

21. Bailey E. J., Winey K. I. Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: A review. *Progress in Polymer Science*. 2020. Vol. 105. p. 101242.
22. Korableva E. A., Kharitonov D. V., Anashkina A. A., Lemeshev D. O. Creation of heat-resistant nanostructure ceramics in $ZrO_2 - MgO$ system. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 10. pp. 61–66.
23. Zhigachev A. O., Golovin Yu. A., Umrikhin A. V., Korenkov V. V. et al. Hi-tech nanostructured zirconium dioxide ceramics. *World of Materials and Technologies*. 2nd revised edition. Moscow: Tekhnosfera, 2020. pp. 340–370.
24. Gerasimova A. S., Borisova L. G. Development of self-healing nanomaterials as one of the areas in modern materials engineering. *Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering (IPDME 2017): Proceedings of the International Science & Technology Conference*. 23–24 March 2017. St Petersburg: Sankt-Peterburgskiy gorniy universitet. 2017. pp. 24.
25. Ryabko A. A., Mazing D. S., Bobkov A. A., Maksimov A. I. et al. The effect of interface doping of a zinc oxide nanorods system. *Fizika tverdogo tela*. 2022. Vol. 64. pp. 1681–1689.
26. Pruna A. Nanotechnology in eco-efficient construction. Second edition. *Materials, Processes and Applications*. 2018. pp. 337–359.
27. Petkova A. P., Ganzulenko O. Y. Laser marking of non-ferrous metal and alloy products using ultradense barcodes: process features. *Tsvetnye Metally*. 2022. No. 7. P. 92–97.
28. Demidov S. S., Bazhin V. Yu., Savchenkov S. A. Master alloys synthesized by aluminothermic reduction of ytterbium oxide with the production of nanosized intermetallics. *Nanophysics & Nanomaterials: Proceedings of the International Conference*. 23–24 November 2022, Saint Petersburg. pp. 100–104.
29. Brichkin V. N., Vorobiev A. G., Bazhin V. Y. Mining Institute's metallurgists: a tradition serving the country, science and production industry. *Tsvetnye Metally*. 2020. No 10. P. 4–13.
30. Barbin N. M., Yakupova L. V., Terentiev D. I., Alekseev S. G. Thermal behavior of fullerene S56. *Nanophysics & Nanomaterials: Proceedings of the International Conference*. 25–26 November 2020, Saint Petersburg. 2020. pp. 42–47.
31. Barbin N. M., Yakupova L. V., Terentiev D. I., Kuanyshev V. T. Thermal behavior of C32 carbon nanoparticles in a nitrogen atmosphere. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1688. 01.2002.
32. Yurak V. V., Dushin A. V., Mochalova L. A. Vs sustainable development: scenarios for the future. *Journal of Mining Institute*. 2020. Vol. 242. pp. 242–247.
33. Cheremisina E., Cheremisina O., Ponomareva M., Bolotov V., Fedorov A. Kinetic features of the hydrogen sulfide sorption on the ferro-manganese material. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 90. DOI: 10.3390/met11010090.
34. Litvinova T. E., Kashurin R., Lutskiy D. Complex formation of rare-earth elements in carbonate-alkaline media. *Materials*. 2023. Vol. 16. P. 3140. DOI: 10.3390/ma16083140.
35. Letenko D. G., Nikitin V. A., Charykov N. A., Semenov K. N. et al. Production of carbon nanostructures from chemical waste. *Vestnik Grazhdanskikh Inzhenerov*. 2010. No. 1. pp. 108–118.
36. Letenko D. G., Nikitin V. A., Menshikova A. Yu., Pukhareno Yu. V. et al. The physico-chemical properties of water dispersions of a mixed fulleroid-type nanocarbon material. Part I. *Vestnik Grazhdanskikh Inzhenerov*. 2010. No. 2. pp. 131–138.
37. Letenko D. G., Ivanov A. S., Matuzenko M. Yu., Nikitin V. A. et al. The physico-chemical properties of water dispersions of a mixed fulleroid-type nanocarbon material. Part II. *Vestnik Grazhdanskikh Inzhenerov*. 2010. No. 3. pp. 117–121.
38. Bezruchko G. S., Razorenov S. V., Popov M. Yu. Effect of the S60 fullerene additive on the strength of nanocrystalline copper and aluminium under shock-wave loading. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2014. No. 3. pp. 69–74.
39. GOST 28873–90. Alloys on the basis of heavy non-ferrous metals treated under pressure. Unified grades. Introduced: 01.01.1992.
40. TU 48-21-672–79. Strips made of alloy BRNKh 2.5 – 0.7 – 0.6. Introduced: 10.03.1980.
41. GOST 4960–75. Electrolytic copper powder. Specifications. Introduced: 01.01.1977.
42. GOST 7565–81. Iron, steel and alloys. Sampling for determination of chemical composition. Introduced: 01.01.1982.

Микроструктурные особенности лигатур Al – Yb, получаемых при алюминотермическом восстановлении фторида иттербия

УДК 541.412



В. Ю. Бажин,
заведующий кафедрой металлургии¹,
докт. техн. наук, профессор,
эл. почта: bazhin_vyu@pers.spmi.ru



Н. А. Гордевнин,
магистрант кафедры металлургии¹,
эл. почта: s222647@stud.spmi.ru

¹ Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия.

Получение алюминиевых лигатур с редкоземельными металлами широко изучается многими учеными в области цветной металлургии. Важной задачей является поиск альтернативных скандию редкоземельных элементов, способных полностью или частично его заменить, при этом сохранить физико-химические характеристики алюминиевых сплавов, определяющих их использование в передовых отраслях промышленности. Двойная лигатура алюминий – иттербий является перспективной легирующей и модифицирующей добавкой к алюминиевым сплавам, что обусловлено доказанной эффективностью влияния иттербия на структуру и свойства алюминиевых сплавов за счет образования интерметаллических частиц Al_3Yb . Изучены параметры микроструктуры лигатур Al – Yb с разным содержанием иттербия, полученных методом металлотермического восстановления солевых расплавов. На основании термодинамического анализа, с учетом образования алюминидов Al_3Yb в интервале температур 750–760 °С, при времени выдержки 15–20 мин методом алюминотермического восстановления во фторидно-хлоридном расплаве $YbF_3 - NaF - KCl$ синтезированы двойные лигатуры Al – Yb, содержащие 3 и 6 % (мас.) иттербия. Методом электронно-сканирующей микроскопии установлено, что такие лигатуры состоят из равноосных дендритов алюминия $\alpha-Al$ и эвтектики $Al + Al_3Yb$, с включениями алюминидов Al_3Yb , расположенных на межфазных границах и в объемах эвтектики. Установлено, что форма и дисперсность структурных составляющих лигатуры Al – Yb зависит от содержания иттербия.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, лигатура, восстановление, микроструктура, наночастица, Al_3Yb .

DOI: 10.17580/tsm.2023.08.09

Введение

С развитием аэрокосмической промышленности, автомобиле- и судостроения, робототехники все более широкое применение находят алюминиевые сплавы с редкоземельными металлами (РЗМ) [1–6].

Установлено, что РЗМ повышают прочность, пластичность, коррозионную стойкость, электропроводность и другие физико-механические характеристики алюминиевых сплавов [7–9]. Модифицирующее воздействие, как правило, обусловлено образованием интерметаллических соединений (ИМС) типа Al_3RZM , которые при осаждении в виде мелких частиц (в том числе наноразмерных) и равномерном распределении в объеме сплава могут значительно улучшить его свойства. При этом основополагающим в процессе модифицирования является наименьший размер ИМС, а также когерентность с алюминиевой матрицей [10]. В последние годы самым используемым модификатором алюминиевых сплавов из группы РЗМ является скандий [11–13]. Его применяют на многих отечественных и зарубежных предприятиях при производстве изделий для разных отраслей промышленности. Добавка небольшого количества скандия в алюминиевые сплавы вызывает повышение их механических свойств и коррозионной стойкости, уменьшение среднего размера зерна, улучшение чувствительности к закалке [14–18].

Однако применение скандия в качестве легирующего и модифицирующего компонента алюминиевых сплавов ограничено из-за его высокой стоимости. В связи с этим проводят исследования с целью его заменить. На сегодняшний день доказана эффективность влияния иттербия на структуру и свойства алюминиевых сплавов [19–23], который является перспективной альтернативой дорогостоящему скандию. Микролегирование алюминиевых сплавов иттербием привлекает все большее внимание в связи с образованием весьма устойчивых и термодинамически стабильных частиц Al_3Yb , у которых несоответствие параметров гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки с алюминиевой матрицей составляет 3,71 % [24]. Незначительный процент рассогласования структурных составляющих приводит к понижению упругих напряжений на границах межфазной поверхности, что повышает число потенциальных центров кристаллизации Al_3Yb и способствует формированию на их основе зерен твердого раствора алюминия [25]. При последующей деформации увеличение упругого взаимодействия частиц Al_3Yb с матрицей алюминия обеспечивает упрочнение алюминиевых сплавов. Кроме того, по данным исследований [26–28], иттербий по сравнению с другими лантаноидами (Er, Tm, Lu) проявляет наибольшую растворимость в твердом алюминии при эвтектической температуре, что ограничивает образование осадка после затвердевания и усиливает дисперсионное упрочнение. Среди указанных РЗМ соединения иттербия имеют

наименьшую себестоимость на рынке, что является большим преимуществом при синтезе лигатур. В частности, цена на металлический иттербий в сравнении со скандием за последние несколько лет ниже и колеблется от 3 до 5 раз.

Себестоимость алюминиевых сплавов, легированных РЗМ, тесно связана с ценой на лигатуры и со способом их производства. В современной практике синтез лигатур на основе легких металлов осуществляется методами прямого сплавления, металлотермического восстановления и электролиза [29–33]. Известные технологии получения лигатур Al – Yb прямым сплавлением ресурсоемки, энергозатратны и нерентабельны, так как связаны с получением металлического иттербия по многостадийной технологии [34, 35].

Изложенные выше обстоятельства обуславливают актуальность разработки менее энергоемкой технологии получения лигатур алюминий – иттербий, позволяющей снизить себестоимость алюминиевых сплавов. Стоит отметить, что приоритетным направлением в отечественной металлургической отрасли является стимулирование роста технического уровня производства российских компаний для повышения эффективности переработки минерального сырья [36–40]. В связи с этим получение алюминиевых лигатур нового состава с частичным замещением дорогостоящего скандия и сохранением требуемой структуры, состава и технологических свойств отливок и сплавов является важной задачей цветной металлургии.

В серии выполненных авторами работ [41] по освоению технологии получения лигатуры алюминий – иттербий был использован способ металлотермического восстановления соединений иттербия, при котором формирование структуры лигатуры инициируется алюминотермическим восстановлением иттербийсодержащих комплексных соединений, образованных в процессе плавления исходной солевой смеси (флюса). В работе показан процесс синтеза лигатуры Al – Yb с извлечением ценного компонента на уровне 82,5 %.

В представленной статье уделено внимание термодинамическому анализу металлотермического процесса восстановления иттербия из солевых расплавов, а также этапу исследования параметров микроструктуры лигатур алюминий – иттербий, что определяет качество как их самих, так и получаемых отливок и слитков, полуфабрикатов и изделий из алюминиевых сплавов.

Оборудование, материалы и методика эксперимента

Предварительно при использовании ПО HSC Chemistry 6.0 было выполнено термодинамическое моделирование процесса алюминотермического получения лигатур Al – Yb из расплавов солей с учетом образования интерметаллических соединений Al_3Yb .

По результатам термодинамических расчетов была проведена серия экспериментов. Применяли гранулированный алюминий (марки А99,7) диаметром 5–10 мм. Квалификация используемых солей: YbF_3 — чистые для анализа (Ч); KCl , NaF , NaCl — химически чистые (ХЧ). Исследования проводили в лабораторной шахтной печи СШОЛ-8/1. Изначально компоненты солевой смеси (флюса) тщательно перемешивали, просушивали и помещали в корундовые тигли для дальнейшей плавки при температурах 800–850 °С и времени выдержки 20–25 мин. Полученный охлажденный и измельченный зернолит с гранулами алюминия при заданном отношении 0,5 в корундовых тиглях загружали в разогретую до температур 750–760 °С печь для восстановительной плавки. После выдержки расплава в течение 15–20 мин с периодическим перемешиванием тигель вынимали из печи и охлаждали на воздухе, при этом происходило разделение расплава отработанного флюса и лигатуры: верхний слой представлял собой расплав солей, нижний — лигатуру $\text{Al} - \text{Yb}$.

Металлографическое исследование образцов полученных лигатур проводили посредством электронной микроскопии РСМА (электронный микроскоп Tescan Vega с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-act). Шлифы готовили на станке Tegramin-25 с разной дисперсностью частиц абразива; последующее травление выполняли реактивом Келлера.

Исследования проведены в Санкт-Петербургском горном университете на базе Научного центра проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов с привлечением лабораторной базы Центра коллективного пользования.

Результаты исследований и их обсуждение

Термодинамическое моделирование процесса получения лигатур $\text{Al} - \text{Yb}$ является первым этапом

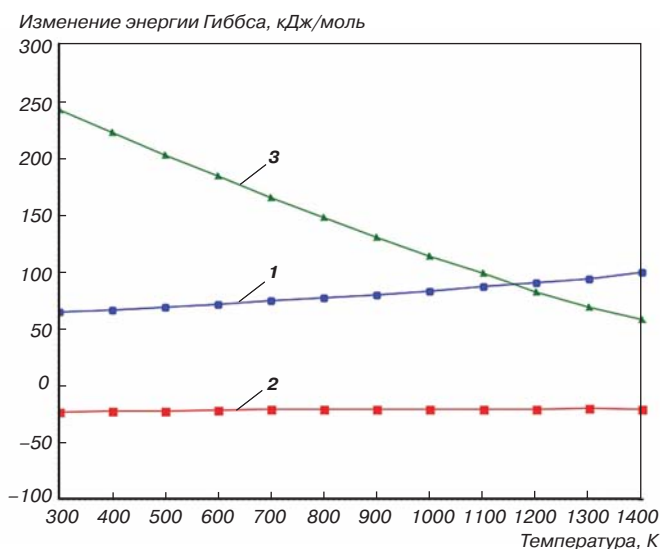
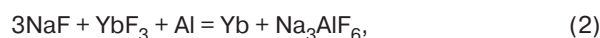


Рис. 1. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций (1)–(3) — кривые 1–3 соответственно

исследований для выявления основных закономерностей образования интерметаллических соединений Al_3Yb .

Неотъемлемой частью получения лигатур алюминотермическим восстановлением соединений (фторидов, хлоридов, оксидов) является выбор и изучение солевых систем как участников процесса. На основании работ [41–45] и требований к флюсу в качестве исходных материалов для получения лигатур $\text{Al} - \text{Yb}$ использована система $\text{YbF}_3 - \text{NaF} - \text{KCl}$. По диаграмме состояния $\text{NaF} - \text{YbF}_3$ [46] невариантная точка при 598 °С и содержании YbF_3 28 % (мол.) соответствует эвтектике с образованием фазы NaYbF_4 . Восстановление иттербия из комплексного соединения NaYbF_4 в результате металлотермических реакций с расплавом алюминия наиболее перспективно, что является определяющим при выборе NaF в качестве компонента солевой смеси. Хлористый калий используют для обеспечения необходимой текучести солевого расплава.

Первоначально были рассмотрены следующие реакции:

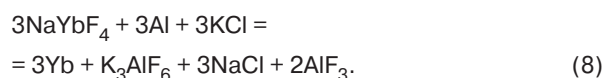
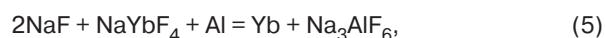


Температурные зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала для приведенных реакций, построенные на основании расчетных данных (рис. 1), показывают, что реакция прямого восстановления иттербия без использования флюсующей добавки NaF (1) по сравнению с (3) протекает с наименьшей термодинамической вероятностью. Установлено, что добавление фторида натрия смещает равновесие процесса восстановления в правую часть уравнения. С учетом положительных значений изменения энергии Гиббса на всем интервале температур для реакции (2) образование соединения NaAlF_4 термодинамически маловероятно.

Как было указано выше, реакции (2) и (3) протекают через образование прекурсора NaYbF_4 по уравнению

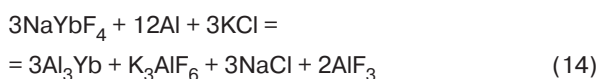
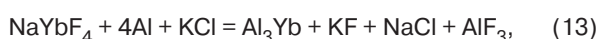
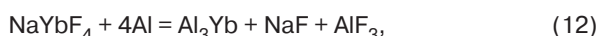
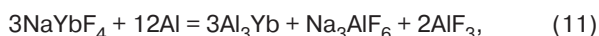
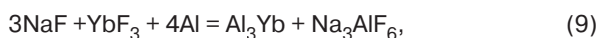


С учетом реакции (4) и использования третьего компонента флюса (KCl) были проведены термодинамические расчеты в интервале 300–1400 К для возможных реакций алюминотермического восстановления иттербия из NaYbF_4 :



Рассчитанные температурные зависимости ΔG_r^0 реакций (5)–(8), приведены на **рис. 2**. В результате можно сделать вывод, что все реакции с учетом образования прекурсора NaYbF_4 термодинамически вероятны на всем интервале температур.

Но исходя из работ [30–32] и фазовой диаграммы состояния Al – Yb [47], восстановление фторида иттербия алюминием в солевом расплаве протекает с образованием интерметаллических соединений Al_3Yb . Поэтому получение лигатур Al – Yb из расплава выбранных солей можно описать следующими возможными реакциями:



Экспериментальное значение энтальпии образования соединения Al_3Yb при стандартных условиях $\Delta H_{f298}^0 = -32,5$ кДж/моль [48], совпадающее с расчетным, послужило основой для термодинамической оценки протекания реакции восстановления с учетом образования ИМС. Температурные зависимости ΔG_r^0 , построенные по расчетным данным для реакций (9)–(14), приведены на **рис. 3**.

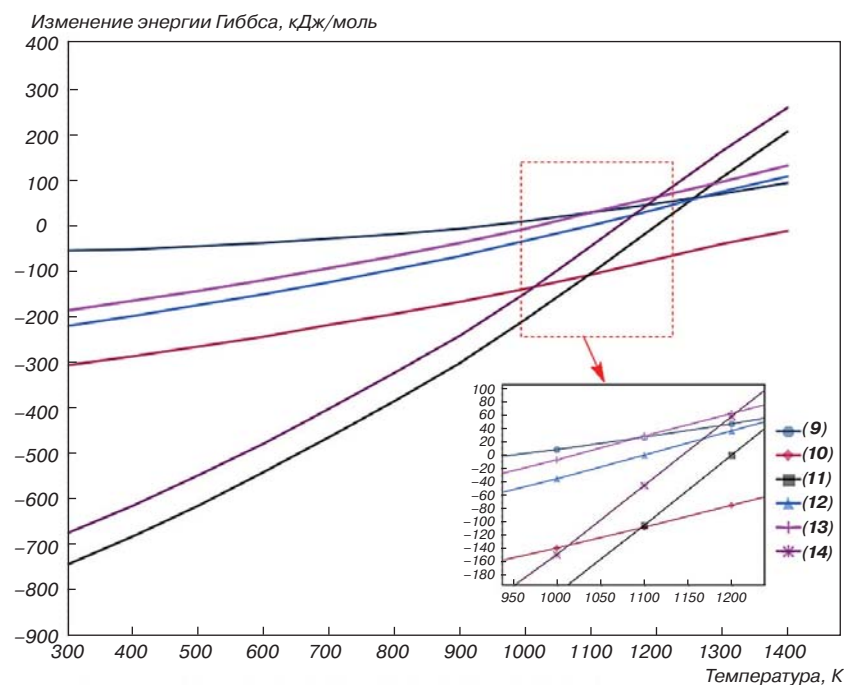
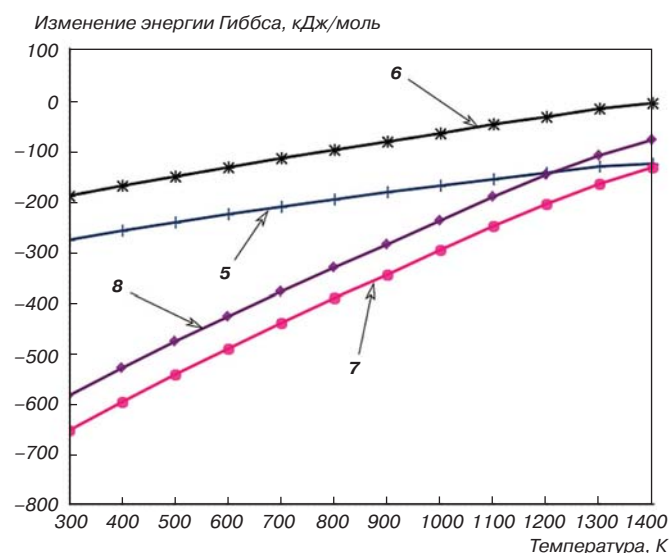
Таким образом, процесс получения лигатур Al – Yb алюминотермическим восстановлением в солевом расплаве с учетом образования алюминидов Al_3Yb возможен по теории термодинамической вероятности, основываясь на отрицательных значениях изменения энергии Гиббса в интервале температур 300–1400 К (см. рис. 3). Стоит отметить, что реакция образования Al_3Yb с учетом восстановления иттербия из его фторида (9), по сравнению с восстановлением из NaYbF_4 (10)–(14), имеет наиболее низкую вероятность протекания. Для реакций (9) и (11)–(14) в интервале температур 1000–1400 К также зафиксированы положительные значения изменения изобарно-изотермического потенциала, что дает возможность определить оптимальный температурный режим получения лигатур Al – Yb.

На втором этапе исследования способом алюминотермического восстановления были получены лигатуры Al – Yb с разным содержанием иттербия.

На **рис. 4** представлены типичные изображения микроструктур лигатур

алюминий – иттербий, полученных алюминотермическим восстановлением хлоридно-фторидного расплава. Такие структуры характерны для этой лигатуры с содержанием до ~5 % (мас.) Yb.

Структура полученных лигатур состоит из множества дендритов алюминия твердого раствора $\alpha\text{-Al}$, окруженных эвтектикой Al + Al_3Yb , что соответствует данным бинарной системы Al – Yb. На межфазных границах и в эвтектических объемах обнаружены включения интерметаллических соединений Al_3Yb , число которых повышается по мере увеличения содержания иттербия, что представляет интерес для дальнейшего исследования полученных микроструктур.



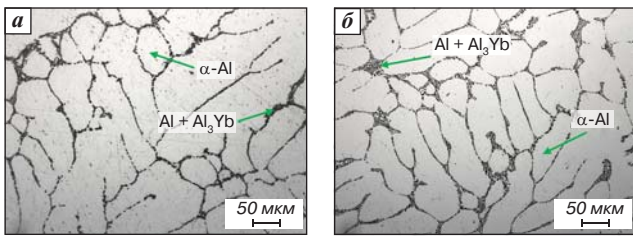


Рис. 4. Типичные изображения микроструктур лигатур Al – Yb, содержащих 2,91 % (мас.) (а) и 5,09 % (мас.) (б) иттербия

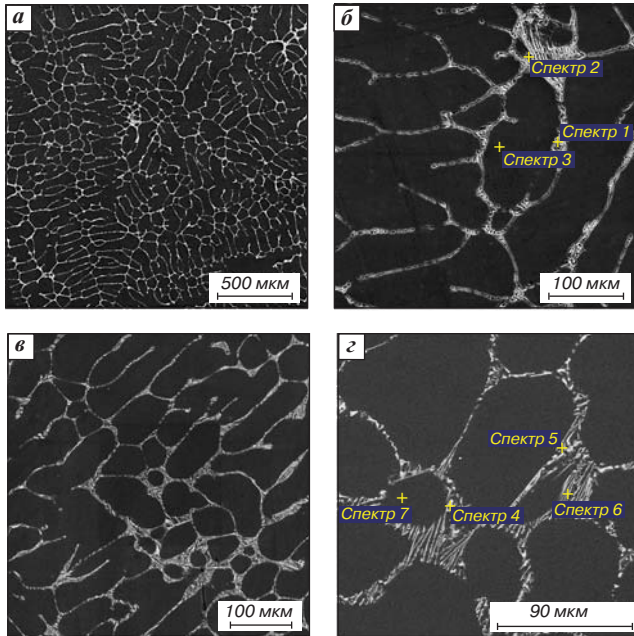


Рис. 5. Электронные изображения лигатуры Al – Yb, содержащей 3 % (мас.) Yb (а, б) и 5 % (мас.) Yb (в, г): а, в – $\times 109$; б, г – $\times 545$

Результаты РСМА

Спектр	Элемент, % (мас.)	
1	Al 87,20	Yb 12,80
2	Al 71,19	Yb 28,81
3	Al 99,75	Yb 0,25
4	Al 39,65	Yb 60,35
5	Al 41,60	Yb 58,40
6	Al 83,22	Yb 16,78
7	Al 99,65	Yb 0,35

Изображения микроструктур лигатур, полученных при нормальной скорости охлаждения (на воздухе) представлены на рис. 5, а результаты РСМА — в таблице.

Микроструктура лигатуры с содержанием 3 % (мас.) Yb характеризуется раздробленным и прерывистым распределением фазовых составляющих. В эвтектических объемах и на межфазных границах практически отсутствуют крупные участки скопления интерметаллических соединений Al₃Yb, что подтверждается при увеличении $\times 545$ и результатами РСМА.

Установлено, что характерная структура во время кристаллизации лигатуры алюминий – иттербий с образованием тонких слоев дисперсной эвтектики

достигается при более высоком содержании иттербия в лигатуре. Повышение содержания иттербия до 5 % (мас.) стимулирует более равномерное распределение дендритов твердого раствора α -Al с замкнутой матрицей (см. рис. 5, в, г). Отчетливо наблюдаются грубая иглообразная форма эвтектики Al + Al₃Yb и крупные полиэдрические включения интерметаллидов с размером до 6 мкм.

Результаты РСМА (см. таблицу) участков структуры лигатуры показывают, что интерметаллические частицы содержат 58,4–60,4 % (мас.) Yb, это примерно соответствует известному стехиометрическому составу фазы Al₃Yb.

Форма эвтектики свидетельствует о непостоянстве теплового режима в процессе роста составляющих ее фаз при резком снижении температуры в ходе затвердевания лигатуры. Интерметаллиды Al₃Yb являются первичной фазой образования эвтектических колоний вследствие небольшого расхождения между ГЦК-решетками Al₃Yb и Al, что объясняет равномерное расположение этих наночастиц вдоль границ с твердым раствором алюминия и размер зеренной структуры.

С учетом технических требований к модифицирующим лигатурам необходимо обеспечить наименьший размер частиц Al₃Yb (80–120 нм) и их равномерное распределение по объему лигатуры, что увеличивает число потенциальных центров кристаллизации и улучшает растворимость лигатур в алюминиевом расплаве. Все эти факторы влияют на снижение расхода нового модификатора. Учитывая особенности образования ИМС Al₃PЗМ при высоких скоростях кристаллизации соответствующих лигатур [49, 50], можно заключить, что выбор оптимальных технологических параметров, в частности скорость охлаждения, может обеспечить выполнение необходимых требований к их размеру, форме и распределению.

Выводы

На основании результатов термодинамического анализа установлена высокая термодинамическая вероятность процесса получения лигатур Al – Yb алюминотермическим восстановлением в солевой смеси YbF₃ – NaF – KCl и с учетом образования прекурсоров NaYbF₄ и алюминидов Al₃Yb.

Выявлено, что структура полученных лигатур состоит из множества дендритов алюминия твердого раствора α -Al, окруженных эвтектикой Al + Al₃Yb, что соответствует данным бинарной системы Al – Yb.

Установлена зависимость морфологии элементов структуры от содержания иттербия. Лигатура с содержанием Yb 3 % (мас.) имеет эвтектическую структуру Al + Al₃Yb без отдельных включений ИМС. Увеличение содержания Yb до 5 % (мас.) способствует уменьшению толщины эвтектических прослоек и образованию алюминидов Al₃Yb полиэдрической формы в их объеме.

Таким образом, в исследовании созданы предпосылки для дальнейшего изучения синтеза лигатур Al – Yb методом алюминотермического восстановления в солевых расплавах разного состава с определением технологических параметров, обеспечивающих наименьший размер и равномерное распределение

интерметаллических соединений для дальнейшего модифицирования алюминиевых сплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

См. англ. блок

ЦМ

Tsvetnye Metally. 2023. No. 8. pp. 50–56
DOI: 10.17580/tsm.2023.08.09

MICROSTRUCTURAL FEATURES OF Al – Yb MASTER ALLOYS PRODUCED BY ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF YTTERBIUM FLUORIDE

Information about authors

V. Yu. Bazhin, Head of Metallurgy Department¹, Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: bazhin_vyu@pers.spmi.ru

N. A. Gordevnin, Master's Student at the Metallurgy Department¹, e-mail: s222647@stud.spmi.ru

¹Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia.

Abstract

The production of aluminium master alloys with rare earth metals for further modification and alloying of aluminium alloys is widely studied by many scientists in the field of non-ferrous metallurgy. An important problem is to find rare earth elements that could completely or partially replace scandium while maintaining the physical and chemical characteristics of aluminium alloys that determine their applicability in advanced industrial sectors. The dual Al – Yb master alloy is a promising alloying and modifying additive for aluminum alloys, which is due to the proven effect of ytterbium on the structure and properties of aluminium alloys as it forms intermetallic Al₃Yb compounds. The authors looked at the microstructural parameters of Al – Yb master alloys with different concentrations of ytterbium, obtained by metallothermic reduction of salt melts. On the basis of thermodynamic analysis and considering that Al₃Yb aluminides tend to form in the temperature range of 750 to 760 °C, dual Al – Yb master alloys containing 3 and 6 wt % of ytterbium were synthesized by aluminothermic reduction in the YbF₃ – NaF – KCl fluoride-chloride melt, with the soaking time of 15–20 minutes. The microstructure of the synthesized master alloys, investigated by scanning electron microscopy, consists of equiaxed dendrites of aluminum α-Al and an Al + Al₃Yb eutectic, with inclusions of aluminides Al₃Yb located at the interphase boundaries and in the volume of the eutectic. It was established that the shape and dispersion of the structural components of the Al – Yb master alloy are dictated by the concentration of ytterbium.

Key words: aluminium alloys, master alloy, thermoreduction, microstructure, nanoparticle, Al₃Yb.

References

- Li Liu, Jian-Tang Jiang, Xiang-Yuan Cui, Bo Zhang et al. Correlation between precipitates evolution and mechanical properties of Al – Sc – Zr alloy with Er additions. *Journal of Materials Science and Technology*. 2022. Vol. 99. pp. 61–72.
- Xuejian Zhang, Hongwei Wang, Bing Yan, Chunming Zou et al. The effect of grain refinement and precipitation strengthening induced by Sc or Er alloying on the mechanical properties of cast Al – Li – Cu – Mg alloys at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering: A*. 2021. Vol. 822. 141641.
- Nikitin K. V., Nikitin V. I., Timoshkin I. Y., Deev V. B. Effect of adding rare-earth and alkaline-earth metals to aluminum-based master alloys on the structure and properties of hypoeutectic siluminides. *Metallurgist*. 2021. Vol. 65. pp. 681–688.
- Deev V., Prusov E., Shurkin P., Ri E. et al. Effect of La addition on solidification behaviour and phase composition of cast Al – Mg – Si alloy. *Metals*. 2020. Vol. 10, Iss. 12. 1673.
- Cheremisina O. V., Cheremisina E., Ponomareva M. A., Fedorov A. T. Sorption of rare earth coordination compounds. *Journal of Mining Institute*. 2020. Vol. 244, Iss. 4. pp. 474–481.
- Cheremisina O., Ponomareva M., Sergeev V., Mashukova Y. et al. Extraction of rare earth metals by solid-phase extraction from phosphoric acid solution. *Metals*. 2021. Vol. 11, Iss. 6. 991.
- Medvedev A. E., Murashkin M. Y., Enikeev N. A., Valiev R. Z. et al. Enhancement of mechanical and electrical properties of Al-RE alloys by optimizing rare-earth concentration and thermo-mechanical treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 745. pp. 696–704.
- Zakharov V. V., Fisenko I. A. Alloying aluminum alloys with scandium. *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. Vol. 59, Iss. 5-6. pp. 278–284.

- Aryshenskii E., Lapshov M., Hirsch J., Konovalov S. et al. Influence of the small Sc and Zr additions on the as-cast microstructure of Al–Mg–Si alloys with excess silicon. *Metals*. 2021. Vol. 11, Iss. 11. 1797.
- Algendy A. Y., Liu K., Rometsch P., Parson N. et al. Evolution of discontinuous/continuous Al₃ (Sc, Zr) precipitation in Al – Mg – Mn 5083 alloy during thermomechanical process and its impact on tensile properties. *Materials Characterization*. 2022. Vol. 192. 112241.
- Tändl J., Orthacker A., Amenitsch H., Kothleitner G. et al. Influence of the degree of scandium supersaturation on the precipitation kinetics of rapidly solidified Al – Mg – Sc – Zr alloys. *Acta Materialia*. 2016. Vol. 117. pp. 43–50.
- Jiang W., Guo X., Deng Y. Anisotropic response in mechanical behavior of additively manufactured Al – Mn – Sc alloys by in-situ EBSD tensile tests. *Materials Science and Engineering: A*. 2022. Vol. 858. 144155.
- Belov N. A., Akopyan T. K., Korotkova N. O., Naumova E. A. et al. Structure and properties of Al – Ca (Fe, Si, Zr, Sc) wire alloy manufactured from As-cast billet. *JOM*. 2020. Vol. 72. pp. 3760–3768.
- Tzeng Y. C., Jian S. Y. Effects of the addition of trace amounts of Sc on the microstructure and mechanical properties of Al–11.6Si alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 723. pp. 22–28.
- Li B., Pan Q., Huang X., Yin Z. Microstructures and properties of Al – Zn – Mg – Mn alloy with trace amounts of Sc and Zr. *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 616. pp. 219–228.
- Ma Y., Liu Y., Wang M. Microstructures and corrosion resistances of hypoeutectic Al–6.5 Si–0.45 Mg casting alloy with addition of Sc and Zr. *Materials Chemistry and Physics*. 2022. Vol. 276. 125321.
- Sun F., Nash G. L., Li Q., Liu E. et al. Effect of Sc and Zr additions on microstructures and corrosion behavior of Al – Cu – Mg – Sc – Zr alloys. *Journal of Materials Science & Technology*. 2017. Vol. 33, Iss. 9. pp. 1015–1022.
- Shi Z., He R., Chen Y., Yan H. et al. Microstructural evolution and strengthening mechanisms of a novel Al – 11Si – 3Cu alloy microalloyed with minor contents of Sr and Sc. *Materials Science and Engineering: A*. 2022. Vol. 853. 143738.
- Pozdnyakov A. V., Barkov R. Y., Levchenko V. S. Influence of Yb on the phase composition and mechanical properties of low-scandium Al – Mg – Mn – Zr – Sc and Al – Mg – Cr – Zr – Sc alloys. *Physics of Metals and Metallography*. 2020. Vol. 121. pp. 84–88.
- Wang W., Yi D., Hua W., Wang B. High damping capacity of Al – 40Zn alloys with fine grain and eutectoid structures via Yb alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 870. 159485.
- Vo N. Q., Bayansan D., Sanaty-Zadeh A., Ramos E. H. et al. Effect of Yb microadditions on creep resistance of a dilute Al – Er – Sc – Zr alloy. *Materialia*. 2018. Vol. 4. pp. 65–69.
- Zou Y., Yan H., Yu B., Hu Z. Effect of rare earth Yb on microstructure and corrosion resistance of ADC12 aluminum alloy. *Intermetallics*. 2019. Vol. 110. 106487.
- Wang K., Hu S., Zhong Y., Jin S. et al. Effects of trace ytterbium addition on microstructure, mechanical and thermal properties of hypoeutectic Al – 5Ni alloy. *Journal of Rare Earths*. 2022. Vol. 40, Iss. 8. pp. 1305–1315.
- Li H., Gao K., Gao C., Ding Y. et al. Hardness and Young's modulus of Al₃Yb single crystal studied by nano indentation. *Intermetallics*. 2020. Vol. 127. 106980.
- Song X. C., Yan H. Microstructure and mechanical properties of die-casting ADC12+ x (La+ Yb) alloy. *International Journal of Cast Metals Research*. 2020. Vol. 33. pp. 80–88.
- Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys—A review. *International Journal of Materials Research*. 2006. Vol. 97, Iss. 3. pp. 246–265.
- Fan T. et al. Nucleation and growth of L12 Al₃RE particles in aluminum alloys: A first-principles study. *Journal of Rare Earths*. 2022. Vol. 5. 018.
- Liu T., Ma T., Li Y., Ren Y. et al. Stabilities, mechanical and thermodynamic properties of Al–Re intermetallics: A first-principles study. *Journal of Rare Earths*. 2022. Vol. 40, Iss. 2. pp. 345–352.
- Kovalskaya K. V., Gorlanov E. S. Al – Ti – B master alloys: structure formation in modified alloys. *Tsvetnye Metally*. 2022. No. 7. pp. 57–72.
- Suzdaltsev A. V., Pershin P. S., Filatov A. A., Nikolaev A. Y. et al. Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. Vol. 167, Iss. 10. 102503.
- Kozlovskiy G. A., Makhov S. V., Moskvitin V. I., Popov D. A. Technical and economic efficiency of production of aluminum master alloys containing Ti, Zr and B from different raw materials. *Tsvetnye Metally*. 2017. No. 3. pp. 53–56.

32. Skachkov V. M., Yatsenko S. P. Obtaining of Sc, Zr, Hf and Y base metals on the basis of aluminum by method of high-temperature exchange reactions in salt melts. *Tsvetnye Metally*. 2014. No. 3. pp. 22–26.
33. Bazhin V. Yu., Savchenkov S. A., Kosov Ya. I. Specificity of the titanium-powder alloying tablets usage in aluminium alloys. *Non-ferrous Metals*. 2016. No. 2. pp. 52–56.
34. Litvinova T., Kasthuri R., Zadvovsky I., Gerasev S. The kinetic aspects of the dissolution of slightly soluble lanthanide carbonates. *Metals*. 2021. Vol. 11, Iss. 11. 1793.
35. Litvinova T. E., Oleynik I. L. Dissolution kinetics of rare earth metal phosphates in carbonate solutions of alkali metals. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 251. pp. 712–722.
36. Litvinenko V. S. Digital economy as a factor in the technological development of the mineral sector. *Natural Resources Research*. 2020. Vol. 29, Iss. 3. pp. 1521–1541.
37. Gabdulhakov R. R., Rudko V. A., Efimov I. I., Spektoruk A. A. Quality assessment of needle coke used in the production of graphite electrodes for metallurgical furnaces. *Tsvetnye Metally*. 2022. No. 7. pp. 46–56.
38. Nasifullina A. I., Gabdulhakov R. R., Rudko V. A., Pyagay I. N. Petroleum coking additive is a raw material for production of metallurgical coke. Part 1. Formation of sintering properties of petroleum coking additive (review). *Chernye Metally*. 2022. No. 9. pp. 13–20.
39. Sultanbekov R. R., Schipachev A. M. Manifestation of incompatibility of marine residual fuels: a method for determining compatibility, studying composition of fuels and sediment. *Journal of Mining Institute*. 2022. Vol. 257. pp. 843–852.
40. Sultanbekov R., Denisov K., Zhurkevich A., Islamov S. Reduction of sulphur in marine residual fuels by deasphalting to produce VLSFO. *Journal of Marine Science and Engineering*. 2022. Vol. 10, Iss. 11. 1765.
41. Bazhin V. Y., Savchenkov S. A., Gordevnin N. A. Investigation of the ytterbium reduction process in the synthesis of Al – Yb master alloys for the modification of aluminum alloys. *Non-ferrous Metals*. 2022. Vol. 53, Iss. 2. pp. 65–72.
42. Wang Z., Zhang J., Liu Z., Wang G. et al. Production of ferrotitanium alloy from titania slag based on aluminothermic reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 810. 151969.
43. Chen L., Yang J., Zhang Y., Wu S. et al. Synthesis of Al – Zr master alloy in KF – AlF₃ – ZrO₂ melts by aluminothermic reduction – molten salt electrolysis. *Journal of Cleaner Production*. 2022. 134579.
44. Syrkov A. G., Yachmenova L. A. Features of obtaining metallurgical products in the solid-state hydride synthesis conditions. *Journal of Mining Institute*. 2022. Vol. 256. pp. 651–662.
45. Nikolaev A. Y., Suzdaltsev A. V., Zaikov Y. P. Electrowinning of aluminum and scandium from KF – AlF₃ – Sc₂O₃ melts for the synthesis of Al – Sc master alloys. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166, Iss. 8. D252.
46. Hong K. C., Kleppa O. J. Thermochemistry of binary liquid mixtures of alkali fluorides with lanthanide trifluorides. *Journal of Physical Chemistry*. 1979. Vol. 83, Iss. 20. pp. 2589–2593.
47. Meng F. G., Zhang L. G., Liu H. S., Liu L. B. et al. Thermodynamic optimization of the Al – Yb binary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 452, Iss. 2. pp. 279–282.
48. Borzone G., Cardinale A. M., Parodi N., Cacciamani G. Aluminium compounds of the rare earths: enthalpies of formation of Yb-Al and La-Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. Vol. 247, Iss. 1-2. pp. 141–147.
49. Skachkov V. M., Yatsenko S. P. Obtaining of Sc, Zr, Hf and Y base metals on the basis of aluminum by method of high-temperature exchange reactions in salt melts. *Non-ferrous Metals*. 2014. Vol. 3. pp. 22–26.
50. Savchenkov S. A., Bazhin V. Y., Brichkin V. N., Kosov Y. I. et al. Production features of magnesium-neodymium master alloy synthesis. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63, Iss. 3-4. pp. 394–402.

Углеродные материалы, поверхностно модифицированные ионами переходных металлов

УДК 577.15.02



О. В. Денисова,
доцент кафедры электронных систем¹,
канд. хим. наук,
эл. почта: denisova_ov@pers.spmi.ru



К. Г. Карапетян,
заведующий кафедрой химических технологий
и переработки энергоносителей¹,
докт. техн. наук,
эл. почта: karapetyan_kg@pers.spmi.ru

¹ Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

В цветной металлургии широкое распространение получили пирометаллургические процессы, проводимые при повышенных температурах в агрессивных средах, что предъявляет особые требования к используемым материалам и покрытиям. Углеродные материалы, в том числе композиционные, активно используют, в частности в печных производственных процессах, они определяют физико-химические свойства огнеупорных покрытий в составе футеровок печей. Особое внимание уделяют применению композиционных материалов на основе графита и технического углерода, а также углерод-углеродных композиций. При этом важное значение придается обеспечению контроля состояния поверхности, а также возможности регулирования активности поверхности. Направленное изменение химического состава поверхности новых композиционных материалов позволяет добиться лучших результатов при выборе материалов для изготовления катализаторов, специальных добавок и формирования покрытий.

Исследован состав поверхностных функциональных групп графита и технического углерода. В процессе химического синтеза методом атомно-слоевого осаждения из газовой фазы получены поверхностно модифицированные композиционные материалы на основе графита путем формирования на поверхности покрытий монослойного характера, содержащих ионы алюминия, титана и циркония. Найдены зависимости электрокинетического и адсорбционного потенциала от числа циклов обработки поверхности методом атомно-слоевого осаждения, а также определено распределение активных адсорбционных центров поверхности по энергии для исходных и синтезированных образцов. Показано, что уровень активности поверхности композиционных материалов зависит от химического состава и состояния поверхности углеродных материалов, и эту зависимость можно использовать для прогнозирования физико-химических свойств композиционных материалов на их основе.

Ключевые слова: графит, технический углерод, модифицирование алюминием, титаном, цирконием, поверхностные функциональные группы, монослойные покрытия, композиты.

DOI: 10.17580/tsm.2023.08.10