtas M., Zhu Y.T. Severe plastic deformation for producing superfunctional ultrafine-grained and heterostructured materials: An interdisciplinary review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;1002:174667. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174667>
12. Edalati K., Matsubara E., Horita Z. Processing pure Ti by high-pressure torsion in wide ranges of pressures and strain. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2009;40:2079–2086. <http://doi.org/10.1007/s11661-009-9890-5>
13. Gornakova A.S., Korneva A., Tyurin A.I., Afonikova N.S.,

- Kilmametov A.R., Straumal B.B. Omega phase formation and mechanical properties of Ti–1.5 wt.% Mo and Ti–15 wt.% Mo alloys after high-pressure torsion. *Processes*. 2023;11(1):221.  
<https://doi.org/10.3390/pr11010221>
14. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Mazilkin A.A., Valiev R.Z., Afonikova N.S., Gornakova A.S., Hahn H. Diffusive and displacive phase transitions in Ti–Fe and Ti–Co alloys under high pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;735:2281–2286.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.317>
15. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*. 2000;45(2):103–189.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
16. Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Gornakova A.S., Khorosheva M.A., Straumal P.B., Prokofiev P.A., Bradai D., Kilmametov A.R. Competition between the formation and decomposition of a solid solution in Al–Cu alloys under high-pressure torsion. *JETP Letters*. 2025;121: 619–624.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364025605822>
17. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*. 2008;53(6):893–979.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>
18. Гатина С.А. Фазовые превращения и механические свойства псевдо-β-сплава Ti–15Mo, подвергнутого интенсивной пластической деформации: Дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский гос. авиационный технический университет, 2016.
19. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Gondek Ł., Wierzbicka-Miernik A., Lityńska-Dobrzyńska L., Cios G., Chulist R., Zieba P. Thermal stability and microhardness of metastable ω-phase in the Ti–3.3 at.% Co alloy subjected to high pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;834:155132.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155132>
20. Korneva A., Straumal B., Kilmametov A., Gornakova A., Wierzbicka-Miernik A., Lityńska-Dobrzyńska L., Chulist R., Gondek Ł., Cios G., Zieba P. Omega phase formation in Ti–3wt.%Nb alloy induced by high-pressure torsion. *Materials*. 2021;14(9):2262.  
<https://doi.org/10.3390/ma14092262>
21. Rogachev S.O., Nikulin S.A., Khatkevich V.M., Sundeev R.V., Komissarov A.A. Features of structure formation in layered metallic materials processed by high pressure torsion. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2020;51:1781–1788.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05654-y>
22. Anisimova N., Kiselevskiy M., Martynenko N., Straumal B., Willumeit-Römer R., Dobatkin S., Estrin Yu. Cytotoxicity of biodegradable magnesium alloy WE43 to tumor cells in vitro: Bioresorbable implants with antitumor activity. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*. 2020;108(1):167–173.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.34375>
23. Миланов Н.О., Старцева О.И., Истранов А.Л., Мельников Д.В., Захаренко А.С. Перспективы клинического применения стволовых клеток жировой ткани в пластической хирургии и регенеративной медицине. *Хирургия. Журнал им. Н.И. Пирогова*. 2014;(4):70–76.  
Milanov N.O., Startseva O.I., Istranov A.L., Mel'nikov D.V., Zakharenko A.S. Prospects of clinical application of stem cells of adipose tissue in plastic surgery and regenerative medicine. *Pirogov Russian Journal of Surgery*. 2014;(4):70–76. (In Russ.). <https://www.mediasphera.ru/issues/khirurgiya-zhurnal-im-n-i-pirogova/2014/4/downloads/ru/030023-12072014416>

## Информация об авторах

**Алена Сергеевна Горнакова** — к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник Института физики твердого тела (ИФТТ) РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-8035-0902>

E-mail: alenahas@issp.ac.ru

**Анна Корнева Сурмач** — д.т.н., доцент Института металлургии и материаловедения Польской академии наук.

<https://orcid.org/0000-0001-7902-0335>

E-mail: a.korniewa@imim.pl

**Керям Мурсали оглы Новрузов** — лаборант-исследователь лаборатории клеточного иммунитета Национального медицинского исследовательского центра онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России.

<https://orcid.org/0000-0002-0773-255X>

E-mail: nkeryam@gmail.com

**Дмитрий Георгиевич Шайсултанов** — к.т.н., заведующий лабораторией кафедры материаловедения и технологии материалов Санкт-Петербургского государственного морского технического университета.

<https://orcid.org/0000-0002-3914-7793>

E-mail: shaysultanov@bsuedu.ru

**Наталья Сергеевна Афоникова** — к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник ИФТТ РАН.

<https://orcid.org/0009-0001-3073-262X>

E-mail: natasha@issp.ac.ru

**Борис Борисович Страумал** — д.ф.-м.н., заведующий лабораторией, гл. науч. сотрудник ИФТТ РАН.

<https://orcid.org/0000-0001-5601-0660>

E-mail: straumal@issp.ac.ru

**Александр Иванович Тюрин** — к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотрудник Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина (НОЦ «НМиНТ» ТГУ им. Г.Р. Державина).

<https://orcid.org/0000-0001-8020-2507>

E-mail: tyurinalalexander@yandex.ru

**Владимир Александрович Тюрин** — инженер НОЦ «НМиНТ» ТГУ им. Г.Р. Державина.

<https://orcid.org/0009-0008-5481-4751>

E-mail: va068@bk.ru

**Григорий Сергеевич Давдян** — аспирант Национального исследовательского технологического университета «МИСИС»; мл. науч. сотрудник ИФТТ РАН.

<https://orcid.org/0000-0002-2529-0804>

E-mail: faberest@yandex.ru

## Information about the authors

**Alena S. Gornakova** — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences (ISSP RAS).

<https://orcid.org/0000-0002-8035-0902>

E-mail: alenahas@issp.ac.ru

**Anna Korneva Surmacz** — Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Institute of Metallurgy and Materials Science of the Polish Academy of Sciences.

<https://orcid.org/0000-0001-7902-0335>

E-mail: a.korniewa@imim.pl

**Keryam Mursali oglu Novruzov** — Laboratory Assistant Researcher, Laboratory of Cellular Immunity, N.N. Blokhin National Medical Research Center of Oncology of the Ministry of Health of the Russia.

<https://orcid.org/0000-0002-0773-255X>

E-mail: nkeryam@gmail.com

**Dmitry G. Shaisultanov** — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory, Department of Materials Science and Technology, Saint Petersburg Marine Technical University.

<https://orcid.org/0000-0002-3914-7793>

E-mail: shaysultanov@bsuedu.ru

**Natalia S. Afonikova** — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, ISSP RAS.

<https://orcid.org/0009-0001-3073-262X>

E-mail: natasha@issp.ac.ru

**Boris B. Straumal** — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory, Leading Researcher, ISSP RAS.

<https://orcid.org/0000-0001-5601-0660>

E-mail: straumal@issp.ac.ru

**Alexander I. Tyurin** — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Senior Researcher, Scientific and Educational Center “Nanomaterials and Nanotechnologies” of the Tambov State University n.a. G.R. Derzhavin.

<https://orcid.org/0000-0001-8020-2507>

E-mail: tyurinalalexander@yandex.ru

**Vladimir A. Tyurin** — Engineer, Scientific and Educational Center “Nanomaterials and Nanotechnologies” of the Tambov State University n.a. G.R. Derzhavin.

<https://orcid.org/0009-0008-5481-4751>

E-mail: va068@bk.ru

**Grigori S. Davdian** — Postgraduate Student of the National University of Science and Technology “MISIS”, Junior Researcher of the ISSP RAS.

<https://orcid.org/0000-0002-2529-0804>

E-mail: faberest@yandex.ru

## Вклад авторов

**А.С. Горнакова** — определение цели работы, общее курирование работы, написание статьи.

**А. Корнева Сурмач** — исследования на сканирующем электронном микроскопе, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

**К.М. Новрузов** — исследование клеточной адгезии сплавов титан–молибден, участие в обсуждении результатов.

**Д.Г. Шайсултанов** — изготовление слитков титан–молибден.

**Н.С. Афоникова** — рентгеноструктурный и фазовый анализы.

**Б.Б. Страумал** — кручение под высоким давлением, обсуждение экспериментальных результатов.

**А.И. Тюрин** — наноиндентирование, обработка экспериментальных результатов, обсуждение экспериментальных результатов.

**В.А. Тюрин** — наноиндентирование образцов титан–молибден.

**Г.С. Давдян** — измерения микротвердости, расчеты полученных данных.

## Contribution of the authors

**A.S. Gornakova** — definition of the research objectives, overall supervision of the study, manuscript writing.

**A. Korneva Surmacz** — scanning electron microscopy (SEM) investigations, participation in data discussion, manuscript writing.

**K.M. Novruzov** — investigation of cell adhesion on titanium–molybdenum alloys, participation in data discussion.

**D.G. Shaysultanov** — fabrication of titanium–molybdenum alloy ingots.

**N.S. Afonikova** — X-ray diffraction and phase analyses.

**B.B. Straumal** — high-pressure torsion processing, discussion of experimental results.

**A.I. Tyurin** — nanoindentation testing, processing and discussion of experimental data.

**V.A. Tyurin** — nanoindentation of titanium–molybdenum alloy samples.

**G.S. Davdian** — microhardness measurements and data processing.

---

*Статья поступила в редакцию 30.05.2025, доработана 20.08.2025, подписана в печать 28.08.2025*

*The article was submitted 30.05.2025, revised 20.08.2025, accepted for publication 28.08.2025*