

УДК 666.5:576.1

С.Н.САЛТЫКОВА, канд. техн. наук, доцент, *ssn_58@mail.ru*

Ф.А.ВАСИЛЬЕВ, студент, *ptpe_spmi@bk.ru*,

Г.И.ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКАЯ, д-р техн. наук, профессор, *kafmetall@mail.ru*

Санкт-Петербургский государственный горный университет

S.N.SALTYKOVA, PhD in eng. sc., associate professor, *ssn_58@mail.ru*

F.A.VASILIEV, student, *ptpe_spmi@bk.ru*

G.I.DOLIVO-DOBROVOLSKAYA, Dr. in eng. sc., professor, *kafmetall@mail.ru*

Saint Petersburg State Mining University

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СУЛЬФИДНЫХ СПЛАВОВ

В работе рассмотрены сплавы, принадлежащие тройной системе Cu – Co – S. Проведен микроструктурный анализ указанных сплавов, показано влияние железа на эти сплавы.

Ключевые слова: сплав, эвтектика, халькозин, модификация, структура.

THE IMPACT OF IRON CONTENT ON SULPHIDE ALLOYS COMPOUND

This work examined alloys which are belonged to trinary system Cu – Co – S. Macrostructural analysis of the above-referenced alloys was carried out. The impact of ferrum on this alloys was demonstrated.

Key words: alloy, eutectic, chalcocit, modification, structure.

При переработке сульфидного медно-никелевого сырья на всех стадиях технологической цепочки происходят потери ценных компонентов. Например, в процессе флотации фанштейна кобальт теряется, переходя в медный концентрат. Механизм распределения ценных компонентов между фазами описывается в литературе крайне противоречиво. Это связано с недостаточной изученностью изменения состава и свойств фаз во время процесса.

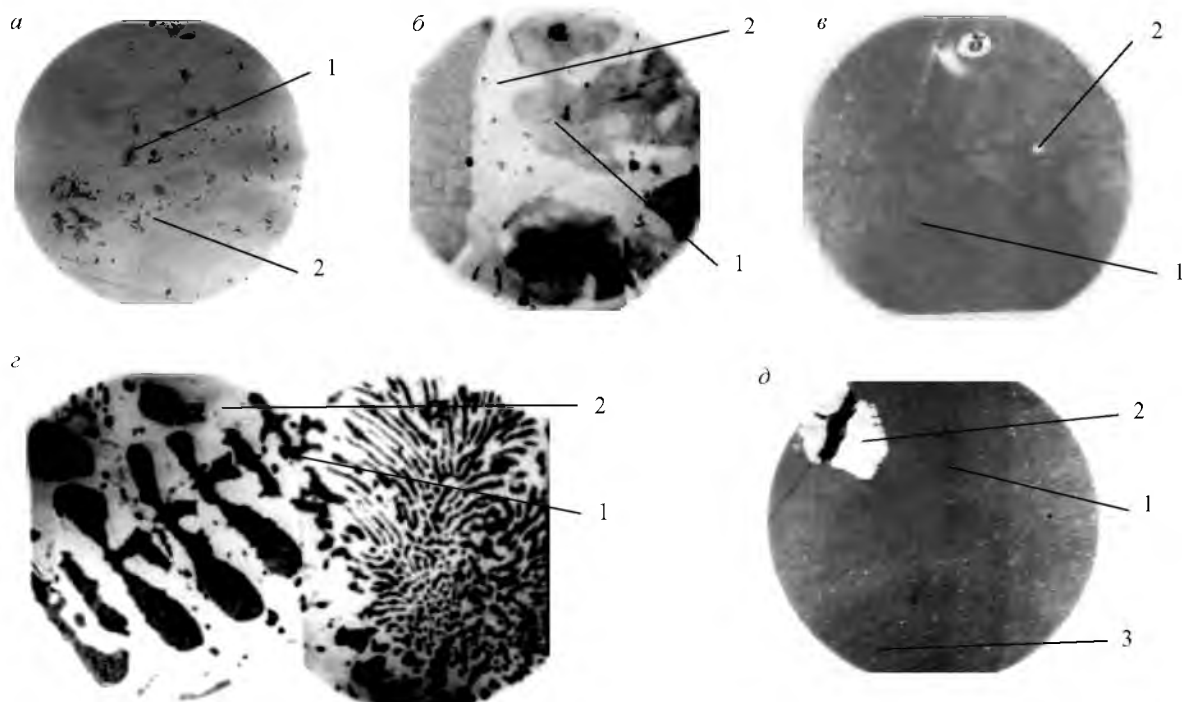
Целью работы явилось изучение закономерностей распределения кобальта между фазами и определение форм нахождения кобальта в этих сплавах.

Исследованию подвергались искусственные сплавы, принадлежащие тройной системе Cu – Co – S. Изучение проводили методами термического, спектрального и микроструктурного анализов [1, 2]. Исход-

ными веществами для приготовления сплавов служили: медь электролитическая, металлический кобальт и очищенная сера.

Навески элементов брали из расчета на стехиометрический состав соединений Cu_2S и Co_9S_8 в различной комбинации. Содержание меди в сплавах менялось от ~ 80 до 0,5 %; кобальта – от 0,3 до 65 %, содержание серы составляло не менее 20 %.

Проведенный микроструктурный анализ показал, что сплавы, принадлежащие разрезу $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Co}_9\text{S}_8$, в основном являются двухфазными, причем сульфидная фаза меди представлена двумя полиморфными модификациями – серый и голубой сульфид меди типа халькозина Cu_2S . С изменением химического состава изменяется и соотношение между фазами. В виде эмульсионной вкрапленности (менее 6 мкм) и точечных прожилок выделяется халькозин (Cu_2S) в



Микрофункциональный анализ сплавов: *а* – сплав 18: Cu – 3,35 %; Co – 63,85 %; S – 33,84 %; *б* – сплав 9: Cu – 51,36 %; Co – 24,53 %; S – 25,51 %; *в* – сплав 2: Cu – 78,65 %; Co – 0,88 %; S – 21,98 %; *а-б* – 1 – Cu₂S; 2 – Co₉S₈; *г* – сплав 13: Cu – 23,66 %; Co – 47,11 %; S – 28,84 %; 1 – двойная эвтектика (Cu₂S + Co₉S₈); 2 – Co₉S₈; *д* – сплав 2: Cu – 73,29 %; Co – 1,04 %; Fe – 3,02 %; S – 22,49 %; 1 – Cu₂S; 2 – идиоморфный кристалл; 3 – Co₉S₈

основной массе сульфида кобальта (Co₉S₈) при содержании меди в сплавах менее 3,5 %, при этом сульфид меди распределяется неравномерно в массе Co₉S₈ (см. рисунок, *а*).

В виде мелких выделений присутствует халькозин при содержании свыше 3 % меди, при этом основу сплавов составляет Co₉S₈. В виде крупных агрегатов выделяется халькозин при содержании кобальта в сплавах от 20 до 40 % (см. рисунок, *б*).

В виде сплошной массы халькозин присутствует в тех сплавах, в которых на долю кобальта приходится менее 20 % (см. рисунок, *в*).

Для сплавов, принадлежащих данному разрезу, характерны эвтектоидные выделения различной крупности и формы (см. рисунок, *г*).

Приблизительно в такой же последовательности изменяется крупность и форма выделений сульфидной фазы кобальта (Co₉S₈).

Проведенные микроструктурные исследования показали, что фазы крупной и средней величины появляются непосредственно при застывании расплава, а фазы в виде вы-

делений тонкодисперсной и эмульсионной крупности являются продуктом реакций, совершившихся в твердом состоянии, так как выделение их связано с эвтектоидными превращениями. Для всех образцов характерно тесное прорастание сульфида кобальта с халькозином в виде сростков, что не дает возможности их полному раскрытию при измельчении и является одной из причин потери кобальта с медным концентратом, полученным при разделении фэйнштейна [3, 4].

С целью изучения влияния железа на форму нахождения кобальта в сплавах, принадлежащих системе Cu₂S – Co₉S₈ были приготовлены и исследованы серия сплавов сульфидов меди, кобальта и железа. Состав их рассчитывался на соединения Cu₂S, Co₉S₈ и FeS.

Содержание меди в этих сплавах менялось от 60 до 75 %, кобальта от 0,6 до 4,0 %, а соотношение железа к кобальту от 1,5:1 до 6:1. Проведенные исследования показали, что основу всех сплавов составляет сульфид меди типа халькозина (Cu₂S), представлен-

ный двумя модификациями, – голубой и серо-коричневый. Серо-коричневая разновидность халькозина характеризуется очень тонкими короткими иглами. По данным рентгенометрического анализа сульфидная фаза меди представлена двумя формами – кубической и ромбической, причем ромбический халькозин имеет достаточно плотный коричневый оттенок, свидетельствующий о присутствии в его кристаллической решетке железа. В качестве примесей сплавы содержат кобальтистый сплав с гранцентрированной кубической решеткой, сульфидную фазу кобальта, белые идиоморфные кристаллы, имеющие бледно-желтоватый оттенок, а также белые эмульсионные включения равномерно распределенные в массе сульфида меди (см. рисунок, *д*).

Предполагается, что эти кристаллы принадлежат сульфидной фазе кобальта типа каттиерита – CoS_2 . Для диагностики этих кристаллов сплав 2 был подвергнут микрозондовому рентгеноспектральному анализу на установке «Камека». Сканирование поверхности кристаллов производилось по выбранному направлению в нескольких точках с облучением фазы сульфида кобальта. Математическая обработка регистрограмм показала, что основу кристаллов составляют кобальт и сера, а в качестве растворенных примесей в них содержится медь – 11 % и неизвестный элемент – 8 %, который не анализировался (табл. 1).

Таблица 1

Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа различных точек кристалла белой фазы из сплава 5 сульфидов меди, кобальта и железа

Точка кристалла	Содержание, %			
	Cu	Co	S	Σ
1	11,90	42,50	40,80	95,20
2	10,20	40,10	40,60	90,90
3	8,75	39,00	41,00	88,75
4	10,00	40,80	41,50	92,30
5	10,60	39,90	40,60	91,10
Среднее	10,40	40,50	40,90	91,80

Дополнительно была измерена микротвердость сульфидной фазы типа халькозин (табл. 2).

Таблица 2

Микротвердость сульфидной фазы меди

Номер сплава	Содержание, %					H_v , кг/мм ²
	Cu	Co	Fe	S	Σ	
1	73,02	0,73	2,76	22,23	98,74	116
2	73,29	1,04	3,02	22,40	99,84	128
3	72,81	0,60	3,81	22,57	99,79	128
4	72,40	1,16	3,69	22,34	99,59	143-135
5	69,95	1,94	6,00	22,26	100,15	151
6	69,22	3,96	5,26	22,30	100,74	–

Как видно из приведенных данных, присутствие сульфида железа увеличивает твердость кристаллов сульфида меди почти в 2 раза. По литературным данным микротвердость халькозина составляет 73,6 кг/мм², борнита Cu_5FeS_4 – 98,0 кг/мм², халькопирита – 175 кг/мм². Следовательно, образующаяся новая фаза занимает промежуточное положение между борнитом и халькопиритом по твердости.

Таким образом, проведенные исследования показали, что сплавы, принадлежащие разрезу $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Co}_9\text{S}_8$, в основном являются двухфазными, состоящими из сульфидных фаз меди и кобальта.

Добавка железа (~ 6,0 %) к сплавам изменяет их фазовый состав. В сплавах появляется дополнительная сульфидная фаза типа каттиерита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Госгеотехиздат, 1961.
2. Бочвар А.А. Металловедение. М.: Металлургиздат, 1956.
3. Крейг Дж. Рудная микроскопия и рудная петрография / Дж.Крейг, Д.Воган. М.: Мир, 1983.
4. Мотт Б.В. Испытание на твердость микровдавливанием. М., 1960.
5. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. М.: Металлургиздат, 1953.

REFERENCES

1. Betekhtin A.G. The Course of mineralogy. Moscow: Gosteotekhizdat, 1961.
2. Bochvar A.A. The Physical metallurgy. Moscow: Metallurgizdat, 1956.
3. Kreig Dzh, Vogan D. Ore microscopy. Moscow: Mir, 1973.
4. Mott B.V. The test on solidity by microimpression. Moscow, 1960.
5. Faynberg S.Yu. The Analysis of nonferrous metal ores. Moscow: Metallurgizdat, 1953.