

Подписные индексы:

70382 — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать"

38610 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

1

2017

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Universities' Proceedings
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 1. 2017



Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 1

Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

1 • 2017

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» — индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 38610

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>
<http://www.kalvis.ru>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,5

Сдано в набор 15.01.2017 г. Подписано в печать 14.02.2017 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2017 г.

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издатель)

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

Левашов Е.А. — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Заместитель главного редактора

Игнаткина В.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Редакционная коллегия

Алкацев М.И. — докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

Вольдман Г.М. — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Галкин С.П. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Горячев Б.Е. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Гречников Ф.В. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., СНИУ, Самара

Деев В.Б. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Денисов В.М. — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

Дробот Д.В. — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Зайков Ю.П. — докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Золоторевский В.С. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Ильин А.А. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАИ (НИУ), Москва

Лебедев В.А. — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

Мальцев В.В. — канд. техн. наук, НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

Медведев А.С. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Набойченко С.С. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

Немчинова Н.В. — докт. техн. наук, проф., ИРНТУ, Иркутск

Никитин К.В. — докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара

Поляков П.В. — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

Рычков В.Н. — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

Сборщиков Г.С. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Сизяков В.М. — докт. техн. наук, проф., СПбГУ, Санкт-Петербург

Федоров А.Н. — канд. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Чекмарев А.М. — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ, Москва

Штанский Д.В. — докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС», Москва

Louzguine D.V. — Prof., Dr., Tohoku University, Japan

McCloskey J.W. — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral

and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Oye H.A. — Prof., Dr., Norway University of Sci. and Technol., Trondheim, Norway

Sadoway D. — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technol., Boston, USA

Verhaege M. — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

Yerokhin A.L. — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

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

Izvestiya vuzov

TSVETNAYA METALLURGIYA

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

1 • 2017

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 numbers per year

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: <http://cvmet.misis.ru>

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog
(subscription index 38610)

Online version: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>
<http://www.kalvis.ru>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60x88 1/8. Quires 10,5
Signed print 14.02.2017

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)
Re-registration PI No. FS77-22637 (30.12.2005)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», MISIS, LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2017

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Internet address: <http://www.misis.ru>

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

Internet address: <http://www.kalvis.ru>

Editor-in-Chief

Levashov E.A. — Prof., Dr. Sci., Akad. of RAS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Deputy Editor

Ignatkina V.A. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Alkatsev M.I. — Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

Chekmarev A.M. — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Deev V.B. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Denisov V.M. — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Drobot D.V. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Fyodorov A.N. — Prof., Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Galkin S.P. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Goryachev B.E. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

Ilyin A.A. — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Russia

Lebedev V.A. — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Louzguine D.V. — Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

Mal'tsev V.V. — Cand. Sci., National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

Mamyachenkov S.V. — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

McCloskey J.W. — Prof., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Medvedev A.S. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Naboichenko S.S. — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Nemchinova N.V. — Prof., Dr. Sci., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Nikitin K.V. — Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

Oye H.A. — Prof., Dr., Norway University of Sci. and Technol., Trondheim, Norway

Polyakov P.V. — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Richkov V.N. — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Sadoway D. — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technol., Boston, USA

Sborshchikov G.S. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Shtansky D.V. — Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Sizyakov V.M. — Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

Verhaege M. — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

Vol'dman G.M. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Yerokhin A.L. — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

Zaikov Yu.P. — Prof., Dr. Sci. Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Zolotarevskii V.S. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

- 4 Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Аксенова Д.Д., Каюмов А.А.**
Электрокинетический потенциал поверхности ультратонких сульфидов и флотоактивность минералов

Металлургия цветных металлов

- 13 Ясинский А.С., Поляков П.В., Ключанцев А.Б.**
Динамика движения анодного газа в высокотемпературной суспензии «криолитовый расплав – глинозем»
- 19 Виноградов А.М., Пинаев А.А., Виноградов Д.А., Пузин А.В., Шадрин В.Г., Зорько Н.В., Сомов В.В.**
Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга
- 31 Немчинова Н.В., Бузикова Т.А.**
Исследование фазово-химического состава печных шлаков кремниевого производства

Литейное производство

- 40 Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В., Санников А.В.**
Определение коэффициентов теплопередачи и теплоотдачи для моделирования процесса литья алюминия в графитовые формы

Обработка металлов давлением

- 53 Каменецкий Б.И., Логинов Ю.Н., Кругликов Н.А.**
Возможности нового метода повышения пластичности магния при холодной осадке
- 61 Воронин С.В., Юшин В.Д.**
Исследование влияния анизотропии свойств сплава АД1М в процессе вытяжки на геометрию полых цилиндрических деталей

Металловедение и термическая обработка

- 69 Рынденков Д.В., Перевозов А.С., Рыбанцова Е.Н., Хомутов М.Г.**
Реологические свойства жаропрочного никелевого гранулируемого сплава ЭП962НП при деформации в двухфазной области со скоростями промышленной штамповки и соответствующие деформации структурные изменения

Коррозия и защита металлов

- 76 Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Кушнаренко В.М., Клевцова Н.А., Мерсон Е.Д., Пигалева И.Н.**
Исследование скорости и особенностей коррозии образцов из наноструктурированного алюминиевого сплава в сероводородсодержащей среде

Хроника

- 84** Андрею Ивановичу Рудскому – 60 лет

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Aksanova D.D., Kayumov A.A.**
Zeta potential of ultrafine sulfide surface and floatability of minerals

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 13 Yasinsky A.S., Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B.**
Anode gas dynamics in high-temperature cryolite melt-alumina slurry
- 19 Vinogradov A.M., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V., Shadrin V.G., Zorko N.V., Somov V.V.**
Increasing hooding efficiency of Soderberg cells
- 31 Nemchinova N.V., Buzikova T.A.**
Study of the phase-and-chemical composition of silicon production furnace slags

Foundry

- 40 Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Tselovalnik Yu.V., Sannikov A.V.**
Determination of heat transfer and heat loss coefficients to simulate casting into graphite molds

Pressure Treatment of Metals

- 53 Kamenetskii B.I., Loginov Yu.N., Kruglikov N.A.**
Resources of a new cold upsetting method for magnesium plastification
- 61 Voronin S.V., Ushin V.D.**
Research on the effect of AD1M alloy anisotropy on the geometry of hollow cylindrical parts in drawing

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 69 Ryndenkov D.V., Perevozov A.S., Rybantsova E.N., Khomutov M.G.**
Rheological properties of EP962NP heat-resistant granulated nickel alloy deformed in two-phase field at production-scale die forging rates and structural changes relevant to deformation

Corrosion and Protection of Metals

- 76 Klevtsov G.V., Valiev R.Z., Kushnarenko V.M., Klevtsova N.A., Merson E.D., Pigaleva I.N.**
Study of corrosion rate and features of nanostructured aluminum alloy samples in hydrogen sulfide medium

Chronicle

- 84** Andrey Ivanovich Rudskoy – is 60 years old

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАТОНКИХ СУЛЬФИДОВ И ФЛОТОАКТИВНОСТЬ МИНЕРАЛОВ

© 2017 г. В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, Д.Д. Аксенова, А.А. Каюмов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 18.04.16 г., подписана в печать 15.06.16 г.

Изложены результаты экспериментальных исследований электрокинетического потенциала (ЭКП) ультратонких сульфидов (халькопирит, теннантит, галенит, сфалерит, пирит, пирротин); флотуемости мономинеральных фракций сульфидов флотационной крупности ($-0,1 + 0,05$ мм) в механической флотомашине; флотуемости шламов ($-0,041 + 0,010$ мм) в трубке Халлимонта с адсорбцией в условиях беспенной флотации. Приведена методика подготовки ультратонких порошков и сульфгидрильных собирателей к измерению ЭКП. Изучены ЭКП поверхности частиц минералов и нерастворимых форм сульфгидрильных собирателей в диапазоне pH от 2,0 до 12,5 (кислая среда создавалась с использованием H_2SO_4 , щелочная – NaOH или $Ca(OH)_2$) – были получены разные результаты ЭКП сульфидов для среды гидроксида натрия и извести. В среде NaOH при $pH > 9,5$ у всех сульфидов значения ЭКП отрицательные; в среде $Ca(OH)_2$ при $pH > 11$ они имеют положительные ЭКП (1–18 мВ); у халькопирита ЭКП положительны в исследованном диапазоне $pH_{Ca(OH)_2} = 9,0 \div 12,5$. Установлены значения точки нулевого заряда: в среде серной кислоты и гидроксида натрия – для халькопирита ($pH = 6,5$ и $8,8$), теннантита ($pH = 3,0$), сфалерита ($pH = 5,1$ и $6,4$), пирита ($pH = 3,1$ и $8,9$) и пирротина ($pH = 7,0$); в известковой среде – для теннантита и сфалерита ($pH = 12,0$), галенита ($pH = 11,2$), пирита ($pH = 9,5$ и $11,2$), пирротина ($pH = 9,5$ и $12,1$). Измерения ЭКП ультратонких частиц сульфидов позволяют уточнить механизм взаимодействия сульфгидрильных собирателей с сульфидами, связать неселективное извлечение шламов сульфидов в высокощелочной известковой среде с вкладом электростатической составляющей при адгезии ультратонких частиц сульфидов на пузырьках и их механическим выносом в пенный продукт.

Ключевые слова: флотация, сульфиды, электрокинетический потенциал, точка нулевого заряда (изоэлектрическая точка), механизм действия, халькопирит, теннантит, галенит, сфалерит, пирит, пирротин.

Игнаткина В.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья (ОПИ) НИТУ МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.

Бочаров В.А. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: woda@mail.ru.

Аксенова Д.Д. – инженер Центра ресурсосберегающих технологий переработки минерального сырья НИТУ МИСиС. E-mail: jokime@rambler.ru.

Каюмов А.А. – аспирант кафедры ОПИ НИТУ МИСиС. E-mail: maliaby_92@mail.ru.

Для цитирования: Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Аксенова Д.Д., Каюмов А.А. Электрокинетический потенциал поверхности ультратонких сульфидов и флотоактивность минералов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-4-12.

Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Aksenova D.D., Kayumov A.A.

Zeta potential of ultrafine sulfide surface and floatability of minerals

The paper shows the results obtained in experimental studies of zeta potential of ultrafine sulfides (chalcopyrite, tennantite, galena, sphalerite, pyrite, pyrrhotite); floatability of mono-mineral flotation grade sulfide fractions ($-0,1 + 0,05$ mm) in the mechanical flotation cell; floatability of sludges ($-0,041 + 0,010$ mm) in the Hallimond tube with adsorption under foamless flotation conditions. The method for preparation of ultrafine powders and sulfhydryl collectors for zeta potential measurement is provided. The paper studies zeta potential of mineral particle surface and insoluble forms of sulfhydryl collectors in the pH range from 2,0 to 12,5 (acidic medium was prepared using H_2SO_4 , alkali medium was prepared using NaOH or $Ca(OH)_2$). The obtained zeta potentials of sulfides were different for sodium hydroxide and lime media. In NaOH medium at $pH > 9,5$ zeta potential values of all sulfides were negative; in $Ca(OH)_2$ medium at $pH > 11$ they had positive zeta potential values (1–18 mV); chalcopyrite zeta potential values are positive in the studied range $pH_{Ca(OH)_2} = 9,0 \div 12,5$. Isoelectric points were identified for chalcopyrite ($pH = 6,5$ and $8,8$), tennantite ($pH = 3,0$), sphalerite ($pH = 5,1$ and $6,4$), pyrite ($pH = 3,1$ and $8,9$) and pyrrhotite ($pH = 7,0$) in sulfuric acid and sodium hydroxide medium; for tennantite and sphalerite ($pH = 12,0$), galena ($pH = 11,2$), pyrite ($pH = 9,5$ and $11,2$), pyrrhotite ($pH = 9,5$ and $12,1$) in lime medium. Measurements of zeta potential values of ultrafine sulfide particles make it possible to define more exactly the mechanism of interaction

between sulfhydryl collectors and sulfides, associate non-selective extraction of sulfide sludges in high-alkali lime medium with the electrostatic component contribution during adhesion of ultrafine sulfide particles on bubbles and their mechanical removal to the froth.

Keywords: flotation, sulfides, zeta potential, isoelectric point, mechanism of action, chalcopyrite, tennantite, galena, sphalerite, pyrrhotite.

Ignatkina V.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials (EPM&TRM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: woda@mail.ru.

Bocharov V.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of EPM&TRM, NUST «MISIS». E-mail: woda@mail.ru.

Aksenova D.D. — engineer of Centre «Resource-saving technology of processing of mineral raw materials», NUST «MISIS». E-mail: jokime@rambler.ru.

Kayumov A.A. — postgraduate student, Department of EPM&TRM, NUST «MISIS». E-mail: maliaby_92@mail.ru.

Citation: Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Aksenova D.D., Kayumov A.A. Elektrokineticheskii potentsial poverkhnosti ul'tratonkikh sul'fidov i flotoaktivnost' mineralov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 4–12.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-4-12.

Введение

От физико-химического состояния поверхности минералов зависит успех образования флотокомплекса «пузырек—частица». Состояние внутренней обкладки двойного электрического слоя влияет на специфическую адсорбцию собирателей; во внешней обкладке могут адсорбироваться все ионы, присутствующие в растворе. Достижение изоэлектрической точки (ИЭТ) либо точки нулевого заряда (ТНЗ) на поверхности минерала позволяет закрепляться собирателю в молекулярной форме для компенсации избытка поверхностной энергии. Особенно важна величина электрокинетического потенциала (ЭКП) для силикатных и оксидных минералов, на которых адсорбция собирателей зависит от заряда поверхности [1–7].

Исследованиями [8] при измерении потенциала протекания продемонстрировано, что температура и давление оказывают влияние на ЭКП несulfидных минералов. Его значение с ростом температуры уменьшается: для кварца — на 2,3 мВ/°С; каолинита — 0,96 мВ/°С, кальцита — 2,1 мВ/°С. При повышении давления величина ЭКП на кварце растет, для каолинита, напротив, снижается, а для кальцита — увеличивается начиная с определенного давления. Использование метода измерения электрокинетического потенциала протекания позволило установить влияние различных электролитов (NaCl, LiCl, CaCl₂·2H₂O, MgCl₂·6H₂O, CuCl₂, CoCl₂, ZnCl₂, AlCl₃, Pb(NO₃)₂) на величину ЭКП каолинита, монтмориллонита и кварца. Для электролитов, склонных к гидролизу, при взаимодействии с породными минералами выявлены две точки ТНЗ — первая характерна для адсорб-

ции ионов на минералах, а вторая соответствует адсорбции гидроксидной формы полиэлектролитов [9].

Согласно теории Б.В. Дерягина [10], возникновение расклинивающего давления при взаимодействии фаз связано с поверхностными силами разной природы (электростатическими, молекулярными, гидрофобными), которые действуют в тонком поверхностном слое (пленке) между двумя граничащими фазами. Электростатическая и молекулярная поверхностные силы играют важную роль в процессах агрегирования тонких минеральных частиц; при образовании флотокомплекса минерала и пузырька приоритетны гидрофобная и электростатическая силы. Молекулярные силы стабилизируют тонкую пленку воды между газовой и твердой фазами, поскольку молекулярная составляющая расклинивающего давления имеет положительные значения; необходимо преодоление молекулярной составляющей энергетического барьера для образования флотокомплекса [10].

Исследование электрокинетического потенциала ультратонкого галенита позволило определить, что максимальное его извлечение наблюдается в области pH = 1,5÷4,0, когда дзета-потенциал находится в диапазоне $\xi = 0 \div 25$ мВ. При pH > 10 значение ЭКП снижается до –40 мВ, что согласуется с уменьшением извлечения галенита в концентрат [11].

Дзета-потенциалы сульфидов меди (халькозин, ковеллин, халькопирит, борнит, энаргит и теннантит) измерены в зависимости от pH, в том числе в окислительных условиях. Авторы исследований

связывают изменение дзета-потенциала с гидролизом гидроксида меди в поверхностном слое сульфидов. В окислительных условиях теннантит имеет две ТНЗ при $\text{pH} = 6,0$ и $11,2$, в то время как халькопирит имеет одну ТНЗ при $\text{pH} = 9$. Приведен следующий ряд окисления: халькозин > теннантит > энаргит > борнит > ковеллин > халькопирит [12].

Для пирита ТНЗ соответствует $\text{pH} = 6,0$; в области $\text{pH} < 6$ значение ЭКП положительно [13, 14].

Исследования ЭКП применяют для изучения механизма взаимодействия сульфгидрильных собирателей с поверхностью сульфидов. Так, в работе [15] представлены результаты исследований взаимодействия этилового, пропилового и бутилового ксантогенатов с пиритом методами измерения электрокинетического потенциала, адсорбции и оценки количества Fe^{2+} в растворе. Авторы [15] утверждают, что при адсорбции бутилового ксантогената на пирите он окисляется до дисульфида, а Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , при этом уменьшается ЭКП и растет гидрофобность поверхности.

Результаты исследований показали незначительное влияние пенообразователей при концентрациях, которые используются во флотации, на величину ЭКП пузырьков воздуха, которые получены диспергированием ультразвуком, при этом заряд пузырьков отрицательный [16].

Методом электрофореза изучено влияние флокулянтов разных типов в области $\text{pH} = 2\div 12$ на величину ЭКП пузырьков газа при напорной флотации. Установлено, что анионные, неионогенные и амфотерные флокулянты повышают отрицательный заряд пузырьков, при этом ТНЗ соответствует $\text{pH} = 2$. Катионные полиэлектролиты обеспечивают положительный заряд пузырьков газа в диапазоне $\text{pH} = 2\div 8$ и ТНЗ при $\text{pH} = 8$ [17].

Измерение электрокинетического потенциала играет определяющую роль при подборе флокулянтов и коагулянтов [18].

Таким образом, измерение ЭКП поверхности сульфидов с целью уточнения механизма взаимодействия сульфгидрильных собирателей с поверхностью сульфидов с последующим образованием флотокомплекса остается актуальным.

Материалы и методы исследований

Для изучения ЭКП твердой фазы использованы ультратонкие порошки сульфидов: галенит (PbS),

халькопирит (CuFeS_2), теннантит ($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$), сфалерит (ZnS), пирит (FeS_2) и пирротин (FeS).

Во флотационных исследованиях в трубке Халлимонда применяли сульфиды крупностью $-41+10$ мкм ($\text{T} : \text{Ж} = 1 : 100$), в механической флотомашине — крупностью $-100+50$ мкм ($\text{T} : \text{Ж} = 1 : 20$). Предварительно сульфиды подвергались специальной щелочной обработке [19].

В качестве сульфгидрильных собирателей использовали бутиловый ксантогенат (ЧДА) — бутКх, О-изопропил-N-метилтионокарбамат — ИТК (активность 92 %), Аэро 5100 (Cytec), представляющий собой смесь длинноцепочечных тионокарбаматов.

Для проведения измерений ЭКП ультратонких порошков сульфидов их помещали в подготовленные растворы при соотношении $\text{T} : \text{Ж}$, равном $1 : 2000$. Диапазон pH изменяли от 2 до 12,5: кислая среда создавалась серной кислотой, щелочная — гидроксидом натрия (NaOH) или известковым молоком ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) для разных задач исследований. Крупность частиц в кювете составляла $2\text{--}4$ мкм в зависимости от плотности минерала.

ЭКП сульфидов были определены с помощью анализатора «Malvern Nano-ZEN 3600» — брали среднее значение из 3 измерений.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости ЭКП сульфидов от pH среды, полученной использованием серной кислоты и гидроксида натрия. Видно, что положительные значения ЭКП наблюдаются у пирита в области $\text{pH} = 3,1\div 8,9$, халькопирита — при $\text{pH} = 6,5\div 8,8$, теннантита — при $\text{pH} < 3$.

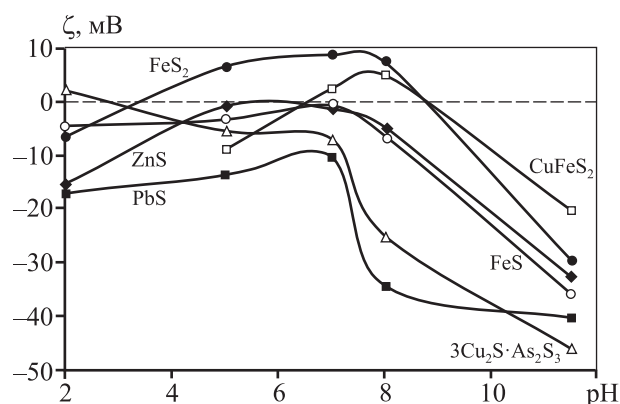


Рис. 1. Влияние $\text{pH}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и pH_{NaOH} на величину ЭКП ультратонких сульфидов

Таблица 1
Экспериментальные значения $pH_{H_2SO_4}$
и pH_{NaOH} сульфидов, соответствующие ТНЗ

Сульфид	ТНЗ-1	ТНЗ-2
Халькопирит	6,5	8,8
Теннантит	3,0	—
Сфалерит	5,1	6,4
Галенит	—	—
Пирит	3,1	8,9
Пирротин	7,0	—

У других сульфидов значения ЭКП отрицательны. Ультратонкий галенит имеет отрицательные ЭКП во всем диапазоне pH, анионы поверхности галенита конкурируют с ионами гидроксония (H_3O^+).

В табл. 1 представлены значения pH среды H_2SO_4 и NaOH, соответствующие точке нулевого заряда.

Согласно данным рис. 1 и табл. 1, в диапазоне $pH = 2,0 \div 11,5$ халькопирит, сфалерит, пирит имеют две точки ТНЗ. В области $pH_{NaOH} > 9$ значения ЭКП всех сульфидов отрицательны. При длительном хранении образцов (1 мес.) в щелочной среде величины ЭКП поверхности ультратонких частиц сульфидов изменились на положительные за счет поверхностных окислительно-восстановительных реакций.

В работе [20] показана возможность флотации теннантита сочетанием малополярного сульфгидрильного собирателя Аэро 5100 и бутилового ксантогената в высокощелочной известковой среде, поэтому были проведены серии измерений ЭКП ультратонких сульфидов, помещенных в водные растворы с различным pH, зависящим от добавок известкового молока (рис. 2).

В известковой среде зависимости ЭКП сульфидов от pH отличаются от результатов, полученных в щелочной среде, создаваемой NaOH (см. рис. 1). Наблюдается закономерное повышение ЭКП поверхности всех сульфидов при $pH > 11$ (см. рис. 2). Наибольшее положительное значение потенциала при $pH_{Ca(OH)_2} = 12,5$ имеют пирротин ($\zeta = +19,1$ мВ), халькопирит ($\zeta = +15,5$ мВ) и пирит ($\zeta = +13,9$ мВ). У сфалерита и теннантита одна ТНЗ, которая регистрируется при $pH_{Ca(OH)_2} = 12$.

В табл. 2 приведены значения ТНЗ при величинах pH известковой среды.

В известковой среде сульфиды железа имеют

Таблица 2
Экспериментальные значения $pH_{Ca(OH)_2}$ сульфидов,
соответствующие ТНЗ

Сульфид	ТНЗ-1	ТНЗ-2
Халькопирит	—	—
Теннантит	12,0	—
Сфалерит	12,0	—
Галенит	11,2	—
Пирит	9,5	11,2
Пирротин	9,5	12,5

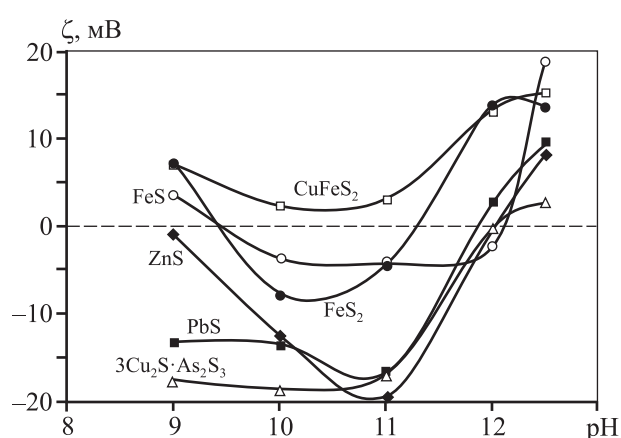


Рис. 2. Влияние известковой среды на величину ЭКП сульфидов

2 точки ТНЗ, у халькопирита ЭКП положительны во всем диапазоне pH.

Перемешивание в стакане на магнитной мешалке теннантита в известковой среде при $pH = 12$ в течение 10 мин привело к незначительному снижению ЭКП с $+0,06$ до $-0,46$ мВ; при том же времени кондиционирования в камере флотационной машины при аэрации значение ЭКП составило $+0,1$ мВ. Таким образом, изменение условий кондиционирования теннантита в высокощелочной известковой среде практически не влияет на величину ЭКП, а его значение, близкое к нулю, позволяет предположить возможность физической адсорбции молекулярной формы сульфгидрильного собирателя.

Положительность ЭКП поверхности сульфидов может быть следствием адсорбции катионных форм кальция (рис. 3).

Ионное состояние суспензии извести определено на основе констант растворимости малорастворимых соединений [21]:

$$PP_1 = [\text{CaOH}^+][\text{OH}^-],$$

следовательно, растворимость равна

$$P_1 = \sqrt[1+1]{\frac{PP_1}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{PP_1},$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{CaOH}^+] = P_1;$$

$$PP_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2,$$

и растворимость определяется как

$$P_2 = \sqrt[2+1]{\frac{PP_2}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{PP_2}{4}},$$

$$[\text{OH}^-] = 2P_2,$$

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-],$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{PP_2}{10^{2(\text{pH}-14)}}.$$

Сульфгидрильные собиратели относятся к мягким кислотам Льюиса, поэтому не могут образовывать соединения с жесткими сопряженными основаниями [22]. Но в области ТНЗ потенциально возможна адсорбция малополярных сульфгидрильных собирателей. Негативный факт смещения ЭКП в область нулевого заряда поверхности в высокощелочной известковой среде всех сульфидов способствует неселективному агрегированию шламистых частиц. Создаются условия снижения контрастности технологических свойств между сульфидами меди и сульфидами железа, сфалерита, приводящего к механическому выносу шламистых частиц в пену [23].

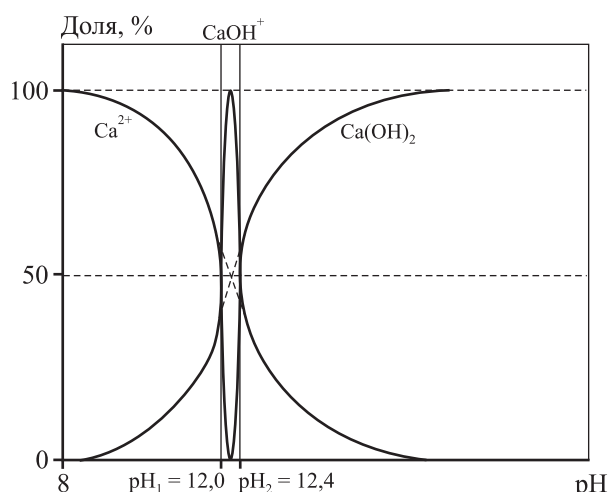


Рис. 3. Диаграмма состояния $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Растворы бутКх и ИТК при концентрации 10^{-4} моль/л имеют малые положительные значения ЭКП в кислой среде (при $\text{pH} = 2,4$ — соответственно $+0,4$ и $+9,6$ мВ) и достаточно отрицательные — в щелочной (при $\text{pH}_{\text{NaOH}} = 7,6$ — соответственно $-24,3$ и $-21,7$ мВ), что указывает на наличие нерастворимых форм собирателя в широком диапазоне pH.

При помещении навески сульфидов в индивидуальные растворы бутилового ксантогената или ИТК с концентрацией 10^{-4} моль/л наблюдается изменение ЭКП сульфидов по сравнению с величиной ЭКП в водных растворах. Например, при нахождении халькопирита в растворе бутилового ксантогената при $\text{pH}_{\text{NaOH}} = 8,0$ значение ЭКП CuFeS_2 снизилось с $+5,11$ до $-4,4$ мВ, что возможно при изменении состава внешнего диффузионного слоя и является следствием адсорбции ксантогенатионов. В тех же условиях для ИТК величина ЭКП CuFeS_2 изменилась незначительно и составила $+7,39$ мВ. Косвенно этот факт может быть подтверждением существования независимых активных центров адсорбции ИТК и бутКх на халькопирите. ЭКП ультратонкого сфалерита в растворах бутилового ксантогената и ИТК при $\text{pH}_{\text{NaOH}} = 8$ снизился с $-4,6$ мВ до $-18,4$ и $-19,0$ мВ соответственно.

При исходном $\text{pH}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 12$ величина ЭКП сульфидов в растворе бутилового ксантогената меняется в зависимости от его исходной концентрации (рис. 4).

С повышением концентрации бутилового ксантогената ЭКП поверхности сфалерита, теннантита и галенита имеют отрицательные значения, что косвенно указывает на закрепление анион-

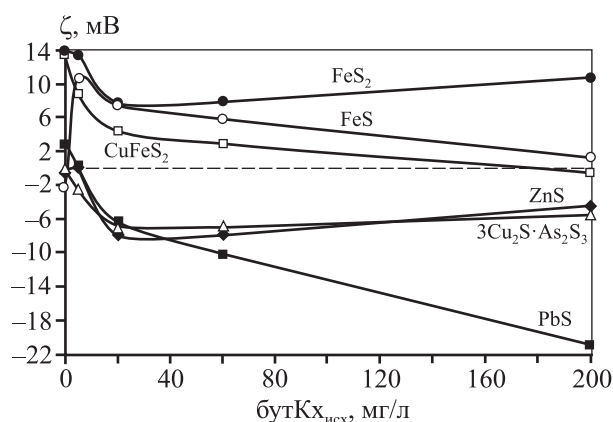


Рис. 4. Зависимости ЭКП ультратонких сульфидов от исходной концентрации бутилового ксантогената при $\text{pH}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 12$

ной формы бутилового ксантогената. ЭКП халькопирита, пирротина и пирита снижаются незначительно, оставаясь в положительной области значений, — можно предположить, что анионы бутилового ксантогената слабо конкурируют с катионными формами извести.

Известно, что во флотационной системе присутствуют ультратонкие частицы минералов, но основной флотационной крупностью для сульфидов является класс $-74+10$ мкм.

На рис. 5 приведены зависимости извлечения сульфидов (метод беспенной флотации) сульфидов бутиловым ксантогенатом от исходного pH. Значение pH создавалось с помощью NaOH.

Как видно из рис. 5, с повышением щелочности среды флотиремость практически всех сульфидов

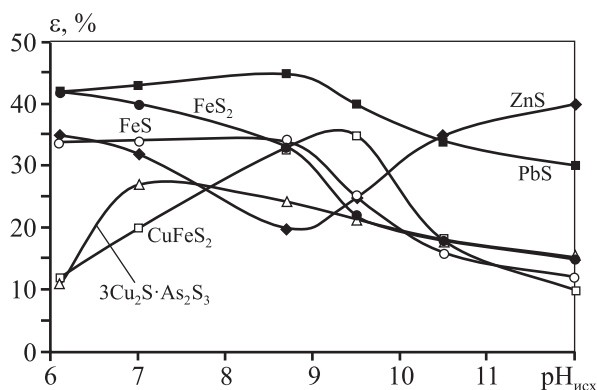


Рис. 5. Зависимости извлечения сульфида в концентрат от исходного pH_{NaOH} в трубке Халлимонта

Крупность сульфидов составляла $-41+10$ мкм
Исходная концентрация бутилового ксантогената — 10^{-4} моль/л
Время перемешивания — 10 мин; $T:Ж = 1:100$

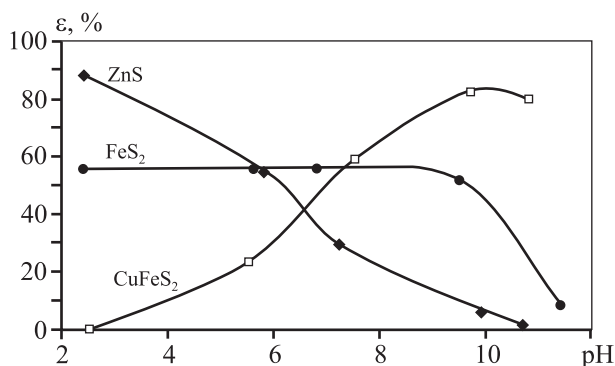


Рис. 6. Зависимости извлечения сульфидов в концентрат от pH (NaOH или H_2SO_4) в механической флотомашине

Крупность минералов составляла $-0,1+0,05$ мм (предварительная щелочная обработка); исходная концентрация бутилового ксантогената — 10^{-4} моль/л; время перемешивания — 10 мин; $T:Ж = 1:10$

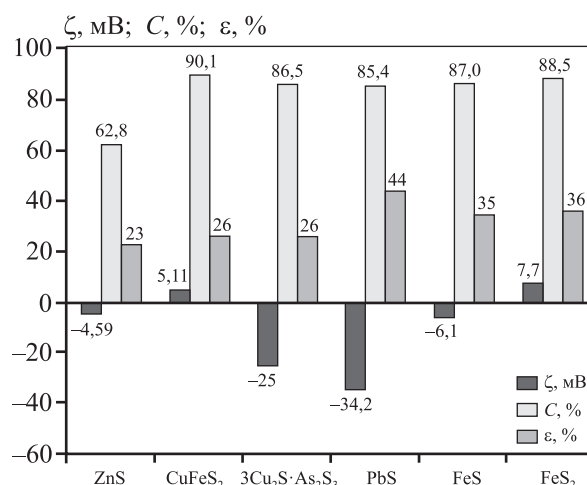


Рис. 7. Сводная диаграмма относительной адсорбции бутилового ксантогената в условиях флотации в трубке Халлимонта на сульфидах и величины ЭКП ультратонких частиц (-4 мкм) при исходном $pH_{NaOH} = 8,0$

Крупность минералов составляла $-41+10$ мкм
Исходная концентрация бутилового ксантогената — 10^{-4} моль/л
Время перемешивания — 10 мин

фидов снижается, за исключением природно-активированного катионами меди сфалерита.

На рис. 6 представлены результаты пенной флотации сульфидов флотационной крупности. Видно, что неактивированный катионами меди сфалерит снижает свою флотационную активность с ростом щелочности среды. В работе [24] показана закономерность роста флотоактивности сфалерита в присутствии вторичных сульфидов меди, а также с ростом pH пульпы.

На рис. 7 приведена сводная диаграмма следующих показателей: ЭКП (ζ , мВ), относительная адсорбция бутилового ксантогената (C , %) и извлечение мономинерала в концентрат (ϵ , %) в трубке Халлимонта при исходном $pH_{NaOH} = 8$.

Результаты извлечения и относительной адсорбции бутилового ксантогената получены с одной навески; данные ЭКП приведены для ультратонких частиц. Как видно из рис. 7, бутиловый ксантогенат при $pH_{NaOH} = 8$ обеспечивает наиболее высокое извлечение галенита ($\epsilon = 44$ %) и сульфидов железа ($\epsilon = 35+36$ %). Извлечения теннантита, халькопирита и природно-активированного катионами меди сфалерита близки ($\epsilon = 23+26$ %). Относительная адсорбция бутилового ксантогената на халькопирите ($C = 90,1$ %) и пирите ($C = 88,5$ %) выше, чем на других сульфидах, что может в какой-то мере быть связано с поло-

жительным ЭКП поверхности минерала и электростатической составляющей при адсорбции собирателей. С другой стороны, наиболее высокое извлечение галенита соотносится с наибольшим отрицательным значением ЭКП. Косвенно подтверждается известная гипотеза об отличии активных центров адсорбции бутилового ксантогената на галените (гипотеза Д.А. Шведова о сульфитно-сульфатных центрах [1]), что возможно и для теннантита. Наши исследования показали, что адсорбция бутилового ксантогената на галените и теннантите в условиях беспенной флотации описывается уравнением Фрейндлиха для неоднородной поверхности при ее среднем заполнении: $A = 10^{-3,7} \cdot C^{0,45}$ на галените и $A = 10^{-4,4} \cdot C^{0,4}$ на теннантите. При прочих равных условиях адсорбция бутилового ксантогената на теннантите меньше, чем на галените.

Таким образом, исключительно по величине ЭКП нельзя сделать вывод о потенциальной фло-тоактивности сульфида. Следует провести комплекс экспериментальных исследований ЭКП поверхности сульфидов, которые позволят уточнить механизм действия собирателя.

Выводы

1. Установлено, что зависимости ЭКП поверхности сульфидов от pH разные для среды гидроксида натрия и извести. В высокощелочной известковой среде, по сравнению с NaOH, заряд поверхности ультратонких частиц пирита и халькопирита меняется на положительный, а для сфалерита, пирротина и теннантита становится близок к ТНЗ.

2. Получены значения ТНЗ в среде серной кислоты или гидроксида натрия — для халькопирита (pH = 6,5 и 8,8), теннантита (pH = 3,0), сфалерита (pH = 5,1 и 6,4), пирита (pH = 3,1 и 8,9) и пирротина (pH = 7,0), которые сопоставимы с данными известных работ. В известковой среде ТНЗ соответствуют у теннантита и сфалерита величине pH = 12,0; у галенита — pH = 11,2; для пирита — pH = 9,5 и 11,2; пирротина — pH = 9,5 и 12,1.

3. Высокий положительный заряд поверхности сульфидов железа в высокощелочной известковой среде способствует неселективному закреплению частиц сульфидов на пузырьке и механическому выносу шламов. В присутствии бутилового ксантогената положительная величина ЭКП поверхности сульфидов железа сохраняется.

4. Измерения ЭКП позволяют уточнить механизм действия сульфгидрильных собирателей и определить диапазон pH для потенциальной физической адсорбции молекулярной формы сульфгидрильных собирателей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-17-00393).

Литература

1. *Класен В.И., Мокроусов В.А.* Введение в теорию флотации. М.: Госгортехиздат, 1959. С. 232—238.
2. *Сорокин М.М.* Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации. М.: МИСиС, 2011. С. 95—99.
3. *Mao L., Yoon R.-H.* Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles // *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. P. 171—181.
4. *Fuerstenau D.W., Pradip.* Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 114—115. P. 9—26. DOI: 10.1016/j.cis.2004.08.006.
5. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П.* Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2007. No. 4. С. 4—20.
6. *Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е.* Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008.
7. *Абрамов А.А.* Флотационные методы обогащения. М.: МГГУ, 2008.
8. *Rodriguez K., Araujo M.* Temperature and pressure effects on zeta potential values of reservoir minerals // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 300. P. 788—799. DOI: 10.1016/j.cis.2006.04.030.
9. *Kaya A., Yukselen Y.* Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals // *Can. Geotechnical J.* 2005. Vol. 42. No. 5. P. 1280—1289. DOI: 10.1139/t05-048.
10. *Самыгин В.Д., Филиппов Л.О., Шехурев Д.В.* Основы обогащения руд. М.: Альтекс, 2003. С. 115—130.
11. *Prestidge C.A.* Rheological investigation of ultrafine galena particle slurries under flotation-related condition // *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. P. 241—254.
12. *Fullston D., Fomasiero D., Ralston J.* Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1999. Vol. 146 (1-3). P. 113—121. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00725-0.
13. *Mermillod-Blondin R., Kongolo M., de Donato R., Benzazoua M., Barres O., Bussiere B., Aubertin M.* Pyrite flota-

- tion with xanthate under alkaline conditions — application to environmental desulfurization // Centenary of flotation symposium (Brisbane, QLD, 6–9 June 2005). P. 683–692.
14. 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, pyrite // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 145. P. 97–100.
 15. López Valdivieso A., Sánchez López A.A., Song S. On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface // *Int. J. Miner. Process.* 2005. Vol. 77. No. 3. P. 154–164.
 16. Elmahdy A.M., Mirnezami M., Finch J.A. Zeta potential of air bubbles in presence of froths // *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 89. Iss. 1–4. P. 40–43.
 17. Oliveira C., Rubio J. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique // *Int. J. Miner. Process.* 2011. Vol. 98. P. 118–123. DOI:10.1016/j.minpro.2010.10.006.
 18. Технические записки по проблемам воды (Фирма Дегремон). М.: Стройиздат, 1983. Т. 1. С. 61–69.
 19. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., D'yachkov F.G. Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide mineral flotation from sulfide ore // *J. Mining Sci.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 795–802. DOI: 10.1134/S1062739149050146.
 20. Ягудина Ю.П. Разработка и обоснование параметров комбинированной технологии переработки теннантитсодержащих руд медно-колчеданных месторождений Урала: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Магнитогорск: МГТУ, 2015. <http://www.mgtu.ru/dokumenty/finish/549-yagudina-yuliya-radikovna/3803-avtoreferat-yagudinoj-yu-r.html> (дата обращения: 01.04.2016).
 21. Михайлов В.А., Сорокина О.В., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н. Химическое равновесие. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.
 22. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. С. 208–211.
 23. Рябой В.И., Шендерович В.А., Кречетов В.П. Применение аэрофлотов при флотации руд // Обогащение руд. 2005. No. 6. С. 43–44.
 24. Игнаткина В.А., Боcharов В.А. Особенности флотации разновидностей сульфидов меди и сфалерита колчеданных руд // *Горн. журн.* 2014. No. 12. С. 75–79.
 2. Sorokin M.M. Flotatsionnye metody obogashcheniya. Khimicheskie osnovy flotatsii [Chemical essentials of flotation]. Moscow: MISIS, 2011. P. 95–99.
 3. Mao L., Yoon R.-H. Predicting flotation rates using a rate equation derived from first principles. *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. P. 171–181.
 4. Fuerstenau D.W., Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 114–115. P. 9–26. DOI: 10.1016/j.cis200408.006.
 5. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P. Konkuriyushchie predstavleniya v rabotakh po pennoi flotatsii i perspektivy ikh primeneniya dlya podbora reagentov [The competing representations in works on froth flotation and prospects of their application for selection of reagents]. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2007. No. 4. P. 4–20.
 6. Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E. Elektrokhimiya sul'fidov. Teoriya i praktika flotatsii [Electro-chemistry of sulfides. Theory and practice of flotation]. Moscow: Rudak i metally, 2008.
 7. Abramov A.A. Flotatsionnye metody obogashcheniya [Flotation methods of ore-dressing]. Moscow: MGGU, 2008.
 8. Rodriguez K., Araujo M. Temperature and pressure effects on zeta potential values of reservoir minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 300. P. 788–799. DOI: 10.1016/j.cis2006.04030.
 9. Kaya A., Yukselen Y. Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals. *Can. Geotechnical J.* 2005. Vol. 42. No. 5. P. 1280–1289. DOI: 10.1139/t05-048.
 10. Samygin V.D., Filippov L.O., Shekhirev D.V. Osnovy obogashcheniya rud [Basics of ore-dressing]. Moscow: Alteks, 2003. P. 115–130.
 11. Prestidge C.A. Rheological investigation of ultrafine galena particle slurries under flotation-related condition. *Int. J. Miner. Process.* 1997. Vol. 51. P. 241–254.
 12. Fullston D., Fomasiero D., Ralston J. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1999. Vol. 146 (1-3). P. 113–121. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00725-0.
 13. Mermillod-Blondin R., Kongolo M., de Donato R., Benzazoua M., Barres O., Bussiere B., Aubertin M. Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions — application to environmental desulfurization. In: *Centenary of flotation symposium* (Brisbane, QLD, 6–9 June 2005). P. 683–692.
 14. 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, pyrite. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 145. P. 97–100.

References

1. Klassen V.I., Mokrousov V.A. Vvedenie v teoriyu flotatsii [Introduction in flotation science]. Moscow: Gosgortekhnizdat, 1959. P. 232–238.

15. *López Valdivieso A., Sánchez López A.A., Song S.* On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface. *Int. J. Miner. Process.* 2005. Vol. 77. No. 3. P. 154—164.
16. *Elmahdy A.M., Mirnezami M., Finch J.A.* Zeta potential of air bubbles in presence of froths. *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 89. Iss. 1—4. P. 40—43.
17. *Oliveira C., Rubio J.* Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique. *Int. J. Miner. Process.* 2011. Vol. 98. P. 118—123. DOI:10.1016/j.minpro.2010.10.006.
18. *Tekhnicheskie zapiski po problemam vody* [Technical notes on water problems]. Moscow: Stroiizdat, 1983. Vol. 1. P. 61—69.
19. *Ignatkina V.A., Bocharov V.A., D'yachkov F.G.* Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide mineral flotation from sulfide ore. *J. Mining Sci.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 795—802. DOI: 10.1134/S1062739149050146.
20. *Yagudina Yu.R.* Razrabotka i obosnovanie parametrov kombinirovannoi tekhnologii pererabotki tennantitsoderzhashchikh rud medno-kolchedannykh mestorozhdenii Urala [Development and justification of parameters of the combined technology of Ural fields' tennantite-containing and copper-pyrite ores processing]: Abstract of the dissertation of PhD. Magnitogorsk: MGTU, 2015. URL: <http://www.mgtu.ru/dokumenty/finish/549-yagudina-yuliya-radikovna/3803-avtoreferat-yagudinoj-yu-r.html> (accessed: 01.04.2016).
21. *Mikhailov V.A., Sorokina O.V., Savinkina E.V., Davydova M.N.* Khimicheskoe ravновесие [Chemical balance]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2008.
22. *Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P.* Organicheskaya khimiya. Chast' I [Organic chemistry. Part I]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2009. P. 208—211.
23. *Ryaboi V.I., Shenderovich V.A., Krechetov V.P.* Primene-nie aeroflotov pri flotatsii rud [Using aeroflots for ore-dressing]. *Obogashchenie rud.* 2005. No. 6. P. 43—44.
24. *Ignatkina V.A., Bocharov V.A.* Osobennosti flotatsii raznovidnostei sul'fidov medi i sfalerita kolchedannykh rud [Features of flotation of various copper sulfides and sphalerite pyrite ores]. *Gornyi zhurnal.* 2014. No. 12. P. 75—79.

ДИНАМИКА ДВИЖЕНИЯ АНОДНОГО ГАЗА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СУСПЕНЗИИ «КРИОЛИТОВЫЙ РАСПЛАВ–ГЛИНОЗЕМ»

© 2017 г. А.С. Ясинский, П.В. Поляков, А.Б. Ключанцев

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 06.10.15 г., доработана 10.11.15 г., подписана в печать 12.11.15 г.

Представлены результаты физического моделирования поведения пузырьков, образуемых в результате электрохимического выделения кислорода на инертном аноде при высокотемпературном электролизе суспензии глинозема во фторидном расплаве. Рассчитаны критерии подобия, проведены опыты на водной модели электролизера с вертикально ориентированными электродами, с помощью видеосъемки получены данные о поведении пузырей в суспензии. В качестве электролита модели использовался 20 %-ный водный раствор серной кислоты с содержанием глинозема 30 об.%. Опыты проводились в интервале плотностей тока от 0,05 до 0,25 А/см². Видео снималось на камеру «Nikon D3100» с частотой съемки 30 кадр./с. Получены сведения о характере движения пузырей, количественные данные, характеризующие коалесценцию, скорость подъема пузырей. Для определения средней скорости подъема было проанализировано 125 пузырей. Они имели толщину от 0,8 до 2,3 мм. Режим движения пузырей являлся снарядным при скорости их подъема 1,0–2,3 см/с. Толщина пузырькового слоя составила около 5 мм. Дальнейшие исследования будут направлены на получение новых данных о поведении пузырей при разных значениях содержания твердой фазы, плотности тока, угла наклона электродов, гранулометрического состава.

Ключевые слова: метод анализа размерностей, критерии подобия, электролиз высокотемпературных суспензий, газогидродинамика в неньютоновских жидкостях, инертные аноды, низкотемпературный электролиз криолит-глиноземных расплавов, получение алюминия.

Ясинский А.С. — аспирант кафедры металлургии цветных металлов СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: ayasinskiykrsk@gmail.com.

Поляков П.В. — докт. хим. наук, проф., профессор-консультант этой кафедры. E-mail: p.v.polyakov@mail.com.

Ключанцев А.Б. — ст. науч. сотр. этой кафедры. E-mail: akeyev@gmail.com.

Для цитирования: Ясинский А.С., Поляков П.В., Ключанцев А.Б. Динамика движения анодного газа в высокотемпературной суспензии «криолитовый расплав–глинозем» // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 13–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-13-18.

Yasinsky A.S., Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B.

Anode gas dynamics in high-temperature cryolite melt-alumina slurry

The paper shows the results of simulating physical behavior of bubbles formed by oxygen electrowinning on an inert anode during high-temperature alumina slurry electrolysis in a fluoride melt. As part of the study, similarity criteria were calculated with experiments conducted on a water-based model of a cell with vertical electrodes, and the data on bubble behavior in slurry was obtained by video recording. The 20 % aqueous sulfuric acid solution with 30 vol.% alumina content was used as electrolyte for the model. Experiments were conducted in the electric current density range from 0,05 to 0,25 A/cm². The video was recorded using the Nikon D3100 camera with 30 frames per second rate. The motion pattern of bubbles was obtained along with the quantitative data describing coalescence and bubble rise velocity. 125 bubbles with a thickness of 0,8 to 2,3 mm were analyzed to determine the average bubble rise velocity. Bubbles rose in a slug regime at 1,0–2,3 cm/s. The thickness of a bubble layer was about 5 mm. Further studies will be conducted to obtain new data on the bubble behavior at different solid contents, current densities, electrodes inclination angles, and particle size distributions.

Keywords: dimension analysis method, similarity criteria, high-temperature slurry electrolysis, non-Newtonian fluid physics, inert anodes, low-temperature electrolysis of cryolite-alumina melts, aluminum electrowinning.

Yasinskiy A.S. — postgraduate student at Department of non-ferrous metals, Siberian Federal University (SFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskii rabochii, 95). E-mail: ayasinskiykrsk@gmail.com.

Polyakov P.V. — Dr. Sci. (Chem.), prof., professor-consultant at Department of non-ferrous metals, SFU. E-mail: p.v.polyakov@mail.com.

Klyuchantsev A.B. — senior researcher at Department of non-ferrous metals, SFU. E-mail: akeyev@gmail.com.

Citation: Yasinsky A.S., Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B. Dinamika dvizheniya anodnogo gaza v vysokotemperaturnoi suspenzii «kriolitovyi rasplav–glinozem». *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 13–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-13-18.

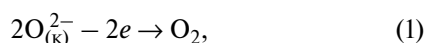
Введение

В настоящее время единственным способом промышленного производства алюминия является способ Эру—Холла, согласно которому оксид алюминия подвергают электролитической диссоциации в криолитовом расплаве при температуре $\sim 960^\circ\text{C}$ между горизонтально расположенными электродами с разностью потенциалов $\sim 4,2\text{ В}$. Одна из актуальных проблем алюминиевой промышленности — создание инертных анодов, разработкой которых занимаются алюминиевые компании и институты во всем мире.

Другим направлением развития способа Эру—Холла является низкотемпературный электролиз в расплавах солей с низкой температурой ликвидуса (менее 700°C — например, KF—AlF_3). На сегодняшний день ни одна из разработок не получила промышленного применения. Для дальнейшего развития способа Эру—Холла, включая разработку инертных анодов и низкотемпературного электролиза, требуется проведение фундаментальных исследований, среди которых отдельное место занимают методы физического моделирования и теория подобия.

Теория подобия широко используется для решения различных задач механики, газогидродинамики и других наук [1, 2]. Большинство задач, требующих физического моделирования, не обходится без расчета критериев подобия. Статья посвящена решению задачи газодинамики электролитически образованных пузырей кислорода при производстве алюминия новым способом. В его основе лежит низкотемпературный электролиз суспензии с вертикальным расположением электродов с использованием инертных анодов [3—5]. В литературе отсутствует информация о движении пузырей при электролизе в условиях стесненного движения, ограниченного поверхностью электрода и слоем суспензии.

Получение алюминия низкотемпературным ($t \approx 700^\circ\text{C}$) электролизом с высоким содержанием нерастворенного глинозема ($>30\text{ об.}\%$) существенно ограничивает возможности визуального наблюдения за происходящими при этом явлениями. Моделировалось движение пузырей кислорода, образующихся на поверхности электрода, в результате электрохимического разложения глинозема во фторидном расплаве согласно реакции



где ион $\text{O}_{(\text{к})}^{2-}$ входит в состав оксифторидного комплекса $\text{O}_{(\text{к})}^{2-}$.

Характер движения пузырей определяется ключевыми технологическими показателями электролиза — такими, как межполюсное расстояние, удельный расход электроэнергии, выход по току. Искомые в задаче параметры, характеризующие поведение пузырей, — скорости подъема и роста пузырей, толщина пузырькового слоя. Стоит отметить, что характер движения пузырей — не главный, а лишь частный вопрос в решении задачи создания и развития нового способа производства алюминия с использованием инертных анодов. Отдельного внимания заслуживают вопросы коррозии металлического анода в суспензии, анодного и катодного перенапряжений и массопереноса в процессе электролиза, электропроводности суспензий. Рассмотрению этих вопросов будут посвящены следующие работы.

Физическое моделирование

Задачей моделирования поведения электролитически образованных пузырей в расплавленных солях занимались авторы работ [6—13]. Требовалось изучение на низкотемпературной модели газогидродинамических явлений, происходящих в электролизере. Согласно работе [8], уравнение, описывающее движение газа в жидкой среде (без взвесей), имеет вид

$$\omega = f(h, v, l, g, \gamma, \sigma), \quad (2)$$

где ω — скорость движения пузырьков, м/с; h — высота электрода, м; l — межполюсное расстояние, м; v — удельная скорость газовыделения, $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; ν — кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$; g — ускорение силы тяжести, $\text{м}/\text{с}^2$; γ — плотность электролита, $\text{кг}/\text{м}^3$; σ — поверхностное натяжение электролита, $\text{Дж}/\text{м}^2$ ($\text{кг}/\text{с}^2$).

Механизм движения пузырьков кислорода в суспензии не будет отличаться от механизма движения хлора [8] и углекислого газа [9]. Уравнение (2) будет справедливо и для решаемой задачи. Применяя метод анализа размерностей и π -теорему, можно преобразовать выражение (2) в критериальное уравнение, состоящее из безразмерных комплексов (критериев подобия) и симплексов.

Зададим три основных параметра: v, γ, h . Тогда критериальное уравнение примет вид

$$\frac{\omega}{v^{a_1} \gamma^{a_2} h^{a_3}} = f\left(\frac{v}{v^{b_1} \gamma^{b_2} h^{b_3}}, \frac{l}{v^{c_1} \gamma^{c_2} h^{c_3}}, \frac{g}{v^{d_1} \gamma^{d_2} h^{d_3}}, \frac{\sigma}{v^{e_1} \gamma^{e_2} h^{e_3}}\right). \quad (3)$$

Таблица 1
Критерии подобия

Критерий	Показатель степени при параметре								Примечание
	ω	h	l	v	ν	g	σ	γ	
π_1	1	1	0	0	-1	0	0	0	Критерий Рейнольдса
π_2	0	1	0	1	-1	0	0	0	Критерий Бухбиндера
π_3	0	3	0	0	-2	1	0	0	Критерий Галилея
π_4	0	1	0	0	-2	0	1	-1	Критерий Вебера
π_5	0	1	-1	0	0	0	0	0	Геометрический симплекс

Для определения первого критерия, находящегося в левой части уравнения (3), нужно найти значения a_1, a_2, a_3 в выражении

$$[L][T]^{-1} = ([L]^2[T]^{-1})^{a_1}([M][L]^{-3})^{a_2}[L]^{a_3}. \quad (4)$$

Решая систему уравнений

$$\begin{cases} 2a_1 - 3a_2 + a_3 = 1, \\ a_2 = 0, \\ -a_1 = -1, \end{cases} \quad (5)$$

получим

$$\begin{cases} a_1 = 1, \\ a_2 = 0, \\ a_3 = -1. \end{cases} \quad (6)$$

Таким образом, первый критерий подобия π_1 будет иметь вид

$$\pi_1 = \omega h / \nu. \quad (7)$$

Очевидно, первый критерий является критерием Рейнольдса. Расчет остальных критериев подобия можно произвести аналогичным образом. Результаты представлены в табл. 1.

Критерий π_2 по предложению авторов [8] назван критерием Бухбиндера. Он известен в литературе и как модифицированный критерий Рейнольдса.

Таким образом, критериальное уравнение будет иметь вид

$$\frac{\omega h}{\nu} = B \left(\frac{\nu h}{\nu \gamma} \right)^m \left(\frac{g h^3}{\nu^2} \right)^n \left(\frac{\sigma h}{\nu^2 \gamma} \right)^q \left(\frac{h}{l} \right)^p. \quad (8)$$

Полученные критерии подобия согласуются с результатами анализа подобия в [8]. Уточнения потребовал критерий Вебера, представленный в [8] в виде

$$\pi_4 = \sigma / (\gamma h^2), \quad (9)$$

так как он имеет размерность $[м/с^2]$. Предложен-

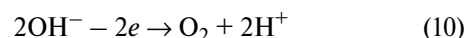
ный авторами настоящей статьи критерий $\pi_4 = \sigma h / (\nu^2 \gamma)$ является безразмерным.

Сравнивая критерии подобия, можно сделать вывод о подобии высокотемпературного электролизера и модели (ячейки, использующей электролиз 20 %-ного раствора серной кислоты). Результаты численного расчета представлены в табл. 2. Авторами были введены дополнительно неньютоновский симплекс, характеризующий отношение объема твердой фазы к общему объему суспензии, и седиментационный симплекс, отражающий отношение плотностей жидкости и твердой фазы.

Из табл. 2 следует, что данные, полученные на модели, можно экстраполировать на исследуемое явление с достаточной достоверностью.

Результаты водного моделирования

По результатам анализа подобия была сконструирована электрохимическая ячейка, в которой осуществлялся электролиз воды в суспензии, состоящей из глинозема и 20 %-ного раствора серной кислоты. Содержание глинозема в суспензии задано равным 30 об.%. Стенки ячейки состояли из органического стекла толщиной 1 мм. Поведение пузырей кислорода, образующихся в результате реакции



на поверхности анода после формирования избыточного кислородного слоя, было снято на видеокамеру «Nikon D3100» с частотой съемки 30 кадр./с. Получены сведения о характере движения и роста пузырей.

Согласно реакции (10), электролиз воды в кислой среде сопровождается увеличением кислотности прианодного слоя, что, в свою очередь, влияет на потенциал анода, а значит, и на смачиваемость поверхности электрода электролитом. Таким об-

Таблица 2
Анализ подобия

Параметр	Натура	Модель
Электролит	50 мол.%KF–50%AlF ₃	20 % H ₂ SO ₄
Температура, °C	700	50
Плотность электролита, кг/м ³	2114	1120
Кинематическая вязкость электролита, м ² /с	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$
Динамическая вязкость электролита, Па·с	0,00271	0,00083
Поверхностное натяжение электролита, Н/м	0,138	0,0746
Удельная скорость газовыделения, м ³ /(м ² ·с)	0,0001	0,0002
Анодная плотность тока, А/см ²	0,073	0,25
Высота электрода, м	0,15	0,075
Межполюсное расстояние, м	0,02	0,010
Критерии подобия:		
Критерий Бухбиндера	16,24	16,24
Критерий Галилея	$2 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
Критерий Вебера	$5,96 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^6$
Геометрический симплекс	7,5	7,5
Неньютоновский симплекс	0,3	0,3
Седиментационный симплекс	0,47	0,83

разом, кислотность прианодного слоя имеет определенное влияние на форму пузырей, а следовательно, и на характер их течения, но это влияние невелико и не требует уточнения критериев подобия, учитывая приближенный характер моделирования.

Динамика изменения длины четырех пузырей, последовательно коалесцирующих в один пузырь, представлена на рис. 1.

Наблюдение за ростом пузырей проводили при плотности тока 0,05 А/см² в нижней части анода (0–20 мм). Увеличение объема пузырей в зависимости от времени наиболее явно было заметно по

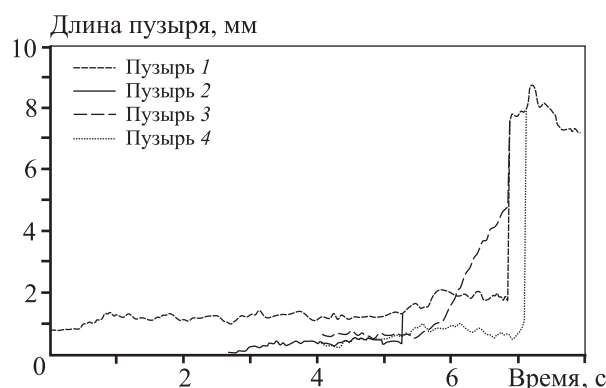


Рис. 1. Последовательная коалесценция пузырей 1–4

увеличению их длины (см. рис. 1). Прирост объема пузыря достигается абсорбцией газа из электролита, но главным образом — коалесценцией. Наличие суспензии, затрудняющей подъем пузырей, приводит к интенсивной коалесценции, так что режим течения пузырей в прианодном слое становится близок к снарядному [14]. Толщина трехфазного слоя электролит—газ—суспензия (пузырькового слоя) составляет ~5 мм. Это позволяет предположить, что электролиз возможен при $l \sim 10$ мм.

Определена средняя скорость ($\omega_{\text{ср}}$) подъема 125 пузырей при разных плотностях тока и на разных высотах. Результаты представлены на рис. 2.

Величина $\omega_{\text{ср}}$ зависит от высоты. В значительной мере влияние на скорость подъема пузырей оказывают коалесценция и наличие суспензии глинозема. Максимум $\omega_{\text{ср}}$ наблюдается на высоте электрода 50 мм. После этого скорость начинает снижаться, так как пузыри приближаются к зоне повышенного гидродинамического сопротивления — горизонтальному слою суспензии с пузырями. Этот слой характеризуется повышенным содержанием пузырей по сравнению с изначальной суспензией. Пузыри больших размеров, образующиеся при более высоких плотностях тока (0,2 и 0,25 А/см²), легче проходят границу электролит—

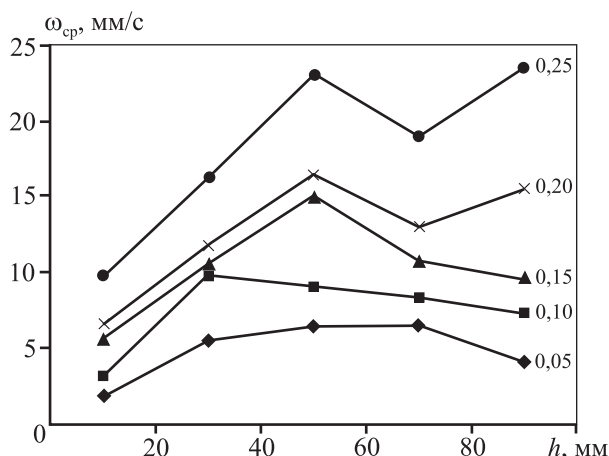


Рис. 2. Зависимость скорости подъема пузырей от плотности тока (цифры при кривых, А/см²) на разных высотных отметках

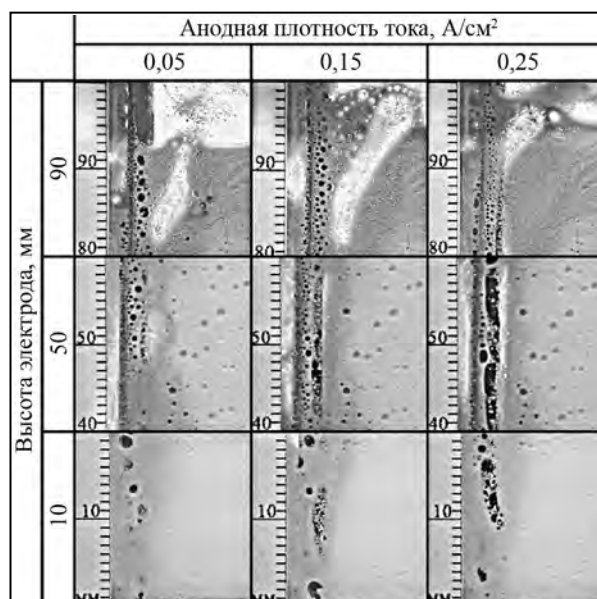


Рис. 3. Вид пузырей на разной высоте при различных плотностях тока

воздух, что сказывается на их скорости подъема в верхних частях электрода (80—100 мм).

Значения $\omega_{\text{ср}}$, измеренные в работе [15] в различных расплавах, составляли 20—35 см/с для пузырей диаметром 1—2 мм. В случае стеснения пузырькового слоя скорость подъема пузырей, ширина которых достигала от 0,8 до 2,3 мм, составляла от 1 до 2,3 см/с. На рис. 3 показаны пузыри на разной высоте при различных плотностях тока.

Все изображения были сняты спустя ~30 с после начала электролиза. При приближении к границе электролит—воздух пузыри образуют своеобразный газовый «канал», отчетливо видный при более высоких плотностях тока (0,15 и 0,25 А/см²).

С этим «каналом» коалесцируют поднимающиеся пузыри. Можно также наблюдать горизонтальный слой суспензии с пузырями на границе электролит—воздух. Пузыри, проходя через этот слой, испытывают повышенное сопротивление и отклоняются от первоначального вертикального направления.

Заключение

Режим движения пузырей является снарядным при скорости их подъема 1,0—2,3 см/с. Толщина пузырькового слоя составляет ~5 мм. Эвакуация анодного газа из столь плотной суспензии в условиях свободной конвекции достаточно эффективна и не ведет к чрезмерно высокому газонаполнению прианодного слоя. Дальнейшие исследования будут направлены на получение новых данных о поведении пузырей при варьировании содержания твердой фазы, плотности тока, наклона электродов, разном гранулометрическом составе.

Литература

1. Кирпичев М.В. Теория подобия. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
2. Хантли Г. Анализ размерностей / Пер. с англ. А.Ф. Ульянова. Под ред. И.Т. Аладьева, К.Д. Воскресенского. М.: Мир, 1970.
3. Симаков Д.А. Разработка основ технологии получения алюминия электролизом суспензий глинозема во фторидных расплавах с целью улучшения технических и экологических показателей процесса Эру—Холла: Дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2006.
4. Поляков П.В., Симаков Д.А. Способ получения металлов электролизом расплавленных солей: Пат. 2274680 (РФ). 2006.
5. Поляков П.В., Симаков Д.А. Многополярная электролизная ванна для получения жидких металлов электролизом расплавов и способ установки электролизных ванн: Пат. 2275443 (РФ). 2006.
6. Helmut Vogt. Gas-evolving electrode // Comprehensive treatise of electrochemistry. N.-Y.; London: Plenum press, 1983. Vol. 6. P. 445—489.
7. Paul J. Sides. Phenomena and effects of electrolytic gas evolution // Modern aspects of electrochemistry. N.-Y.; London: Plenum press, 1986. No. 18. P. 303—355.
8. Укше Е.А., Полякова Г.В., Медвецкая Г.А. Динамика хлора и магния при электролизе расплавлен-

- ных хлоридов // Журн. прикл. химии. 1960. No. 10. С. 2279—2284.
9. *Morshed Alam, Yos Morsi, William Yang, Krishna Mohanarangam, Geoff Brooks, John Chen.* Investigation of electrolytic bubble behavior in aluminum smelting cell // *Light Metals*. 2013. P. 591—596.
 10. *Laurent Cassayare, Torstain A. Utigart, Sylvie Bouvet.* Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes // *JOM*. 2002. May. P. 41—45.
 11. *Subrat Das, Lanka Dinushke Weerasiri, Veeriah Jegatheesan.* Bubble flow in static magnetic field // *Light Metals*. 2015. P. 789—793.
 12. *Are J. Simonsen, Kristian Etienne Einarsrud, Ingo Eick.* The impact of bubble-bubble interaction on anodic gas release: a water model analysis // *Light Metals*. 2015. P. 795—800.
 13. *Alexandre Perron, Lazlo I. Kiss, Sandor Poncsak.* Regimes of the movement of bubbles under the anode in an aluminum electrolysis cell // *Light Metals*. 2005. P. 565—570.
 14. *Кутенов А.М., Полянин А.Д., Запryanов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А.* Химическая гидродинамика: Справ. пос. М.: Квантум, 1996.
 15. *Шестаков В.М., Поляков П.В., Бурнакин В.В.* Скорость всплывания одиночных пузырей в расплавленных солях // *Теорет. основы хим. технологии*. 1984. Т. XVIII. No. 3. С. 118—126.
 5. *Polyakov P.V., Simakov D.A.* Mnogopolyarnaya elektroliznaya vanna dlya polucheniya zhidkikh metallov elektrolizom rasplavov i sposob ustanovki elektroliznykh vann [Multipolar electrolysis cell for liquid metals production by melts electrolysis and a method of an electrolysis cells installation]: Pat. 2275443 (RF). 2006.
 6. *Helmut Vogt.* Gas-evolving electrode. In: *Comprehensive treatise of electrochemistry*. N.-Y.; London: Plenum press, 1983. Vol. 6. P. 445—489.
 7. *Paul J. Sides.* Phenomena and effects of electrolytic gas evolution. In: *Modern aspects of electrochemistry*. N.-Y.; London: Plenum press, 1986. No. 18. P. 303—355.
 8. *Ukshe E.A., Polyakova G.V., Medvetskaya G.A.* Dinamika khlora i magniya pri elektrolize rasplavlennykh khloridov [Chlorine and magnesium dynamics at molten chloride electrolysis]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1960. No. 10. P. 2279—2284.
 9. *Morshed Alam, Yos Morsi, William Yang, Krishna Mohanarangam, Geoff Brooks, John Chen.* Investigation of electrolytic bubble behavior in aluminum smelting cell. *Light Metals*. 2013. P. 591—596.
 10. *Laurent Cassayare, Torstain A. Utigart, Sylvie Bouvet.* Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes. *JOM*. 2002. May. P. 41—45.
 11. *Subrat Das, Lanka Dinushke Weerasiri, Veeriah Jegatheesan.* Bubble flow in static magnetic field. *Light Metals*. 2015. P. 789—793.
 12. *Are J. Simonsen, Kristian Etienne Einarsrud, Ingo Eick.* The impact of bubble-bubble interaction on anodic gas release: a water model analysis. *Light Metals*. 2015. P. 795—800.
 13. *Alexandre Perron, Lazlo I. Kiss, Sandor Poncsak.* Regimes of the movement of bubbles under the anode in an aluminum electrolysis cell. *Light Metals*. 2005. P. 565—570.
 14. *Kutepov A.M., Polyinin A.D., Zapryanov Z.D., Viaz'min A.V., Kazenin D.A.* Khimicheskaya gidrodinamika [Chemical hydrodynamics]. Moscow: Kvantum, 1996.
 15. *Shestakov V.M., Polyakov P.V., Burnakin V.V.* Skorost' vsplyvaniya odinochnykh puzyrei v rasplavlennykh so-lyakh [Single bubbles vertical velocity in molten salts]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 1984. Vol. XVIII. No. 3. P. 118—126.

References

1. *Kirpichev M.V.* Teoriya podobiya [Theory of similarity]. Moscow: Izdatel'stvo akademii nauk SSSR, 1953.
2. *Huntley H.E.* Analiz razmernostei [Dimensional analysis]. Moscow: Mir, 1970.
3. *Simakov D.A.* Razrabotka osnov tekhnologii polucheniya alyuminiya elektrolizom suspenzii glinozema vo ftoridnykh rasplavakh s tsel'yu uluchsheniya tekhnicheskikh i ekologicheskikh pokazatelei protsessa Eru—Holla [Aluminum electrowinning from alumina slurry in fluoride melts fundamentals development to increase Hall—Heroult technical and ecological characteristics]: Dissertation of PhD. Krasnoyarsk: GUTSMiZ, 2006.
4. *Polyakov P.V., Simakov D.A.* Sposob polucheniya metallov elektrolizom rasplavlennykh solei [A method of aluminum production by molten salt electrolysis]: Pat. 2274680 (RF). 2006.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ СОДЕРБЕРГА

© 2017 г. **А.М. Виноградов, А.А. Пинаев, Д.А. Виноградов, А.В. Пузин, В.Г. Шадрин,
Н.В. Зорько, В.В. Сомов**

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 02.02.16 г., доработана 17.03.16 г., подписана в печать 21.03.16 г.

Получение алюминия на электролизерах Содерберга сопряжено с выбросами в атмосферу большого количества загрязняющих веществ, включая газообразные и плохо растворимые фториды. В настоящее время рядовые электролизеры Содерберга, оснащенные стандартным газосборным колоколом и горелочными устройствами, не отвечают современным требованиям по эффективности укрытия. Для достижения нормативных экологических требований необходима модернизация существующей технологии. Внедрение технологии экологичного Содерберга, оснащенного модернизированным газосборным колоколом и принципиально новой четырехкупольной системой газоудаления, обеспечивает среднесуточную эффективность укрытия 97,4 %.

Ключевые слова: электролиз алюминия, электролизер с самообжигающимся анодом с верхним токоподводом, экологичный Содерберг, КПД укрытия, система газоудаления, газосборный колокол.

Виноградов А.М. — канд. техн. наук, руководитель направления «Химия и экология» НТЦ ОАО «Красцветмет» (660027, г. Красноярск, Транспортный проезд, 1). Тел.: (391) 259-33-33 (доб. 3226). E-mail: a.vinogradov@krastsvetmet.ru.

Пинаев А.А. — директор проекта «Перевод алюминиевых заводов ОК РУСАЛ на экологически приемлемую технологию Содерберга», ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: Andrey.Pinaev@rusal.com.

Виноградов Д.А. — рук-ль проекта, ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: Dmitriy.Vinogradov@rusal.com.

Пузин А.В. — менеджер группы управления проектами КрАЗ, ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: Anatoliy.Puzin@rusal.com.

Шадрин В.Г. — канд. техн. наук, менеджер отдела матмоделирования и измерений, ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: Valeriy.Shadrin@rusal.com.

Зорько Н.В. — канд. техн. наук, начальник отдела экоаналитических измерений, подразделение ООО «РУСАЛ ИТЦ» в Санкт-Петербурге. E-mail: Nataliya.Zorko@rusal.com.

Сомов В.В. — менеджер отдела природоохранных технологий, ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: Vladimir.Somov@rusal.com.

Для цитирования: Виноградов А.М., Пинаев А.А., Виноградов Д.А., Пузин А.В., Шадрин В.Г., Зорько Н.В., Сомов В.В. Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 19–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-19-30.

Vinogradov A.M., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V., Shadrin V.G., Zor'ko N.V., Somov V.V.

Increasing hooding efficiency of Soderberg cells

The Soderberg aluminum reduction technology is associated with high pollutant emissions including gaseous and poorly soluble fluorides. Currently, conventional VSS cells equipped with a standard gas skirt and a burner do not meet the modern hooding efficiency requirements. The existing technology must be upgraded in order to comply with environmental regulations. The environmentally friendly Soderberg technology implemented with an upgraded gas skirt and a fundamentally new 4-dome gas removal system ensures daily average hooding efficiency of 97,4 %.

Keywords: aluminium reduction, VSS cell, environmentally friendly Soderberg, hooding efficiency, gas removal system, gas skirt.

Vinogradov A.M. — Cand. Sci. (Tech.), head of direction, Research & Development, JSC Krastsvetmet (660027, Russia, Krasnoyarsk, Transportniy str., 1). Tel.: +7 (391) 259-33-33 (ext. 3226). E-mail: a.vinogradov@krastsvetmet.ru.

Pinaev A.A. — project director, Adoption EcoSoderberg Technology on Aluminium Smelters of UC RUSAL, LLC RUSAL ETC. E-mail: Andrey.Pinaev@rusal.com.

Vinogradov D.A. — project leader, LLC RUSAL ETC. E-mail: Dmitriy.Vinogradov@rusal.com.

Puzin A.V. — manager, Project Management Group of Krasnoyarsk Aluminium Plant, LLC RUSAL ETC. E-mail: Anatoliy.Puzin@rusal.com.

Shadrin V.G. — Cand. Sci. (Tech.), manager, Division of mathematic simulation and measurements, LLC RUSAL ETC. E-mail: Valeriy.Shadrin@rusal.com.

Zorko N.V. — Cand. Sci. (Tech.), head of the Division of environmental measurements, LLC RUSAL ETC.

E-mail: Nataliya.Zorko@rusal.com.

Somov V.V. — manager, Division of environmental technology, LLC RUSAL ETC. E-mail: Vladimir.Somov@rusal.com.

Citation: Vinogradov A.M., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V., Shadrin V.G., Zorko N.V., Somov V.V. Povyshenie effektivnosti ukrytiya elektrolizerov Soderberga. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 19–30.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-19-30.

Введение

Для Красноярского алюминиевого завода (КрАЗ) можно выделить по крайней мере три основных фактора, которые в совокупности обуславливают высокий приоритет решения задач по улучшению его экологических показателей. Во-первых, КрАЗ является вторым по величине заводом в мире, производительность которого к настоящему времени достигла ~1 млн т Al/год. Во-вторых, 88 % алюминия-сырца производится с использованием наиболее опасной в экологическом отношении технологии электролиза — на электролизерах с самообжигающимися анодами с верхним токоподводом. И в-третьих, завод-гигант расположен в непосредственной близости от города Красноярск с миллионным населением, определяя повышенный фон общественного интереса к проводимой предприятием экологической политике. При этом следует отметить, что обеспечение экологической безопасности жизни населения в наибольшей степени зависит от уровня загрязнения атмосферного воздуха. Таким образом, разработка и претворение в жизнь природоохранных мероприятий являются ключевым направлением модернизации КрАЗ, особенно в области охраны атмосферного воздуха.

Наиболее опасными выбросами алюминиевого производства, с точки зрения оказываемого влияния на атмосферу, являются бенз(а)пирен (класс опасности 1), газообразные и плохо растворимые фториды (кл. оп. 2). Также следует отметить менее опасные, но выделяющиеся в больших объемах пыль неорганическую с содержанием до 20 % SiO₂ (кл. оп. 3), диоксид серы (кл. оп. 3) и оксид углерода (кл. оп. 4).

В электролизном производстве выделяют два источника загрязнения атмосферного воздуха: дымовые трубы газоочистных установок и аэрационные фонари электролизных корпусов. Выбросы последних вносят максимальный вклад в загрязнение атмосферного воздуха в силу следующих причин:

— аэрационные фонари пропускают основной объем наиболее опасных загрязняющих веществ — например, удельные выбросы фтористого водоро-

да через них примерно в 20 раз выше, чем через дымовые трубы [1];

— аэрационные фонари не оборудованы каким-либо газоочистным оборудованием, и количество выбросов через аэрационный фонарь отдельно взятого корпуса электролиза является функцией состояния технологии, организации труда, культуры производства и КПД укрытия электролизеров [2];

— аэрационный фонарь, при прочих равных условиях, обуславливает более высокие приземные концентрации загрязняющих веществ, являясь линейным источником средней высоты (высота ~26 м, длина ~600 м), по сравнению с дымовой трубой — точечным высоким источником (высота 80 м).

Объем загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу через дымовые трубы, в настоящее время достиг нормативных значений, поскольку электролизные корпуса КрАЗ в 2000–2008 гг. были оснащены современными газоочистными установками, включающими сухой абсорбционный блок и мокрый хвост, и дальнейшая модернизация в данном направлении пока не требуется.

Все вышеперечисленное свидетельствует о том, что наиболее приоритетным и действенным, по величине оказываемого эффекта, направлением уменьшения вредного воздействия электролизного производства на окружающую среду является снижение фонарных выбросов.

Цель данной работы заключалась в сокращении выбросов через аэрационный фонарь за счет увеличения КПД укрытия электролизеров до 96 % и более.

Модернизация электролизеров с самообжигающимися анодами с верхним токоподводом Красноярского алюминиевого завода

Электролизеры С-8БМ, оборудованные типовым газосборным колоколом и щелевыми горелками, характеризуются сравнительно низким КПД

Таблица 1

Рекомендуемые значения эффективности улавливания фторидов и анодных газов газосборным колоколом для электролизеров с самообжигающимися анодами с верхним токоподводом [3]

Состояние электролизеров	Эффективность улавливания, доли ед.
Регламентированная обработка	0,35
Анодный эффект и его ликвидация	0,35
Выливка металла, технологические замеры	0,60
Технологическая обработка	0,35
Работа с неисправным и ремонтируемым газосборником	0,60
Утечки газа через неплотности («дымки»)	0,43
Обвалы корки («огоньки»)	0,43
Ремонт пояса подвески колокола	0,10
Простой системы газоотсоса	0,00
Работа с герметичным газосборником (укрытием)	0,92

укрытия. Рекомендации по эффективности улавливания фторидов газосборным колоколом для электролизеров с самообжигающимися анодами с верхним токоподводом в различных состояниях

приведены в табл. 1 [3]. Существующий для электролизеров С-8БМ уровень КПД укрытия недостаточен для удовлетворения современным экологическим требованиям, поэтому в рамках проекта по созданию технологии экологичного Содерберга [4], получившего аббревиатуру С-8БМ(Э), ставилась задача по увеличению КПД укрытия до $\geq 96\%$. Задача была решена за счет комплексного совершенствования газосборного колокола (ГСК) и системы газоудаления (СГУ).

Совершенствование газосборного колокола

Конструкция газосборного колокола, изначально разработанная для электролизеров С-2, С-3, работающих на силе тока 130 кА, в настоящее время без особых изменений эксплуатируется на электролизерах С-8БМ с силой тока 170–175 кА. При одинаковой площади поперечного сечения подколокольного пространства для С-2, С-3 и С-8БМ объем образующихся анодных газов на электролизерах С-8БМ больше, в результате чего выше скорость движения газов под колоколом (в 1,5 раза) и аэродинамическое сопротивление (более чем в 2 раза) [5, 6]. В процессе эксплуатации это обуславливает более интенсивное забивание подколокольного пространства электролитом, глиноземом и угольной пеной, особенно в районе расположения бункеров автоматической подачи глинозема (АПГ) и выливных секций. При образовании от-

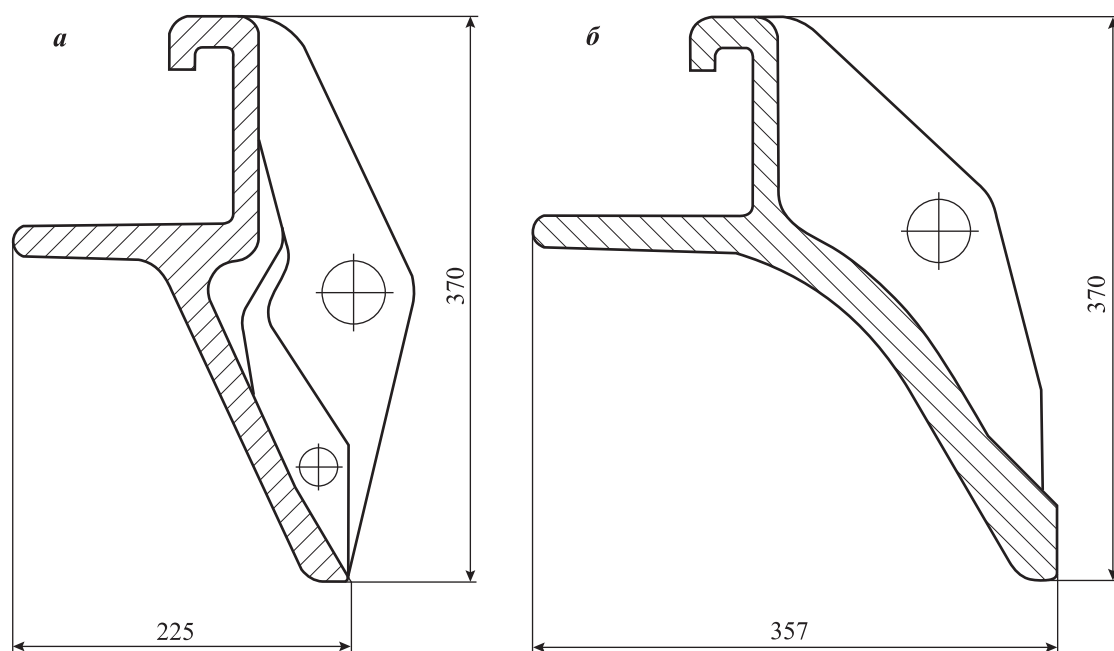


Рис. 1. Сечение секции газосборного колокола

а – С-8БМ, трапецидальная форма; *б* – С-8БМ(Э), параболическая форма

Таблица 2

Сравнительные характеристики параметров газосборного колокола

Параметр	Единица измерения	Тип электролизера		
		С-2, С-3	С-8, С-8БМ	С-8БМ(Э)
Общий объем образующихся анодных газов	н.м ³ /ч	30,0	42,0	42,0
Объем анодных газов, поступающих в подколокольное пространство по одной продольной стороне	н.м ³ /ч	15,0	21,0	21,0
	н.м ³ /с	0,0041	0,0058	0,0058
Площадь поперечного сечения подколокольного пространства	м ²	0,05	0,05	0,125
Скорость движения газов в подколокольном пространстве	м/с	0,09	0,2	0,08
Число Рейнольдса	—	80,0	160,0	80,0
Коэффициент трения (λ)	—	0,73	0,37	0,85
Потери давления	Н/м ²	0,05	0,12	0,05

ложений происходит выбивание анодных газов из-под колокола, приводя к росту фонарных выбросов и ухудшению санитарных условий в рабочей зоне.

Совершенствование конструкции ГСК на электролизерах С-8БМ(Э) заключалось в повышении пропускной способности и улучшении аэродинамических характеристик подколокольного пространства. Для этого была увеличена площадь поперечного сечения газоходного канала и изменена конфигурация секций ГСК с трапециoidalной на параболическую (рис. 1) [6, 7]. Параболическая форма канала близка к оптимальной круглой, в которой отсутствуют застойные зоны и вероятность образования отложений значительно ниже. Результат реализованных технических решений — увеличение площади поперечного сечения газоходного канала в 2,5 раза, уменьшение скорости движения газов в подколокольном пространстве и его аэродинамического сопротивления более чем в 2 раза. При этом аэродинамические характеристики подколокольного пространства электролизера С-8БМ(Э) сопоставимы с таковыми для С-2 и С-3, для которых ГСК рядовой конструкции создавался изначально (см. табл. 2) [5].

Совершенствование системы газоудаления

Само по себе изменение конструкции ГСК малоэффективно с точки зрения увеличения КПД укрытия, так как из-за конструктивных особенностей горелочных устройств в подколокольном пространстве образуется избыточное, до 150 Па [8], давление (разрежение наблюдается только в непосредственной близости от горелки), под действием которого газы выбиваются через суще-

ствующие неплотности в ГСК и обвалы. Поэтому совместно с модернизацией ГСК была необходима принципиально новая система газоудаления электролизера, обеспечивающая создание в подколокольном пространстве небольшого разрежения, за счет чего резко сокращалось выбивание газов и пламени через существующие неплотности, даже в условиях образования отложений в подколокольном пространстве. Конструкция и режим работы дымососов при этом оставались на прежнем уровне.

Задача увеличения КПД укрытия электролизеров Содерберга решена путем замены горелочных устройств щелевого типа [8] на четырехкупольные системы газоудаления (рис. 2).

Система газоудаления [9, 10] состоит из 4 куполов, расположенных по периметру ГСК: 2 купола находятся по углам и 2 — по продольным сторонам электролизера между бункерами АПГ. Купола соединены между собой трубопроводами, по которым газы поступают в систему организованного отсоса. Наличие 4 куполов, их расположение и применение трубопроводов от центра и углов разного диаметра с соотношением 2 : 3 обеспечивают равномерный отвод газов из-под колокола. В центральных куполах выполнено по два отверстия диаметром 35 мм для подсоса воздуха, необходимого для догорания анодных газов. Кроме того, под колоколом происходит горение анодных газов с воздухом, который за счет создаваемого здесь разрежения поступает внутрь через неплотности ГСК и сквозь криолитоглиноземную засыпку (неорганизованный присос). Для автоматической очистки трубопроводов СГУ от отложений

используется продувка, подсоединенная к клапану сброса воздуха системы АПГ. На угловых и центральных секциях ГСК и трубопроводах СГУ предусмотрены лючки для выполнения технологических операций и чистки.

Через специальные отверстия в секциях ГСК (диаметр отверстий 20 мм) были выполнены замеры, подтвердившие наличие небольшого разрежения в подколольном пространстве электролизеров С-8БМ(Э), оснащенных четырехкупольной системой газоудаления (см. рис. 3). Замеры выполнялись дифманометром ДМЦ-01М в комплекте с напорной трубкой НИИОГАЗ [11]. Среднее разрежение под ГСК составило от 5 до 15 Па, но для ванн, расположенных ближе к дымососу, оно может достигать 30 Па.

Весь цикл создания СГУ электролизера С-8БМ(Э) от идеи до тиражирования на завод состоял из следующих основных этапов:

1. Математическое моделирование СГУ. Математическое моделирование проводилось в трехмерной стационарной постановке с использованием программных комплексов «Star CCM+» и «Fluent», при этом принимались следующие исходные данные и условия:

- эскизные проекты купольных СГУ и ГСК;
- расчетная сетка геометрии СГУ состоит из 300000 ячеек (см. рис. 4);
- объем удаляемых газов от электролизера равен $650 \text{ н.м}^3/\text{ч}$ (с учетом присосов);
- площадь неорганизованного подсоса воздуха в подколольное пространство через ГСК не

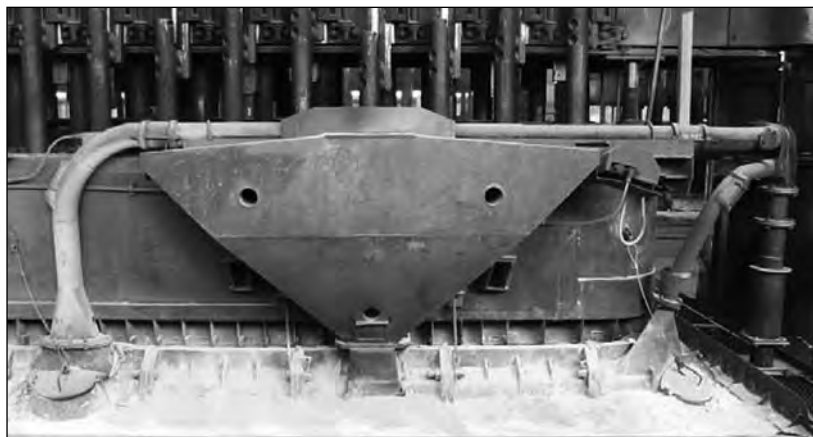


Рис. 2. Электролизер С-8БМ(Э), оборудованный четырехкупольной СГУ

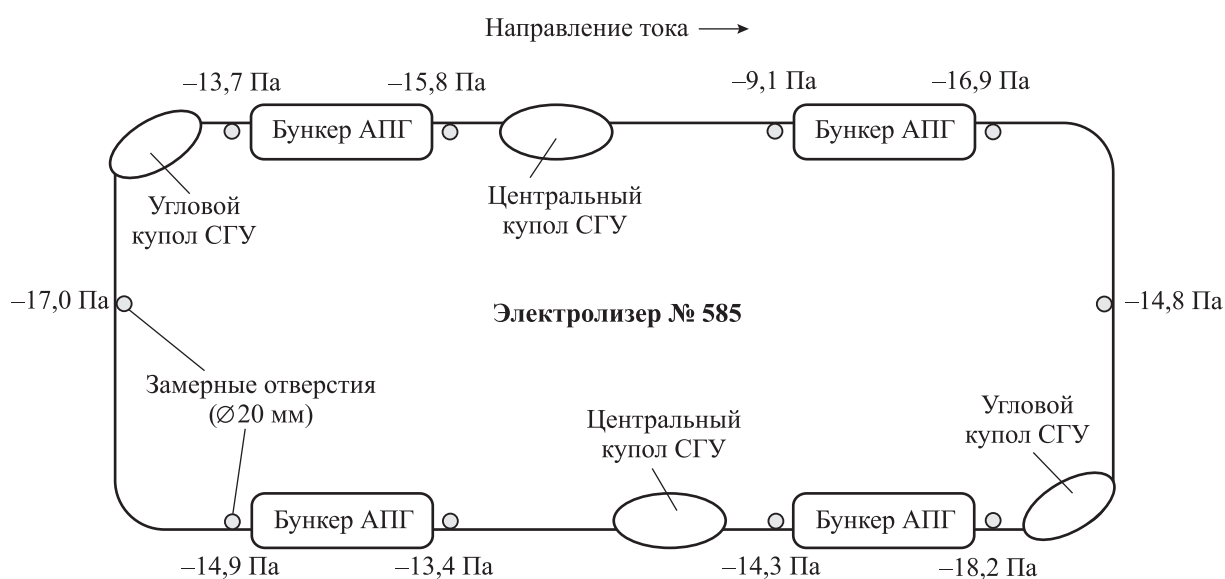


Рис. 3. Значения разрежения в подколольном пространстве электролизера № 585

Таблица 3

Граничные условия математической модели СГУ

Область	Описание граничного условия	Принятые значения	Тип граничного условия в «Star CCM+»
Область подачи анодного газа	Массовый расход газовой смеси с постоянной температурой	$G_{\text{gas}} = 0,01722 \text{ кг/с}$ $T_{\text{gas}} = 1100 \text{ К}$	Mass flow inlet
Отверстия для подсоса воздуха	Атмосферное давление, температура 300 К	$P = 0 \text{ Па}$ $T = 300 \text{ К}$	Pressure outlet
Выходы	Массовый расход газовой смеси	$G = 0,2 \text{ кг/с}$	Mass flow outlet
Внутренняя стенка со стороны анода	Стенка с постоянной температурой	$T = 773 \text{ К}$	Wall
Внешние стенки укрытия	Стенка с теплоотдачей	$\alpha = 10 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$	Wall

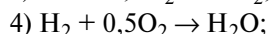
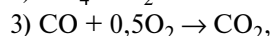
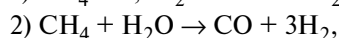
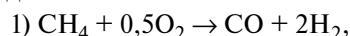
превышает 5000 мм^2 , т.е. не более 250 мм^2 в районе одной секции ГСК;

— анодный газ моделируется как неизотермический несжимаемый многокомпонентный газ;

— состав анодных газов на входе в пространство под ГСК, %: 76 CO_2 , 22 CO , $1,4 \text{ N}_2$, $0,4 \text{ H}_2$, $0,2 \text{ CH}_4$;

— во всех вариантах расчета расход анодного газа равен $0,01722 \text{ кг/с}$;

— горение анодного газа в модели представлено 4-стадийным механизмом:



— в расчетах используется модель горения Eddy-dissipation/Eddy-break-up, которая предполагает, что скорости реакций контролируются турбулентностью потока газа.

Граничные условия представлены на рис. 4 и в табл. 3. На анодной стенке задавалась постоянная температура, на внешней стенке — теплоотдача. Анодный газ в модели вводился через узкие щели вдоль продольных и торцевых сторон анода. Дополнительно подавался воздух по периметру ГСК, имитирующий неорганизованные присосы. На выходе моделируется фиксированное разрежение либо фиксированный расход. Входные окна для организованных присосов воздуха располагались на стенках ГСК (10 отверстий диаметром 20 мм) и на боковых поверхностях центральных куполов (по 2 отверстия на каждом куполе диаметром 35 мм).

Результаты математического моделирования показали, что температура газов в центральных куполах СГУ достигает $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5), что достаточно для дожигания анодных газов, при этом в

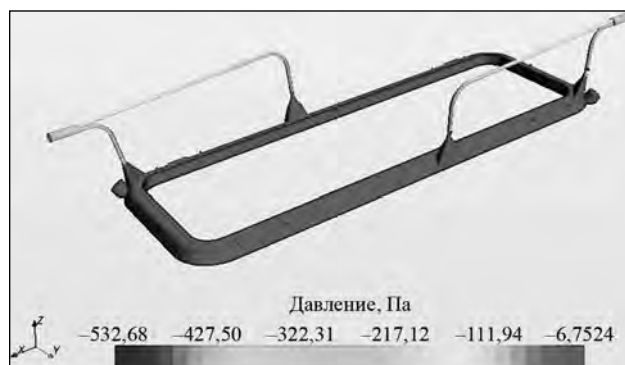
**Рис. 4.** Геометрия расчетной области**Рис. 5.** Температурное поле в системе удаления газов**Рис. 6.** Поле давления в системе удаления газов

Таблица 4
Сопоставление расчетных и экспериментальных параметров СГУ [12]

Параметр	Расчет	Эксперимент
Разрежение в подколольном пространстве, Па	6	4,8
Массовый расход на выходе, кг/с	0,155	0,233
Объемный расход на выходе, н.м ³ /ч	430	649
Средняя объемная доля газа на выходе:		
CO	0,025	0,0045
O ₂	0,124	0,169
N ₂	0,718	0,773
CO ₂	0,146	0,053
Средняя температура на выходе, °С	216	246

подколольном пространстве поддерживается разрежение 10–20 Па (рис. 6), что исключает выбивание газов в корпус.

2. Выполнение натурных испытаний опытных СГУ. Идентификация математической модели. По результатам математического моделирования выбрана конструкция СГУ, при использовании которой отвод газов осуществляется от 4 точек, расположенных по периметру ГСК: 2 точки находятся по углам, еще 2 — по продольным сторонам электролизера. Опытными стальными 4-купольными СГУ была полностью оснащена бригада из 20 электролизеров, связанных между собой общим подкорпусным газоходным трактом.

За время эксплуатации опытных СГУ проведены натурные испытания параметров их работы. В рамках испытаний выполнены замеры температуры и скорости отходящих газов, разрежения, концентрации газовых компонент: CO, CO₂, O₂, NO, CH₄. Измерения осуществляли в пространстве под газосборным колоколом, в куполах и трубопроводах СГУ, спусках электролизеров. На основе полученных экспериментальных данных выполнена идентификация математической модели 4-купольной СГУ (табл. 4).

По результатам идентификации модели установлено, что для корректного задания граничных условий необходимо учитывать:

- неорганизованные присосы воздуха в газоходы СГУ;
- неорганизованные присосы воздуха под ГСК;

— неравномерность выхода анодного газа вдоль периметра анода;

— наличие пылевых отложений на внутренних стенках трубопроводов СГУ;

— фиксированное разрежение на выходе.

3. Предварительная экологическая оценка. Доработка конструкции СГУ. Параллельно с проведением натурных испытаний была выполнена в масштабах бригады предварительная экологическая оценка КПД укрытия электролизеров С-8БМ(Э), оснащенных опытными СГУ. Методика оценки приведена ниже. Суточное средневзвешенное КПД укрытия составило 95,4 %, что несколько ниже целевых 96 %. Однако на этапах испытания и эксплуатации опытных СГУ были выработаны технические решения по совершенствованию их конструкций, реализация которых давала предпосылки дальнейшего повышения КПД укрытия.

В конструкцию СГУ были внесены изменения, направленные на повышение равномерности газораспределения между точками газоотсоса, снижение газодинамического сопротивления системы, улучшение догорания отходящих анодных газов, уменьшение накопления пылевых отложений и увеличение срока службы. Принятые изменения подтверждены положительными результатами испытаний на математической модели. Окончательная конструкция четырехкупольной СГУ представлена на рис. 2. Модернизированными СГУ была полностью переоснащена бригада из 20 электролизеров (рис. 7).

4. Комплексная экологическая оценка бригады электролизеров С-8БМ(Э). Комплексная экологическая оценка явилась наиболее важным этапом реализации проекта, так как ее результаты должны были дать окончательный ответ об экологической эффективности электролизеров С-8БМ(Э), оснащенных 4-купольными СГУ, и обоснованности их дальнейшего тиражирования.

Экологическая оценка включила в себя одновременные замеры загрязняющих веществ, поступающих от бригады электролизеров в организованный газоотсос и аэрационный фонарь корпуса, а также попадающих в корпус через приточную вентиляцию. Определялись концентрации фтористого водорода, твердых фторидов, диоксида серы, пыли, оксида углерода, смолистых веществ, бенз(а)пирена. Измерение содержания загрязняющих веществ осуществлялось таким образом, чтобы охватить все основные технологические операции, проводимые в корпусе электролиза, а также меж-



Рис. 7. Бригада электролизеров С-8БМ(Э)

операционный период. Ниже рассмотрены результаты, полученные для фтористого водорода и твердых фторидов как маркерных веществ электролизного производства, уровень выбросов которых характеризует эффективность укрытия.

Методика выполнения комплексной экологической оценки. Для инструментальных замеров выбросов фтористого водорода и твердых фторидов использовались следующие аттестованные методики [13]:

- МВИ № ПрВ 2000/3 «Методика выполнения измерений массовой концентрации твердых фторидов в промышленных выбросах (потенциометрический метод)» — основана на улавливании пыли, содержащей фториды, фильтровальным патроном с фильтром из фторопластовой стружки, последующей щелочной обработке отобранной пробы и отгонке фторидов с паром в виде летучей кремнефтористоводородной кислоты с дальнейшим потенциометрическим определением уловленного иона фтора с применением фторидселективного электрода;

- МВИ № ПрВ 2000/7 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода в промышленных выбросах организованного отсоса (фотометрический метод)» — включает фазовое разделение фтористых соединений при пропускании пробы газа через фильтровальный патрон с фильтром из фторопластовой стружки, последующую абсорбцию фтористого водорода дистиллированной водой в поглотителях Рихтера и дальнейшее его фотометрическое определение по реакции образования тройного комплексного соединения синего цвета с ализаринкомплексонатом лантана. Интенсивность окраски комплекс-

ного соединения пропорциональна концентрации фторид-ионов в растворе. Количество газов организованного отсоса определяется по ГОСТ 17.2.4.06-90 «Методы определения скорости и расхода газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения»;

- МВИ № ФГ 2004/2 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода в воздухе, удаляемом общеобменной вентиляцией из корпусов электролиза алюминиевых заводов (фонарных газах) (потенциометрический метод)» — основана на фазовом разделении фтористых соединений при пропускании пробы газа через фильтровальный патрон с фильтром из фторопластовой стружки, последующей абсорбции фтористого водорода дистиллированной водой в поглотителях Рихтера и потенциометрическом определении уловленного иона фтора с использованием фторидселективного электрода;

- МВИ № ФГ 2004/3 «Методика выполнения измерений массовой концентрации пыли и твердых фторидов в воздухе, удаляемом общеобменной вентиляцией из корпусов электролиза алюминиевых заводов (фонарных газах) (потенциометрический метод)». Массовая концентрация пыли в фонарных газах оценивается методом внешней фильтрации путем отбора пробы с использованием фильтра АФА. Для расчета массовой концентрации твердых фторидов проводили щелочную обработку отобранной пробы пыли, отгонку (для отделения мешающих примесей) фторидов с паром в виде летучей кремнефтористоводородной кислоты и дальнейшее потенциометрическое определение уловленного иона фтора с использованием фторидселективного электрода;

• МВИ № ОЭ-ФГ 2004/4 «Методика выполнения измерений количества воздуха, удаляемого общеобменной вентиляцией электролизных корпусов алюминиевых заводов (фонарных газов)» — проводится измерение скорости фонарных газов в горловине с помощью автоматического крыльчатого анемометра «Testo 400», при этом фиксируются температура фонарных газов на исследуемом участке, атмосферное давление, направление и скорость ветра.

При проведении измерений были выбраны участки аэрационного фонаря над бригадой электролизеров корпуса № 5 ОАО «РУСАЛ Красноярск», состоящей из 20 электролизеров С-8БМ(Э), оснащенных 4-купольными СГУ. Горловину обследуемой секции аэрационного фонаря условно разбили на 4 «замерных участка» — по 2 с каждой стороны аэрационного фонаря. Отбор проб осуществляли одновременно в геометрическом центре каждого замерного участка в горловине аэрационного фонаря электролизного корпуса.

Объем фонарных газов определяли как произведение площади свободного сечения (за вычетом балок, ферм и других конструкций, перекрывающих сечение) измеряемого участка горловины аэрационного фонаря и средней скорости газов в аэрационном фонаре измеряемых участков.

Схема размещения замерных точек представлена на рис. 8. Точки 1–4, расположенные на аэрационном фонаре корпуса (на уровне высоты 23 м), предназначены для измерения загрязняющих веществ в фонарных газах. Точка 5, находящаяся непосредственно в бригаде электролизеров (на высоте 4 м), — это точка наблюдения и хронометража за технологическим состоянием электролизеров № 501–510, 577–586. Точка 6 предназначалась для

замера загрязняющих веществ организованного газоотсоса и располагалась на сборном газоходе от бригады исследуемых электролизеров. Замерные точки 7 и 8 использовались для определения загрязняющих веществ, поступающих в корпус через приточную вентиляцию, и находились вдоль продольных сторон бригады электролизеров (на уровне земли).

Кроме того, для уточнения вклада каждой отдельной операции в фонарные выбросы были проведены замеры загрязняющих веществ, поступающих в организованный отсос от отдельных электролизеров. Измерения проводились при технологической обработке, выливке металла, технологических замерах, обвалах, различных степенях разгерметизации и анодном эффекте. Для этого газоходные спуски электролизеров были оснащены питометражными лючками. Полученные результаты служили основой при уточнении коэффициентов эффективности улавливания ГСК для различных состояний электролизера С-8БМ(Э).

Результаты комплексной экологической оценки. КПД укрытия электролизеров является тем параметром, анализ которого позволяет сделать выводы об эффективности модернизированных газосборного колокола и системы газоудаления с санитарно-технической точки зрения и который в значительной степени определяет уровень выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при существующей технологии.

В данной работе эффективность укрытия бригады электролизеров С-8БМ(Э) оценивалась фторидным методом, при этом параллельно проводился хронометраж всех выполняемых на электролизерах операций и их состояний.

Фторидный метод основан на инструменталь-

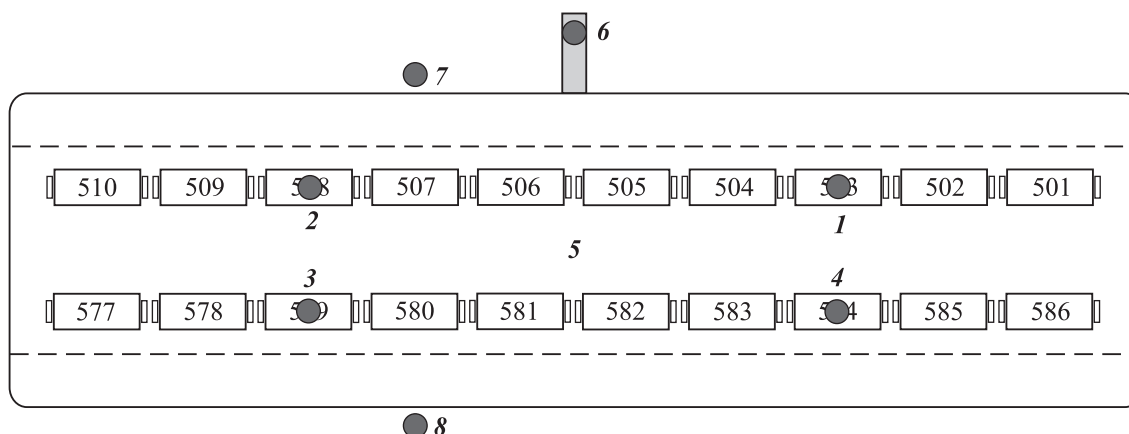


Рис. 8. Схема расположения в бригаде точек для измерения

Таблица 5

Рекомендуемые значения эффективности улавливания фторидов газосборным колоколом для электролизеров С-8БМ(Э)

Состояние электролизеров	Эффективность улавливания С-8БМ(Э), доли ед.
Анодный эффект и его ликвидация	0,973
Выливка металла, технологические замеры	0,973
Технологическая обработка	0,816
Работа с неисправным и ремонтируемым газосборником	0,80
Утечки газа через неплотности («дымки»)	0,848
Обвалы корки («огоньки»)	0,848
Ремонт пояса подвески колокола	0,10
Простой системы газоотсоса	0,00
Работа с герметичным газосборником (укрытием)	0,993

ном определении количества фторидов ($F_{\text{общ}} = F_{\text{тв}} + F_{\text{газ}}$) — как удаляемых системой газоотсоса (g_o^F), так и поступающих (помимо системы газоотсоса) в аэрационные фонари ($g_{\text{ф}}^F$). Эффективность укрытий электролизеров (η_y) рассчитывается как отношение количества фторидов, поступающих в систему газоотсоса, к общему количеству фторидов, выделяющихся от электролизеров:

$$\eta_y = \frac{g_o^F}{g_o^F + g_{\text{ф}}^F}.$$

Исходя из полученных по результатам инструментальных замеров величин (g_o^F) и ($g_{\text{ф}}^F$) эффективность укрытия электролизеров С-8БМ(Э) при межоперационном режиме, который является основным состоянием электролизера, составила 99,3 %, а суточное средневзвешенное КПД укрытия с учетом всех проводимых технологических операций — 97,4 %. Таким образом, была подтверждена экологическая эффективность технологии С-8БМ(Э) по улавливанию фторидов газосборным колоколом.

Следует отметить, что модернизированные ГСК и СГУ не оказывают влияние на выбросы загрязняющих веществ, выделяющихся с поверхности самообжигающихся анодов, а также при выполнении операций по обслуживанию анодного узла — таких, как перестановка штырей, прорезка и подпрессовка анодной массы, перетяжка анодной

рамы (бенз(а)пирен, смолистые вещества и др.). Сокращение выбросов с анодной поверхности возможно за счет внедрения сухой и коллоидной анодной массы [14], применения альтернативного связующего, создания анодного укрытия и др. Результаты данных работ здесь не приводятся.

На основании замеров выбросов загрязняющих веществ от отдельных электролизеров были уточнены рекомендуемые значения эффективности укрытия электролизеров С-8БМ(Э) при их различных технологических состояниях (табл. 5). Полученные данные необходимы для определения эффективности системы газоотсоса путем осуществления хронометража технологических операций [15] в корпусах, оснащенных электролизерами С-8БМ(Э).

Данные по эффективности улавливания фторидов ГСК для электролизеров С-8БМ(Э) были внесены в «Расчетную инструкцию (методику) по определению состава и количества вредных (загрязняющих) веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух при электролитическом производстве алюминия, для электролизеров типа С-8БМ(Э)». Эта инструкция включена в «Перечень методик, используемых в 2014 г., для расчета, нормирования и контроля выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух».

5. Внедрение модернизированных СГУ в корпусах электролиза ОАО «РУСАЛ Красноярск». На основании положительных результатов комплексной экологической оценки электролизеров С-8БМ(Э) было принято решение о переводе Красноярского алюминиевого завода на технологию экологического Содерберга. Перевод на новую технологию проходил в два этапа. С 2010 по 2015 г. на электролизеры С-8БМ(Э) были полностью переведены корпуса № 3—6. С 2015 г., по мере выхода электролизеров С-8БМ в капитальный ремонт, к переходу на экологичную технологию С-8БМ(Э) присоединяются остальные корпуса завода.

Заключение

Оснащение электролизеров Содерберга модернизированными газосборным колоколом и купольной системой газоудаления, работающей на принципе создания в подколокольном пространстве разрежения, позволило увеличить среднесуточную эффективность укрытия до 97,4 %; при герметизированном состоянии электролизеров эффективность укрытия достигает 99,3 %.

Переход на экологические электролизеры С-8БМ(Э), характеризующиеся высокими значениями КПД укрытия, в совокупности с достижением высокой организации труда и культуры производства, позволит Красноярскому алюминиевому заводу значительно сократить выбросы загрязняющих веществ через аэрационные фонари корпусов электролиза с достижением нормативных требований по выбросам газообразных и плохо растворимых фторидов.

Литература

1. Бузунов В.Ю., Куликов Б.П. Технические аспекты экологической безопасности алюминиевого производства // Техн.-экон. вестн. «Русского алюминия». 2005. No. 11. С. 5—14.
2. Holt N.J., Aalbu M.S., Bolstad K.L., Foosnæs T., Karlsen M., Kielland V., Kvande H. Environmental improvements in a Soderberg potline // *Light Metals*. 2000. P. 339—344.
3. Приказ Ростехнадзора от 31.03.2005 No. 182 (ред. от 29.11.2005). URL: <http://www.consultant.ru> (дата обращения: 10.07.2013).
4. Buzunov V., Mann V., Chuchuk E., Frizorger V., Pinaev A., Nikitin E. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminium smelter // *Light Metals*. 2013. P. 573—576.
5. Шахрай С.Г., Коростовенко В.В., Ребрик И.И. Совершенствование систем колокольного газоотсоса на мощных электролизерах Содерберга. Красноярск: ИПК СФУ, 2010.
6. Шахрай С.Г., Сугак Е.В. Проблемы очистки газовых выбросов алюминиевых заводов и пути их решения // Техн.-экон. вестн. «Русского алюминия». 2006. No. 14. С. 38—42.
7. Шахрай С.Г., Куликов Б.П., Петров А.М., Сугак Е.В., Кучкин А.Г., Фризоргер В.К. Газосборное устройство алюминиевого электролизера (варианты): Пат. 2324012 (РФ). 2006.
8. Куликов Б.П., Сторожев Ю.И. Пылегазовые выбросы алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012.
9. Архипов Г.В., Манн В.Х., Пингин В.В., Фризоргер В.К., Третьяков Я.А., Архипов А.Г., Шадрин В.Г. Устройство для сбора и удаления газов из алюминиевого электролизера Содерберга: Пат. 2443804 (РФ). 2010.
10. Фризоргер В.К., Шадрин В.Г., Пузин А.В., Виноградов А.М., Аникин В.В., Моренко А.В., Грибков К.А. Совершенствование системы удаления газов на электролизерах экологического Содерберга // Сб. науч. статей XVIII

Междунар. конф. «Алюминий Сибири» (г. Красноярск, 5—7 сент. 2012 г.). Красноярск: Версо, 2012. С. 408—415.

11. ГОСТ 17.2.4.07-90. Методы определения давления и температуры газопылевых потоков, отходящих от стационарных источников загрязнения.
12. Виноградов А.М., Дектерев А.А., Необъявляющий П.А., Дектерев Ар.А., Пинаев А.А., Виноградов Д.А., Пузин А.В., Шадрин В.Г., Грибков К.А. Оптимизация купольной системы удаления газов от электролизера С-8БМЭ // Сб. науч. статей XIX Междунар. конф. «Алюминий Сибири» (г. Красноярск, 3—6 сент. 2013 г.). Красноярск: Версо, 2013. С. 835—845.
13. Перечень методик измерений концентраций загрязняющих веществ в выбросах промышленных предприятий, допущенных к применению в 2015 году. URL: http://www.nii-atmosphere.ru/PUBL/per_method_2015.pdf (дата обращения: 16.03.2016).
14. Frizorger V., Mann V., Chuchuk E., Buzunov V., Marakushina E., Pitercev N., Cherskikh I., Gildebrandt E. Vertical stud Soderberg technology development by UC RUSAL in 2004—2010. Part 2. EcoSoderberg technology // *Light Metals*. 2012. P. 749—753.
15. Буркат В.С., Друкарев В.А., Фукс А.М. Определение эффективности систем организованного газоотсоса в корпусах электролиза // Цвет. металлы. 1996. No. 7. С. 28—30.

References

1. Buzunov V.Yu., Kulikov B.P. Tekhnicheskie aspekty ekologicheskoi bezopasnosti alyuminievogo proizvodstva [Technical aspects of the environmental safety of aluminum production]. *Tekhniko-ekonomicheskii vestnik «Russkogo alyuminiya»*. 2005. No. 11. P. 5—14.
2. Holt N.J., Aalbu M.S., Bolstad K.L., Foosnæs T., Karlsen M., Kielland V., Kvande H. Environmental improvements in a Soderberg potline. *Light Metals*. 2000. P. 339—344.
3. Prikaz Rostekhnadzora ot 31.03.2005 No. 182 (eds. 29.11.2005). URL: <http://www.consultant.ru> (accessed: 10.07.2013).
4. Buzunov V., Mann V., Chuchuk E., Frizorger V., Pinaev A., Nikitin E. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminium smelter. *Light Metals*. 2013. P. 573—576.
5. Shakhrai S.G., Korostovenko V.V., Rebrik I.I. Sovershenstvovanie sistem kolokol'nogo gazoososa na moshchnykh elektrolizerakh Soderberga [Improving of the fume exhaust system on the powerful Soderberg cells]. Krasnoyarsk: IPK SFU, 2010.
6. Shakhrai S.G., Sugak E.V. Problemy ochistki gazovykh vy-

- brosov alyuminiyevykh zavodov i puti ikh resheniya [The problems and solutions of gas emissions cleaning at the aluminium smelters]. *Tekhniko-ekonomicheskii vestnik «Russkogo alyuminiya»*. 2006. No. 14. P. 38—42.
7. Shakhrai S.G., Kulikov B.P., Petrov A.M., Sugak E.V., Kuchkin A.G., Frizorger V.K. Gazosbornoe ustroystvo alyuminiyevogo elektrolizera (varianty) [The fume exhaust equipment of aluminium cell (versions)]: Pat. 2324012 (RF). 2006.
 8. Kulikov B.P., Storozhev Yu.I. Pylegazovye vybrosy alyuminiyevykh elektrolizerov s samoobzhigayushchimisya anodami [Gas and dust emissions of the aluminum cells with self-baking anodes]. Krasnoyarsk: Siberian federal university, 2012.
 9. Arkhipov G.V., Mann V.Kh., Pingin V.V., Frizorger V.K., Tretyakov Ya.A., Arkhipov A.G., Shadrin V.G. Ustroystvo dlya sbora i udaleniya gazov iz alyuminiyevogo elektrolizera Soderberga [The equipment for collection and removal of gas from Soderberg cell]: Pat. 2443804 (RF). 2010.
 10. Frizorger V.K., Shadrin V.G., Puzin A.V., Vinogradov A.M., Anikin V.V., Morenko A.V., Gribkov K.A. Sovershenstvovanie sistemy udaleniya gazov na elektrolizerakh ekologicheskogo Soderberga [Improvement of the domen gas collection system of the environmentally friendly Soderberg cells]. In: *Sbornik nauchnykh statei XVIII Mezhdunarodnoi konferentsii «Alyuminii Sibiri»* [Collection of scientific articles XVIII Intern. Conf. «Aluminium of Siberia»] (Krasnoyarsk, 5—7 Sept. 2012). Krasnoyarsk: Verso, 2012. P. 408—415.
 11. GOST 17.2.4.07-90. Metody opredeleniya davleniya i temperatury gazopylevykh potokov, otkhodyashchikh ot statsionarnykh istochnikov zagryazneniya [Measurements of pressure and temperature of gas-dust emissions from the stationary sources].
 12. Vinogradov A.M., Dekterev A.A., Neob'yavlyayushchii P.A., Dekterev Ar.A., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V., Shadrin V.G., Gribkov K.A. Optimizatsiya kupol'noi sistemy udaleniya gazov ot elektrolizera S-8BME [Improvement of the domen gas collection system at S-8BME cells]. In: *Sbornik nauchnykh statei XVIII Mezhdunarodnoi konferentsii «Alyuminii Sibiri»* [Collection of scientific articles XIX Intern. Conf. «Aluminium of Siberia»] (Krasnoyarsk, 3—6 Sept. 2013). Krasnoyarsk: Verso, 2013. P. 835—845.
 13. Perechen' metodik izmerenii kontsentratsii zagryaznyayushchikh veshchestv v vybrosakh promyshlennykh predpriyatii, dopushchennykh k primeneniyu v 2015 godu [The list of methods to measure the pollutant concentrations in the industrial emissions]. URL: http://www.nii-atmosphere.ru/PUBL/per_method_2015.pdf (accessed: 16.03.2016).
 14. Frizorger V., Mann V., Chuchuk E., Buzunov V., Marakushina E., Pitercev N., Cherskikh I., Gildebrandt E. Vertical stud Soderberg technology development by UC RUSAL in 2004—2010. Part 2. EcoSoderberg technology. *Light Metals*. 2012. P. 749—753.
 15. Burkat V.S., Drukarev V.A., Fuks A.M. Opredelenie effektivnosti sistem organizovannogo gazootsosa v korpusakh elektroliza [Measurement of the efficiency of the gas removal systems in potrooms]. *Tsvetnye metally*. 1996. No. 7. P. 28—30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЕЧНЫХ ШЛАКОВ КРЕМНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2017 г. Н.В. Немчинова, Т.А. Бузикова

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)

Статья поступила в редакцию 15.02.16 г., доработана 01.03.16 г., подписана в печать 03.03.16 г.

При получении металлургического кремния в рудно-термических печах (РТП) образуется незначительное количество печного шлака, ухудшающего качество выплавляемого ценного продукта. Цель работы состояла в анализе причин формирования печного шлака, переходящего при выпуске из РТП в кремний, а также изучении химического состава образцов. Разработана компьютерная программа, позволяющая прогнозировать выход продуктов плавки (чернового кремния, пылегазовой смеси, печного шлака) в зависимости от количества и химического состава загружаемых шихтовых материалов — кремнеземсодержащего рудного сырья и углеродистых восстановителей. Приведены результаты исследований образцов шлаков с РТП действующего производства металлографическим, рентгеноспектральным, рентгенофазовым методами анализа и рентгеноспектральным микроанализом. Показано, что в изучаемых образцах зафиксированы запутавшиеся корольки кремния с интерметаллическими включениями (Fe(Ti)Si, CaSi₂), карборунд SiC, недовосстановленные α -SiO₂-кристобалит и Al₂O₃ и образованные комплексные оксиды элементов-примесей (CaO·SiO₂). Установлено, что количество образующегося печного шлака и, следовательно, химический состав выплавляемого кремния зависят от оптимального избытка твердого углерода (в диапазоне 103–111 %) в шихте и стабильного электрического режима работы РТП.

Ключевые слова: металлургический кремний, рудно-термическая печь, печной шлак, карботермия, металлографический анализ, рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный микроанализ.

Немчинова Н.В. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

Бузикова Т.А. — магистрант этой кафедры. E-mail: buzik2009@mail.ru.

Для цитирования: Немчинова Н.В., Бузикова Т.А. Исследование фазово-химического состава печных шлаков кремниевого производства // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 31–39.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-31-39.

Nemchinova N.V., Buzikova T.A.

Study of the phase-and-chemical composition of silicon production furnace slags

Metallurgical grade silicon produced in ore-smelting furnaces (OSF) generates a negligible amount of a furnace slag compromising the valuable smelted product quality. The purpose of the study was to analyze the factors of furnace slag formation with its further passing into silicon when released from the ore-smelting furnace, as well as to study the chemical composition of samples. The computer program was developed to forecast the yield of smelting products (crude silicon, dust-gas mixture, furnace slag) depending on the amount and chemical composition of loaded charge material, i.e. siliceous raw ore and carbonaceous reductants. The paper provides the results of studying OSF slag samples from the existing plant by metallographic, X-ray, and X-ray diffraction methods and electron probe microanalysis. The study showed the presence of entrapped silicon prills with intermetallic inclusions (Fe(Ti)Si, CaSi₂), silicon carbide SiC, incompletely reduced α -SiO₂-cristobalite and Al₂O₃, and formed complex oxides of impurity elements (CaO·SiO₂). It was found that the amount of formed furnace slag and thus the chemical composition of smelted silicon depend on the optimal excess of solid carbon in charge (within 103–111 %) and stable electrical operation of the ore-smelting furnace.

Keywords: metallurgical grade silicon, ore-smelting furnace, furnace slag, carbothermic process, metallographic analysis, X-ray diffraction analysis, electron probe microanalysis.

Nemchinova N.V. — Dr. Sci. (Tech.), prof., head of Department «Metallurgy of non-ferrous metals», Irkutsk National Research Technical University (INRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

Buzikova T.A. — master student, Department «Metallurgy of non-ferrous metals», INRTU. E-mail: buzik2009@mail.ru.

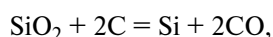
Citation: Nemchinova N.V., Buzikova T.A. Issledovanie fazovo-khimicheskogo sostava pechnykh shlakov kremnievogo proizvodstva. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 31–39.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-31-39.

Введение

Кремний металлургических марок, получаемый электротермическим (карботермическим) способом, используется в цветной металлургии для производства литейных сплавов, в химической промышленности, черной металлургии для раскисления и легирования сталей и сплавов с целью придания им специальных свойств. Качество кремния, выплавляемого из шихты, состоящей из кварца (или кварцита), смеси различных углеродистых восстановителей (каменного угля, нефтекокса, древесного угля), древесной щепы, в основном удовлетворяет требованиям различных отраслей промышленности. Однако в последние годы увеличилось потребление металлургического кремния в химической промышленности, в том числе и для получения кремния, пригодного для изготовления солнечных элементов [1, 2]. В связи с этим проблема повышения извлечения и качества кремния металлургических марок при рациональном использовании материальных и энергетических ресурсов является актуальной.

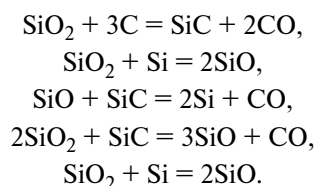
Выплавка технического (металлургического) кремния

Выплавка кремния осуществляется в рудно-термических печах (РТП) на двух российских предприятиях, входящих в ОК РУСАЛ: ЗАО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская обл.) и ООО «СУАЛ-Кремний-Урал» (г. Каменск-Уральский, Свердловская обл.). Как известно, основная реакция, описывающая процесс получения кремния:



отражает лишь общую суть карботермического восстановления кремнезема [3, 4].

Анализ же литературных данных показывает, что процесс восстановления Si из рудного сырья углеродом протекает через стадию образования обязательных промежуточных продуктов (газообразного SiO и тугоплавкого SiC) [5, 6]:



Извлечение кремния зависит не только от протекающих в РТП сложных физико-химических

превращений и ведения технологии, но и от химического состава исходных шихтовых материалов. Поскольку кремнезем в процессе плавки претерпевает фазовые превращения, то, согласно исследованиям авторов [7], плавка кварца и кварцитов с замедленным превращением β -кварца в кристобалит предотвращает образование большого количества мелочи, улучшает газопроницаемость колошника и повышает извлечение кремния. Печи, работающие на таком сырье, как правило, имеют лучшие показатели производительности, расхода шихты, электроэнергии, электродов. А качество кварцита в этом случае зависит от содержания вредных примесей, которые снижают температуру плавления кварца и ускоряют переход кварца в кристобалит, уменьшая, таким образом, скорость его восстановления [3].

Производство кремния относится к бесшлаковым процессам, но незначительное количество данного обязательного продукта любого пирометаллургического процесса образуется при карботермической плавке (до 5 % в мощных РТП, 2–3 % — в печах малой и средней мощности), что снижает извлечение кремния в среднем на 2,2 и 1,2 % соответственно [3].

Шлаки кремниевого производства значительно отличаются от обычных металлургических шлаков [5, 8]. Одной из их особенностей является большая плотность по сравнению с выплавляемым целевым продуктом: 2,84–2,9 г/см³ (в зависимости от вида его шлакообразующих компонентов) против 2,33 г/см³ у кремния. Следовательно, при отклонениях работы РТП от нормального хода данный шлак опускается на подину печи, образуя подовую настыл, температура которой может достигать 1600 °С; шлаки подовой настыли являются тугоплавкими и обладают значительной вязкостью (порядка 3–5 Па·с), а по степени кислотности (равной в среднем 2,8) данный шлак относится к так называемым «длинным шлакам», которые являются особо вязкими [9].

При выпуске кремния примеси из подовой настыли нижней части РТП могут захватываться потоком расплава, вызывая повышение содержания шлака в нем и, соответственно, ухудшение качества выплавляемого продукта. В отдельных случаях при скоплении шлака в печи его удаляют при помощи известняка, который поступает в процесс вместе с шихтой (в количестве 4 кг) [3]. Однако введение флюсующих добавок нежелательно, так как их избыток приводит к увеличению количества шлака и, следовательно, повышению удельного расхода электроэнергии.

При работе РТП в стабильном электрическом режиме при устойчивой посадке электродов и равномерном сходе шихты с небольшой выдержкой выпуск кремния из летки осуществляется в рафинировочный ковш в течение в среднем 3 ч горячей струей без затруднений совместно с образованным при плавке печным шлаком. Далее кремний подвергается окислительному рафинированию (поддувкой воздухом с добавкой кварцевого флюса) для формирования рафинировочного шлака [10].

В связи с повышением требований потребителей к качеству кремния необходимо детально проанализировать количество и состав образующихся печных шлаков, поэтому нами были изучены причины формирования основных примесных включений в кремнии и проведены исследования химического и фазового составов образцов печных шлаков действующего производства.

Методика исследований

Согласно данным, полученным с ЗАО «Кремний», количество образующегося целевого продукта зависит от избытка твердого углерода ($C_{ТВ}$) в шихте. Кроме того, очень важно обеспечение стабильного электрического режима работы РТП, способствующего полноте протекания восстановительных процессов (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что оптимальным для получения кремния является содержание $C_{ТВ}$ в диапазоне 103,7–110,3 % при стабильной работе РТП-1. При повышенном содержании углерода в шихте наблюдается незначительная нестабильность работы РТП-2. Для прогнозирования выхода продуктов плавки, включая и печной шлак, нами была разработана компьютерная программа, позволяющая вводить в расчет материального баланса плавки любое количество элементов, поступающих в печь с сырьем и участвующих в карбо-термическом процессе [11].

С целью изучения химического состава печных шлаков объектами исследований служили образцы шлаков с двух печей (РТП-1, РТП-2) ЗАО «Кремний» мощностью 16,5 МВ·А, отключенных на капитальный ремонт. Образцы были изучены рентгеноспектральным, металлографическим, рентгенофазовыми методами анализа, а также рентгено-спектральным микроанализом (РСМА).

Рентгеноспектральный анализ образцов шлака выполняли с помощью рентгеновского спектрометра ARL 9900 (Thermo Fisher Scientific, США).

Для определения фазовых включений в исследуемых образцах шлаков были использованы металлографический метод анализа [12] и РСМА [13]. Анализ образцов шлака проводили с помощью металлографического микроскопа «Olympus GX-51»

Таблица 1
Показатели работы печей ЗАО «Кремний»

$C_{ТВ}$, %	Коэффициент мощности ($\cos \varphi$)	Количество полученного кремния, кг/сут	Ведение технологии (работа печи)	
			РТП-1	РТП-2
105,5/118,13	0,77/0,767	18,500/16,460	Стабильная	Удовлетворительная работа печи, выпуск Si переменной струей
103,7/114,23	0,77/0,765	17,850/16,840	Выпуск Si переменной струей с большим количеством шлака	Стабильная
106,16/108,9	0,77/0,764	17,660/16,370	Стабильная	Стабильная
105,5/119,4	0,78/0,759	18,350/17,700	Стабильная	Нестабильная
109,0/14,8	0,78/0,764	18,850/18,210	Стабильная	Стабильная
105,56/113,8	0,79/0,763	21,0/18,240	Стабильная	Стабильная
106,6/115,73	0,79/0,770	18,610/18,470	Стабильная	Стабильная
102,8/120,5	0,78/0,770	17,670/17,890	Стабильная	Выход Si нестабильный
105,8/119,73	0,79/0,770	19,930/18,250	Стабильная	Печь работает нестабильно, посадка электродов плавают, металл горячий переменной струей со шлаком
110,3/121,7	0,77/0,77	17,890/17,240	Стабильная	Шихта временами спекается, посадка электродов неустойчивая; дальнейшая стабилизация работы печи, выход Si горячей тонкой струей
Примечание. Данные по двум печам (РТП-1 и РТП-2) указаны через дробь.				

(Olympus, Япония), оснащенного цифровой камерой «Altera 20» и предназначенного для получения в отраженном свете светопольных и темнопольных изображений, изображений дифференциального интерференциального контраста (DIC), изображений в поляризованном свете. Предельное увеличение микроскопа составляло $1000\times$ (имелись также сменные объективы).

Для получения достоверных результатов поверхность анализируемого образца должна быть ровной и гладкой [13]. Кусочки шлака отрезались на станке «Labotom-15» (Struers, Дания) и заливались акриловой смолой марки «VersoCit-2 kit». Далее образцы шлифовали, полировали до достижения гладкой и ровной поверхности алмазными пастами PD-lubricant на шлифовально-полировальном станке «Tegramin-25» (Дания). На рис. 1 представлено фото подготовленной пробы для проведения металлографического анализа и РСМА.

Рентгенофазовый анализ образцов шлака был выполнен при помощи аппарата ДРОН-3,0 (Россия) с CuK_α -излучением на никелевом фильтре; условия съемки: $U = 25 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$, $2\theta = 3\div 55^\circ$, скорость измерения — $1^\circ/\text{мин}$.

РСМА образцов осуществляли с использованием электронно-зондового микроанализатора «Superprobe JXA-8200» (Jeol Ltd., Япония). Данный прибор укомплектован растровым электронным микроскопом высокого разрешения, энергодисперсионным спектрометром (EDS) с кремнийлитиевым детектором (EX-84055MU) с разрешением 133 эВ и 5 спектрометрами с волновой дисперсией. Так как образцы шлака полировались, то при проведении анализа они являлись диэлектриками; для снятия заряда электронов на их поверхность напылялся проводящий слой углерода [12]. Фото изображений исследуемых образцов в обратно

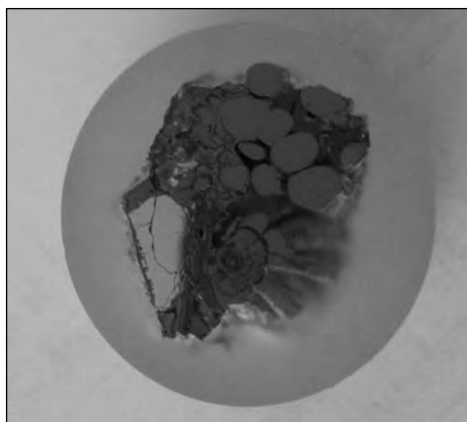


Рис. 1. Микрошлиф печного шлака

рассеянных электронах (COMPO) выполнены на растровом электронном микроскопе; химический состав фаз определен на энергодисперсионном спектрометре. Условия возбуждения и регистрации аналитических сигналов следующие: ускоряющее напряжение — 20 кВ , ток пучка электронов — 20 нА , диаметр пучка электронов — 1 мкм .

Результаты исследований и их обсуждение

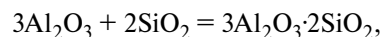
Неизбежной примесью в выплавляемом кремнии является карборунд. Образование конденсированной фазы SiC сопровождается блокированием реакционной поверхности восстановителя, что создает диффузионное сопротивление доставке газообразного монооксида кремния к поверхности углерода и вызывает потери кремния с отходящими печными газами [5, 6]. Взаимодействие кремния с углеродом интенсивно протекает при температуре 1670°C ; при этом происходит частичное разрушение карборунда с образованием промежуточной оксикарбидной фазы, переходящей в выплавляемый продукт (рис. 2).

В электропечи наряду с восстановлением кремнезема происходит частичное восстановление примесей из кварцита и золы восстановителей, сопровождающееся и обратным процессом — образованием оксидов (восстановление элементов и формирование новых сложных оксидов зависит от температуры их плавления и теплот образования) [14].

Так, при относительно низких температурах ($t \approx 1200^\circ\text{C}$) возможно образование муллита (с вязкостью более $5 \text{ Па}\cdot\text{с}$) из каолина, попадающего с рудным сырьем, по реакции



При недостатке углеродистых восстановителей и увеличении доли каменного угля в шихте, содержащего большее количество оксида алюминия по сравнению с другими углеродистыми материалами, подина печи начинает «зарастать» муллитом:



что приводит к потерям SiO_2 и, следовательно, снижению извлечения целевого продукта.

Восстановление алюминия углеродом сопровождается образованием прочных оксикарбидов и карбида алюминия: $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC , Al_4C_3 [14].

Примесь железа может поступать в процесс с кварцитом в виде гематита Fe_2O_3 , который в при-

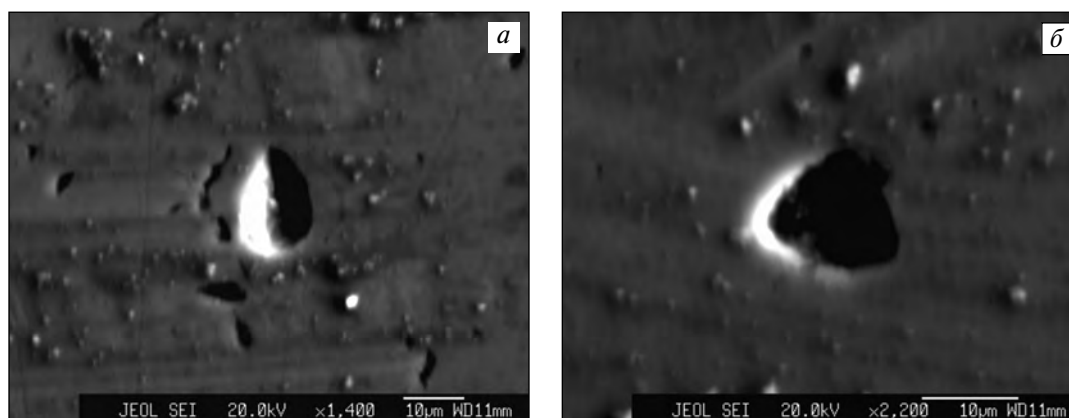
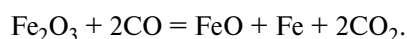


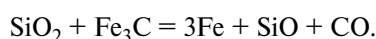
Рис. 2. Включения в выплавляемом кремнии (данные PCMA)

a – карбид кремния (SiC); *б* – оксикарбид кремния (SiOC)

сутствии CO переходит в FeO и образует элементное Fe:

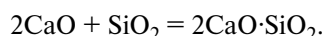


Учитывая наличие избытка углерода в шихте, железо, полученное по реакции восстановления, вновь связывается в карбид и вступает во взаимодействие с SiO₂ при $t = 1600\div 1700^\circ\text{C}$ и восстанавливается до Fe:

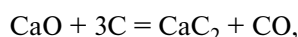


При высоких температурах железо будет растворяться в металлической фазе и накапливаться в конечном продукте.

Основу печных шлаков составляют силикаты кальция, образующиеся по реакции



При избытке в шихте углерода образуется карбид кальция:



который остается в шихте без изменения до полного расходования углерода, после чего сам расходуется на восстановление остатков кремнезема. Возможно также образование силицидов кальция, переходящих в выплавляемый кремний.

Недовосстановленный CaO совместно с глиноземом, кремнеземом образует сложные тугоплавкие комплексные оксиды (шлаковую фазу), ухудшающие сортность выплавляемого кремния. Оксид титана, имея высокую температуру плавления ($\approx 1855^\circ\text{C}$) и обладая кислотными свойствами, с CaO образует прочное соединение CaTiO₃ [4]. При высокой температуре (свыше 1700°C) образуются еще более сложные оксидные соединения на

основе CaO типа анортита ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), геленита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), алита ($8\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), которые являются тугоплавкими, что приводит к запутыванию в них капелек кремния и, как следствие, снижению его общего извлечения при плавке [7].

В отдельных случаях при восстановлении примесей углеродом могут образовываться карбиды соответствующих элементов, которые затем разрушаются железом или кремнием. Однако восстановление примесей часто осуществляется за счет кремния, возможно также и образование силицидов металлов (переходящих в кремний) в результате взаимодействия их карбидов и кремнезема.

Согласно данным, полученным с помощью рентгеноспектрального метода анализа, исследуемые образцы печных шлаков содержат в основном непрореагировавшие SiO₂, CaO, Al₂O₃, FeO. Причем содержание кремнезема в шлаке РТП-1 оказалось на 16,2 % меньше, чем в образце с РТП-2, что может свидетельствовать о нестабильной работе второй печи.

Результаты рентгенофазового анализа образцов шлака представлены на рис. 3.

Видно, что в образцах шлаков обеих РТП зафиксирован метасиликат кальция ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), составляющий, как указывалось выше, основу печного шлака. Количество α -SiO₂-кристобалита и карборунда в образце шлака с РТП-1 значительно меньше, что свидетельствует о стабильной работе этой печи.

При металлографическом исследовании образцы шлака изучались в светлом и темном полях (рис. 4): в образцах зафиксированы корольки кремния в основной массе неметаллической основы шлаков.

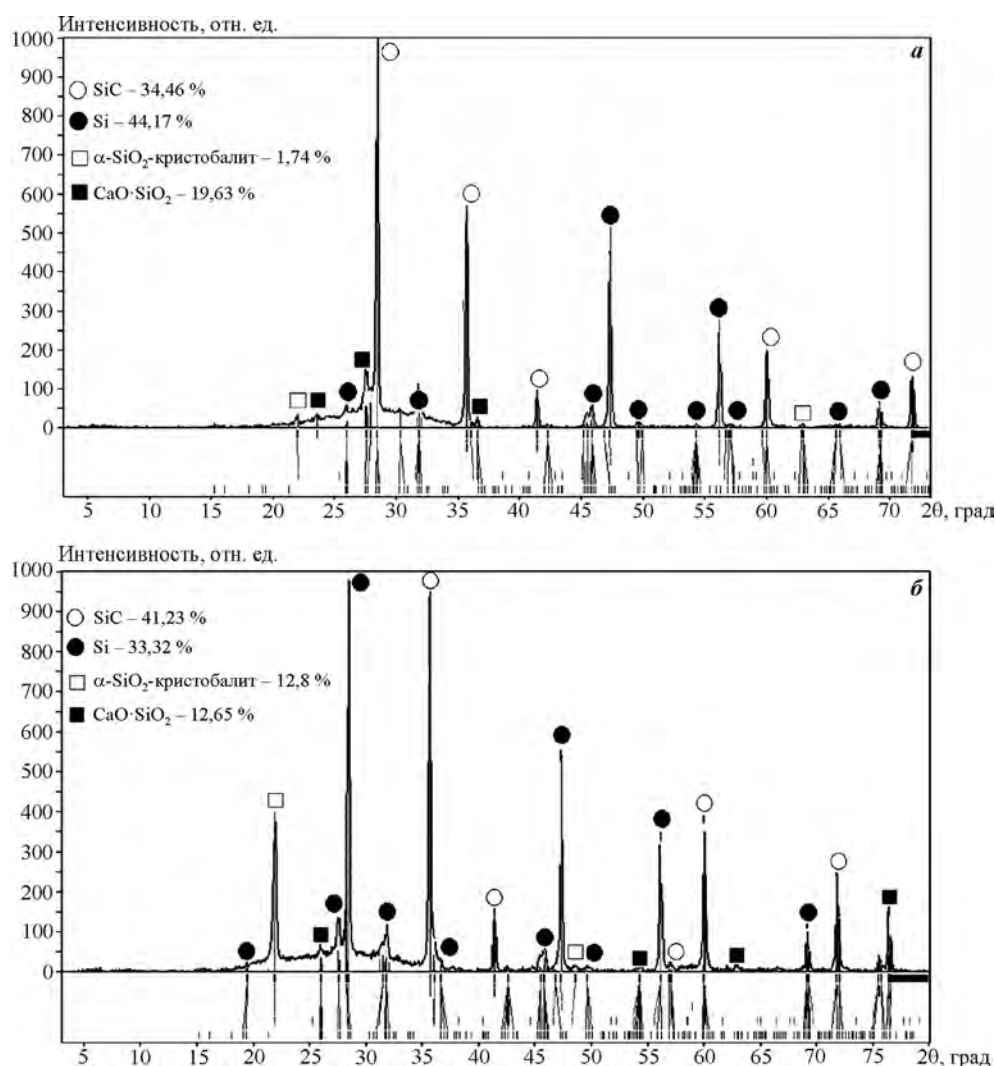


Рис. 3. Рентгенограммы образцов печного шлака
а – РТП-1; б – РТП-2

На рис. 5 (фото в режиме COMPO) приведены изображения образцов шлаков с различными включениями, химический состав которых был изучен с помощью РСМА (табл. 2).

Анализируя химический состав образца печного шлака с РТП-1 в точке 1 (см. рис. 5, а), можно сделать вывод, что в этом месте фиксируется фаза $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с примесью Al. Включение в т. 2 по химическому составу отвечает карбиду кремния (визуально поле в данной точке более темное — см. рис. 5, а), что характерно именно для фазы карборунда. Во включении 3 зафиксирован кремний. При увеличении $500\times$ было обнаружено, что в капле Si по границам зерен расположены интерметаллические включения, которые соответствуют т. 4 и т. 5 на рис. 5, а. По данным РСМА можно также предположить наличие фазы силицида железа

(FeSi), а присутствие Ti в незначительном количестве (см. табл. 2) объясняется тем, что данный элемент может частично замещать Fe; следовательно, более точно данное соединение может быть записано в виде $\text{Fe}(\text{Ti})\text{Si}$.

В ходе анализа химического состава образца шлака с РТП-2 (см. рис. 5, б) было обнаружено, что в т. 1 зафиксирован SiO_2 . В т. 2 присутствуют O, Ca и незначительное количество Al, а более светлый фон исследуемого образца отвечает основе — кремнию. Возможно, примеси образуют соединение $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с примесью Al; аналогичное соединение встречалось и в шлаке с РТП-1. Точки 3 и 4 отвечают основному элементу — кремнию. Обнаружено несколько включений в т. 5: SiC и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с примесью Al. Зафиксированное во включении 6 соединение по химическому составу соответствует

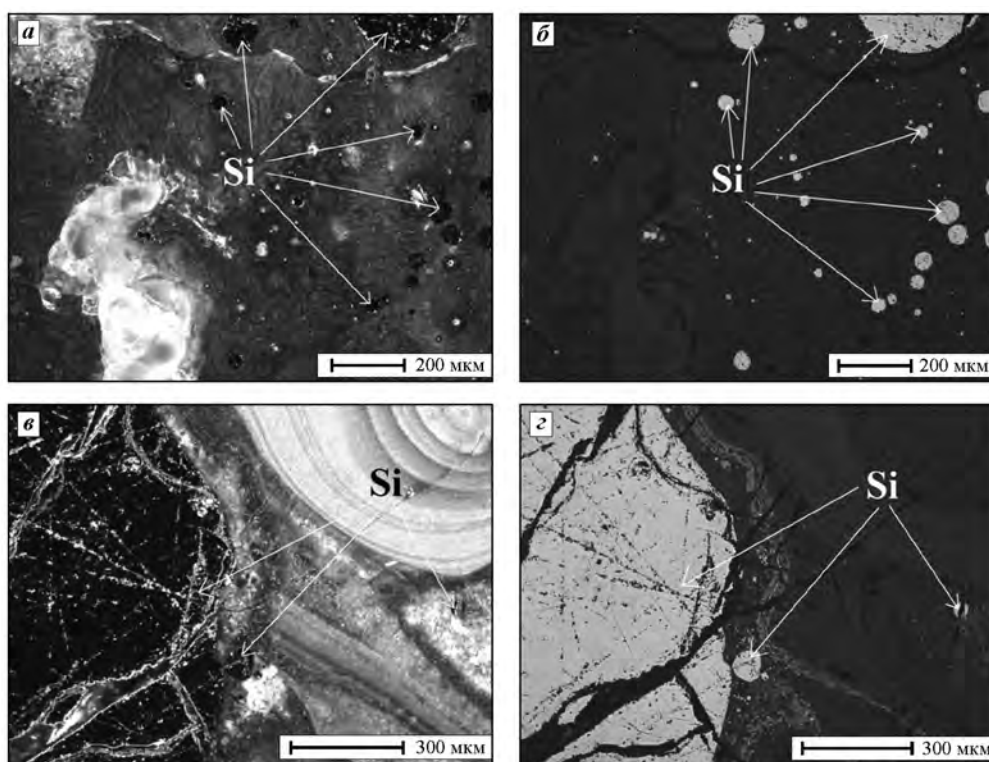


Рис. 4. Фотографии поверхности шлифа печного шлака

a – РТП-1 (светлое поле); *б* – РТП-1 (темное поле); *в* – РТП-2 (светлое поле); *г* – РТП-2 (темное поле)

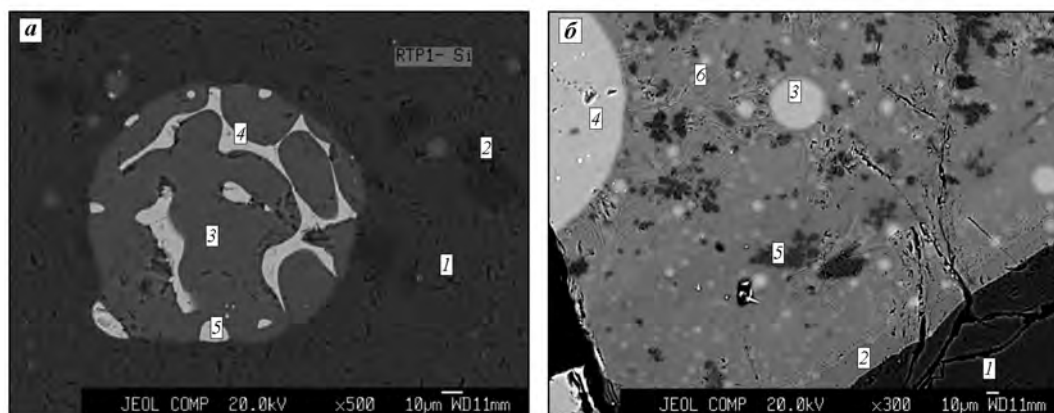


Рис. 5. Фотографии поверхности образцов печных шлаков

a – РТП-1 (интерметаллические включения в корольке кремния, запутавшегося в шлаке)

б – РТП-2 (крупные и мелкие включения кремния в шлаке)

силициду кальция (CaSi_2), хотя и наблюдается завышенный результат содержания Si (см. табл. 2), — это объясняется тем, что пучок зонда в данной точке мог захватить данный элемент из отдельных его корольков, расположенных рядом (см. рис. 5, б).

Различными методами анализа нами было подтверждено наличие в печных шлаках при производстве кремния комплексных включений — силикатов кальция, составляющих основу подовой

настыли РТП. Также были обнаружены карбид кремния и недовосстановленный $\alpha\text{-SiO}_2$ -кристаллит, что указывает на незавершенность карботермического процесса. Присутствие карборунда с плотностью $3,21 \text{ г/см}^3$ обуславливает повышенную плотность печных шлаков кремниевого производства. Как показывают данные табл. 1 и 2, превышение содержания $C_{\text{ТВ}}$ в шихте ($>110,3 \%$) приводит к нестабильной работе РТП и повышенному

Таблица 2
Результаты РСМА образцов шлака

Точка на рис. 5	Концентрация элементов, мас.%							Соединения и элементы
	Si	O	C	Fe	Ti	Ca	Al	
РТП-1								
1	30,2	48,5	0	0	0	11,2	10	CaO·SiO ₂ с примесью Al
2	79,3	0	20,6	0	0	0	0	SiC
3	100	0	0	0	0	0	0	Si
4	47,4	0	0	42,7	9,9	0	0	Fe(Ti)Si
5	35,8	0	0	42,2	9,9	0	0	Fe(Ti)Si
РТП-2								
1	45,9	54,1	0	0	0	0	0	SiO ₂
2	32,7	47,7	0	0	0	18,1	1,5	CaO·SiO ₂ с примесью Al
3	100	0	0	0	0	0	0	Si
4	100	0	0	0	0	0	0	Si
5	60,6	16,7	14,8	0	0	6,9	1	CaO·SiO ₂ SiC с примесью Al
6	94,8	0	0	0	0	5,2	0	CaSi ₂

содержанию недовосстановленных примесных элементов в печных шлаках. В исследуемых образцах было зафиксировано значительное количество вкраплений кремния, запутавшегося из-за значительной вязкости шлака, что, в свою очередь, приводит к потерям ценного компонента. Обычно в пирометаллургические процессы для формирования шлака необходимого состава вводят флюсы — в частности, добавки FeO придают шлаку большую жидкотекучесть [15, 16]. Но при производстве кремния вводить данный флюс нельзя, так как железо при плавке практически полностью переходит в конечный продукт, тем самым загрязняя его.

Заключение

Образующийся в незначительном количестве при карботермической плавке печной шлак при нормальном технологическом режиме работы РТП выпускается совместно с расплавом кремния, который сразу подвергается окислительному рафинированию. При нарушениях технологии ведения плавки в шлаках увеличивается содержание непрореагировавших α -SiO₂-кристобалита и SiC. Установлено, что основным компонентом печных шлаков является метасиликат кальция CaO·SiO₂.

Вследствие высокой вязкости печной шлак частично остается в печи, опускается на подину и вызывает «зарастание» ванны, так как оседает на

стенках леточного отверстия РТП. Все это приводит к снижению производительности печи, увеличению удельного расхода электроэнергии и сокращению продолжительности кампании металлургического агрегата. Поэтому следует добиваться полного удаления из печи образующегося при плавке печного шлака, что достигается при глубокой и устойчивой посадке электродов и достаточном количестве восстановителя в шихте.

Проведенные исследования химического состава печного шлака показали сходимость результатов и высокую информативность использованных методов анализа.

Основные меры борьбы со шлакообразованием при производстве кремния сводятся к строгому контролю за поступлением в РТП достаточного количества восстановителя (в диапазоне 103—111 %), ведением технологии в стабильном режиме и применением возможно более качественных по содержанию примесей сырьевых материалов, что ведет к ресурсосбережению и оптимальному расходу электроэнергии.

Литература

1. Елкин К.С. Производство металлического кремния России — состояние и перспективы // Цветные металлы и минералы 2014: Сб. тезисов докл. 6-го междунар. конгресса (г. Красноярск, 15—18 сент. 2014 г.). Красноярск: ООО «Легкие металлы», 2014. С. 180.

2. Hesse K., Schindlbeck E., Freiheit H.-C. Challenge of silicon production // *Silicon for the chemical and solar industry IX: Proc. Intern. conf. (Oslo, 23—26 June 2008)*. Trondheim: NTNU, 2008. P. 61—67.
3. Катков О.М. Выплавка технического кремния. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1999.
4. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011.
5. Gasik M. Handbook of ferroalloys: Theory and technology. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.
6. Andresen B. The metallurgical silicon process revisited // *Silicon for the chemical and solar industry X: Proc. Intern. conf. (Alesund—Geiranger, 28 June—02 July 2010)*. Trondheim: NTNU, 2010. P. 11—23.
7. Рагулина Р.И., Емлин Р.И. Электротермия кремния и силумина. М.: Металлургия, 1972.
8. Saevarsdottir G., Bakken J.A. Current distribution in submergered are furnaces for silicon metal // *INFACON-XII: Proc. conf. (Helsinki, 6—9 June 2010)*. Helsinki, 2010. P. 717—728.
9. Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А., Зелинская Е.В. Теория металлургических процессов. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010.
10. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Бузикова Т.А. Исследование шлаков пирометаллургии кремния // *Журн. СФУ. Техника и технологии*. Т. 8. No. 4. 2015. С. 457—467.
11. Немчинова Н.В., Колодин А.А., Бузикова Т.А. Программа для изучения распределения примесей при рудно-термической выплавке кремния: Св-во о регистрации программы для ЭВМ 2015660202 (РФ). 2015.
12. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов. М.: Металлургия, 1988.
13. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997.
14. Немчинова Н.В., Яковлева А.А., Леонова М.С. Распределение примесей при рудно-термической выплавке кремния // *Вестник Иркутского гос. техн. ун-та*. 2013. No. 12. С. 230—236.
15. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1985.
16. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов. Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005.
- (Krasnoyarsk, 15—18 Sept. 2014). Krasnoyarsk: ООО «Legkie metally», 2014. P. 180.
2. Hesse K., Schindlbeck E., Freiheit H.-C. Challenge of silicon production. In: *Silicon for the chemical and solar industry IX: Proc. Intern. conf. (Oslo, 23—26 June 2008)*. Trondheim: NTNU, 2008. P. 61—67.
3. Katkov O.M. Vyplavka tekhnicheskogo kremniya [Technical silicon smelting]. Irkutsk: IrGTU, 1999.
4. Gasik M.I., Gasik M.M. Elektrotermiya kremniya [Silicon electrothermie]. Dnepropetrovsk: Natsional'naya metallurgicheskaya akademiya Ukrainy, 2011.
5. Gasik M. Handbook of ferroalloys: Theory and technology. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.
6. Andresen B. The metallurgical silicon process revisited. In: *Silicon for the chemical and solar industry X: Proc. Intern. conf. (Alesund—Geiranger, 28 June—02 July 2010)*. Trondheim: NTNU, 2010. P. 11—23.
7. Ragulina R.I., Emlin R.I. Elektrotermiya kremniya i silumina [Electrothermie of silicon and silumin]. Moscow: Metallurgiya, 1972.
8. Saevarsdottir G., Bakken J.A. Current distribution in submergered are furnaces for silicon metal. In: *INFACON-XII: Proc. conf. (Helsinki, 6—9 June 2010)*. Helsinki, 2010. P. 717—728.
9. Mineev G.G., Mineeva T.S., Zhuchkov I.A., Zelinskaya E.V. Teoriya metallurgicheskikh protsessov [Theory of metallurgical processes]. Irkutsk: IrGTU, 2010.
10. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Buzikova T.A. Issledovanie shlakov pirometallurgii kremniya [Investigation of pyrometallurgical silicon slags]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii*. 2015. Vol. 8. No. 4. P. 457—467.
11. Nemchinova N.V., Kolodin A.A., Buzikova T.A. Programma dlya izucheniya raspredeleniya primesei pri rudno-termicheskoi vyplavke kremniya [The program for studying of impurity distribution during silicon ore-smelting]: Certificate 2015660202 (RF). 2015.
12. Vashul' Kh. Prakticheskaya metallografiya. Metody izgotovleniya obraztsov [Practical metallography. Methods of production of samples]. Moscow: Metallurgiya, 1988.
13. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997.
14. Nemchinova N.V., Yakovleva A.A., Leonova M.S. Raspredelenie primesei pri rudno-termicheskoi vyplavke kremniya [Distribution of impurity at ore and thermal smelting of silicon]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013. No. 12. P. 230—236.
15. Ryss M.A. Proizvodstvo ferrosplavov [Production of ferroalloys]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
16. Gasik M.I., Lyakishev N.P. Fizikokhimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov [Physicochemistry and technology of electro-ferroalloys]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii, 2005.

References

1. Elkin K.S. Proizvodstvo metallichesкого кремния Rosii — sostoyanie i perspektivy [Production of metallurgical silicon of Russia: the state and prospects]. In: *Tsvetnye metally i mineraly 2014: Sbornik tezisov dokladov 6-go Mezhdunarodnogo kongressa [Non-ferrous metals and minerals 2014: Collection of abstracts of 6th Intern. Congress]*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ И ТЕПЛООТДАЧИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЯ В ГРАФИТОВЫЕ ФОРМЫ

© 2017 г. **В.Е. Баженов, А.В. Колтыгин, Ю.В. Целовальник, А.В. Санников**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 07.04.16 г., доработана 09.06.16 г., подписана в печать 13.06.16 г.

Для получения отливок из титановых, никелевых, медных, алюминиевых и цинковых сплавов могут использоваться формы из графита, что позволяет обеспечить высокую скорость охлаждения. При этом не нужны краски и смазки. Компьютерное моделирование процессов литья в графитовые формы требует знания теплофизических свойств заливаемого сплава и графита. Помимо этого для получения адекватных результатов моделирования необходимо определить ряд граничных условий — таких, как коэффициенты теплопередачи и теплоотдачи. Наиболее важными являются коэффициент теплопередачи между отливкой и формой, коэффициент теплопередачи между элементами формы и коэффициент теплоотдачи формы в окружающую атмосферу. В данной работе определяли коэффициент теплопередачи h (iHTC — interface Heat Transfer Coefficient) между цилиндрической отливкой из алюминия (99,99 %) и формой, выполненной из блочного графита марки ГМЗ. Форму изготавливали путем фрезерования на станке с числовым программным управлением. Нахождение коэффициента теплопередачи производилось путем минимизации значения функции ошибок, отражающей разницу между экспериментальными и полученными в процессе математического моделирования значениями температуры в форме и в отливке в процессе заливки, затвердевания и охлаждения отливки. Построены зависимости величины коэффициента теплопередачи между алюминием и графитом от температуры поверхности отливки и от времени, прошедшего с начала заливки. Установлено, что при температурах поверхности металла, контактирующего с формой, 1000, 660, 619 и 190 °C значения h равны 1100, 4700, 700 и 100 Вт/(м²·К) соответственно, т.е. при понижении температуры расплава от 1000 °C (температура заливки) до 660 °C (температура кристаллизации алюминия) величина h растет от 1100 до 4700 Вт/(м²·К), а после образования слоя твердого металла на поверхности отливки и уменьшения ее температуры — снижается. Уменьшение коэффициента теплопередачи при температурах поверхности отливки менее 660 °C, по нашему мнению, связано с появлением зазора между поверхностями формы и отливки вследствие линейной усадки последней. Коэффициент теплопередачи между элементами формы (графит–графит) постоянен, составляя 1000 Вт/(м²·К). Коэффициент теплоотдачи графита в воздушную атмосферу равен 12 Вт/(м²·К) при температуре поверхности формы до 600 °C.

Ключевые слова: компьютерное моделирование литейных процессов, ProCast, коэффициент теплопередачи, графитовая форма, теплофизические свойства, процесс затвердевания.

Баженов В.Е. — канд. техн. наук, ст. препод. кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТИХОМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Колтыгин А.В. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: misistlp@mail.com.

Целовальник Ю.В. — студент той же кафедры. E-mail: TselovalnikYuri@gmail.com.

Санников А.В. — канд. техн. наук, нач. участка Инжинирингового центра «Литейные технологии и материалы» НИТУ «МИСиС» E-mail: sannikov.ltm@mail.ru.

Для цитирования: Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В., Санников А.В. Определение коэффициентов теплопередачи и теплоотдачи для моделирования процесса литья алюминия в графитовые формы // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 40–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-40-52.

Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Tselovalnik Yu.V., Sannikov A.V.

Determination of heat transfer coefficient between aluminum casting and graphite mold

Graphite molds can be used to produce titanium, nickel, copper, aluminum and zinc castings. Using of the graphite molds provides a high cooling rate. Moreover no die coatings and lubricants are required. To get appropriate results of the casting process simulation in graphite molds it is necessary to know thermophysical properties of materials and boundary conditions such as interface heat transfer coefficients, but they are still unknown. The most important properties are heat transfer coefficient between casting and mold, and between mold parts and between mold and environment. The heat transfer coefficient h (iHTC — interface Heat Transfer Coefficient) was determined between cylindrical aluminium (99,99 % Al) casting and mold made of low-ash graphite. The mold was produced by milling graphite blocks on the CNC machine. The heat transfer coefficient was determined by minimizing the error function, representing the difference between the experimental and obtained by simulation temperature in the mold during pouring, solidification and cooling of the casting. The dependences of the iHTC between aluminium and graphite

on the temperature of the casting surface and time elapsed from the start of pouring of the casting. Determined values of the heat transfer coefficient at metal temperatures 1000, 660, 619 and 190 °C are 1100, 4700, 700 and 100 W/(m²·K) respectively. Therefore, with decreasing of the melt temperature from 1000 °C (pouring temperature) to 660 °C (aluminium melting point), the heat transfer coefficient increases. After casting surface forming and lowering its temperature, the heat transfer coefficient decreases. Decrease of the iHTC at temperatures below 660 °C (lower the melting point) is associated primarily with the appearance of an air gap between the mold surface and casting surface as a result of linear shrinkage. The iHTC between the mold parts (graphite—graphite) is constant 1000 W/(m²·K). The heat transfer coefficient between graphite and the air environment is 12 W/(m²·K) at the mold surface temperature up to 600 °C.

Keywords: computer simulation of foundry processes, ProCast, interface heat transfer coefficient, iHTC, graphite mold, thermal properties, solidification.

Bazhenov V.E. — Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: V.E.Bazhenov@gmail.com.

Koltygin A.V. — Cand. Sci. (Tech.), assistant prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.com.

Tselovalnik Yu.V. — student, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: TselovalnikYuri@gmail.com.

Sannikov A.V. — Cand. Sci. (Tech.), section foreman, Engineering Centre «Foundry technologies and materials», NUST «MISIS». E-mail: sannikov.ltm@mail.ru.

Citation: *Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Tselovalnik Yu.V., Sannikov A.V. Opredelenie koeffitsientov teploperedachi i teplootdachi dlya modelirovaniya protsessa lit'ya alyuminiya v grafitovye formy. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2017. No. 1. P. 40–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-40-52.*

Введение

Формы из графита могут быть использованы для получения отливок из титановых, никелевых, медных, алюминиевых и цинковых сплавов [1–10]. Наиболее распространены формы из графита многоазового применения [11]. Графитовые формы могут быть изготовлены фрезерованием графитовых блоков [3, 4], уплотнением графитовой формовочной смеси с использованием моделей отливок [1, 2] или облицовкой выплавляемых моделей графитовой оболочкой [12–14]. Графит применяется также в качестве облицовочного слоя в постоянных формах [15].

Использование графитовых форм позволяет получать литые изделия с повышенными механическими свойствами (за счет большей скорости охлаждения) и высокой точностью геометрических размеров. При литье в формы из графита не требуются краски и смазки, так как графит сам является твердой смазкой [10].

Для проведения компьютерного моделирования процесса литья в графитовые формы необходимо знать теплофизические свойства сплава и графита. Помимо этого требуется определить ряд граничных условий — таких, как коэффициенты теплопередачи и теплоотдачи. Наиболее важным для получения адекватных результатов моделирования является коэффициент теплопередачи (h) между отливкой и формой. Его величина не постоянна и зависит от многих параметров — полноты контакта между металлом и формой (например,

при литье прокаткой [16] и литье под давлением [17, 18] уровень h выше); величины зазора между поверхностями отливки и формы, появляющегося при усадке отливки и тепловом расширении формы [19–21]; шероховатости поверхности формы и атмосферы в зазоре отливка—форма [22, 23]; толщины и состава используемых красок и покрытий [24, 25].

Поскольку графитовые формы могут состоять из нескольких частей, теплопередача между которыми должна учитываться, также необходимо определить коэффициент теплопередачи графит—графит. Охлаждение графитовой формы на воздухе характеризуется коэффициентом теплоотдачи графит—воздух, значение которого также неизвестно.

Наиболее простой метод определения коэффициента теплопередачи описан в работе [26]. Авторы сравнивали длительность затвердевания отливки из алюминиевого сплава в песчаной форме, полученную экспериментально, с временем затвердевания, рассчитанным при различных значениях коэффициента теплопередачи. Предполагалось, что при верном значении h должно наблюдаться совпадение расчетного и экспериментального результатов.

Часто очень важно определение значений коэффициента теплопередачи при температурах ниже температуры солидуса сплава. Использование постоянной величины h , как это иногда делается

в современной практике для расчетов, которые охватывают и область ниже температуры солидуса сплава, например при вычислении напряжений в отливке [27], некорректно. Обычно находят изменение значения коэффициента теплопередачи в зависимости от времени [16, 19, 28–32] или температуры [17, 28, 29].

Для определения коэффициентов теплопередачи и теплоотдачи по экспериментальным данным применяют инверсионный и другие методы расчета [16, 18, 28, 29]. Основным критерием, который позволяет оценить, насколько экспериментальные результаты отличаются от расчетных, является функция ошибок Err, отражающая разницу между экспериментальными (t_s) и расчетными (t_p) значениями температуры в форме и отливке в процессе заливки, затвердевания и охлаждения отливки. В общем виде эта функция описывается следующим уравнением [29]:

$$\text{Err} = \sum_{i=1}^n (t_p^i - t_s^i)^2, \quad (1)$$

где n — количество измерений.

Целью данной работы являлось определение коэффициентов теплопередачи отливка—форма и форма—форма, а также коэффициента теплоотдачи форма—воздух при получении цилиндрической отливки из алюминия в графитовой форме.

Материалы и методики исследования

Приготовление расплава, получение отливки и запись температур при ее затвердевании и охлаждении

Алюминий А99 (ГОСТ 11069-2001) плавил в высокочастотной индукционной печи в графито-шамотном тигле. Содержание примесей в алюминии определяли с использованием многоканального оптического эмиссионного спектрометра ARL-4460 (фирма «Thermo Fisher Scientific», США).

Изготавливали цилиндрическую отливку диаметром 50 мм и высотой 100 мм. Заливку расплава в форму выполняли при температуре 1000 °С. Форму получали из графита марки ГМЗ (ТУ 48-4802-86-97) путем фрезерования графитовых блоков. Общий вид собранной формы представлен на рис. 1. Она состояла из 4 частей (рис. 2). Схема расположения термопар в форме представлена на рис. 2. Термопары размещали на двух уровнях по высоте: нижний уровень — термопары T^1 , T^2 , T^3 , T^4 (между частями формы *I* и *II*); верхний уро-

вень — термопары T^6 , T^7 , T^8 , T^9 (между частями формы *II* и *III*). Расстояние между нижним и верхним уровнями по вертикали составляло 40 мм. От рабочей поверхности формы до термопар расстояние было: T^1 и T^6 — 2 мм; T^2 и T^7 — 5 мм; T^3 и T^8 — 10 мм; T^4 и T^9 — 20 мм. Термопара T^5 помещалась в керамическую трубку, и ее спай находился в полости формы на расстоянии 10 мм от рабочей поверхности формы. Термопара T^{10} располагалась на расстоянии 5 мм от боковой наружной поверхности формы и использовалась для определения коэффициента теплопередачи между элементами формы (графит—графит). Для этого расплав в форму заливали так, чтобы он не попадал на конусную поверхность части *IV* формы. В этом случае часть *IV* формы нагревается только через поверхность контакта графит—графит между частями *III* и *IV*, поскольку из-за конусности внутренней поверхности излучение с поверхности залитого металла не участвует в теплопередаче. Фиксация термопар осуществлялась с помощью графитовых элементов (см. рис. 1), крепящихся к форме шурупами-саморезами.

Запись температур выполняли с помощью 12-канального термоизмерителя ВТМ-4208SD («Lutron», Израиль). Использовали хромель-алюмелевые термопары. Запись показаний термопар

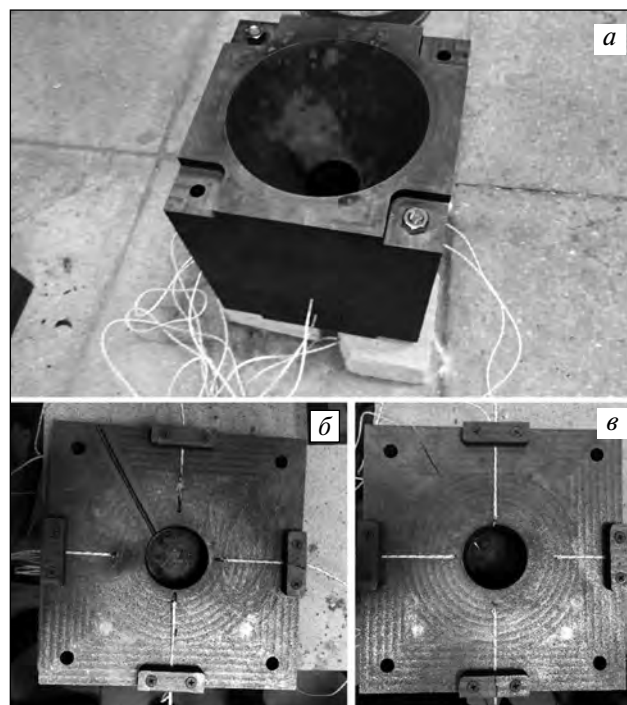


Рис. 1. Форма в сборе с установленными термопарами (а), вид на нижнюю (б) и верхнюю (в) плоскости разреза

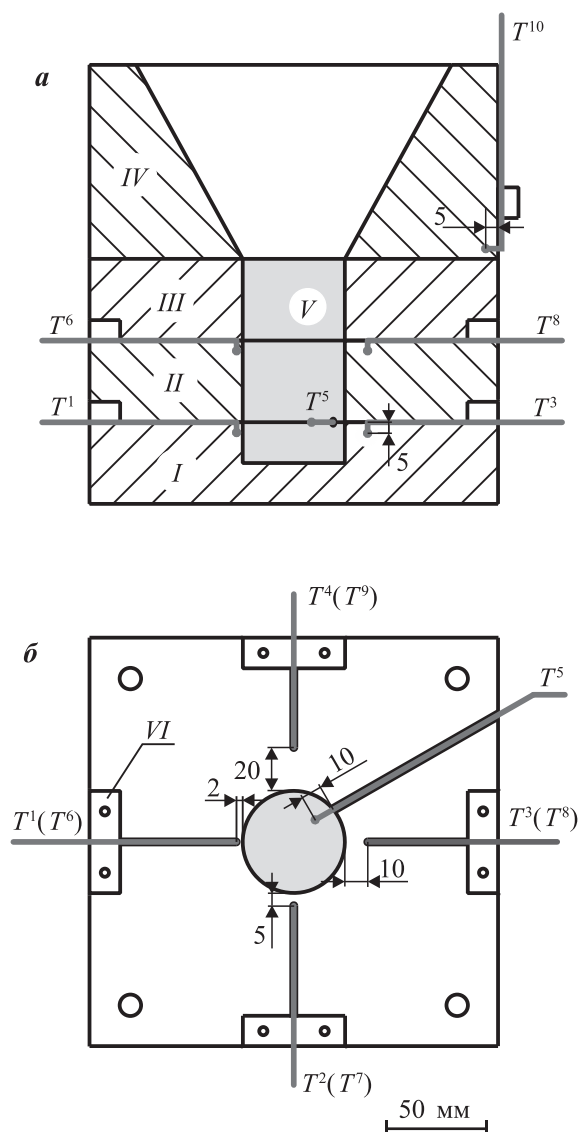


Рис. 2. Схема расположения термопар в форме
а – продольный разрез формы (*I–IV* – части формы, *V* – отливка);
б – вид сверху на плоскость разреза формы (*VI* – элемент крепления термопары)

происходила с интервалом в 1 с в течение 1600 с. Первый эксперимент показал, что полученные результаты недостоверны. По всей видимости, это связано с тем, что графит является материалом с высокой электропроводностью и термопары могут образовывать электрические цепи при одновременном измерении температуры в нескольких точках. Подобное явление не описано в других работах, так как при проведении исследований с электропроводными формами (металлическими или графитовыми) термопары имели электрическую изоляцию [15, 21]. Чтобы исключить влияние термопар друг на друга, были изменены условия эксперимента. Запись температуры проводили

поочередно для каждой термопары. Таким образом эксперимент был повторен 11 раз (для одной из термопар запись температуры была выполнена 2 раза, чтобы удостовериться в воспроизводимости данной экспериментальной методики).

Моделирование процесса заливки и затвердевания отливки

Моделирование заливки и затвердевания отливки проводили в программе «ProCast 2015» («ESI Group», Франция). Параметры моделирования были следующие:

Время заполнения формы, с..... 2

Температура заливки расплава, °C 1000

Начальная температура формы, °С..... 20

Продолжительность заполнения формы расплавом определяли путем хронометрирования — среднее время составило 2 с (это значение использовали при моделировании процесса заполнения и затвердевания отливки). Температурные зависимости теплопроводности, энтальпии, плотности и доли твердой фазы, а также температуры ликвидуса и солидуса сплава рассчитывали с помощью термодинамической базы, имеющейся в программе «ProCast». Теплофизические свойства графита брали из работы [33]. Расчетная сетка состояла из $\approx 2\,500\,000$ элементов.

Проведение расчетов и анализ результатов

Содержание примесей в исходном алюминии, по результатам химического анализа, представлено в таблице. По своему составу он не в полной мере соответствует марке А99 (ГОСТ 11069-2001), так как концентрации Si, Cu, Mg и Zn в нем немного выше. Обнаруженные несоответствия могут быть причиной недостаточно тщательной подготовки образцов, требуемой при анализе особо чистых материалов. Однако эти различия не носят прин-

Содержание примесей в алюминии, мас. %

Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ga	Ti
Химический анализ								
Ост.	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,008	—	0,0002
А99 по ГОСТ 11069-2001								
Ост.	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,003	0,003	0,002

ципального характера. Химический анализ был сделан до и после проведения 11 экспериментальных заливок. Переплавы не привели к какому-либо изменению состава алюминия.

Рассчитанные в программе «ProCast» теплопроводность, энтальпия и плотность алюминия А99 в зависимости от температуры представлены на рис. 3. Для того чтобы понять, насколько хорошо соотносятся расчетные данные с опубликованными ранее, на рис. 3 также приведены свойства алюминия, взятые из литературных источников.

Теплопроводность алюминия, рассчитанная для жидкого состояния в программе «ProCast» (рис. 3, а, кривая 1), достаточно близка к определенной в работе [34] (кр. 4). Результаты «ProCast» для твердого алюминия хорошо согласуются с приведенной в справочнике [35] теплопроводностью (кр. 2) при $t < 100$ °С. При более высоких температурах различия значительны. В целом разница между расчетными и литературными (из разных источников) значениями не превышает 20 %.

Значения энтальпии, приведенные в работах [36] (кр. 5) и [37] (кр. 3), значительно отличаются друг от друга (см. рис. 3, б), а результаты расчета, полученные в программе «ProCast» (кр. 1), лежат между ними. Был проведен расчет энтальпии в программе «Thermo-Calc 3.1» («Thermo-Calc Software», Швеция). Использовалась термодинамическая база данных TCAL4 той же фирмы. Значения энтальпии, полученные в программе «Thermo-Calc», не представлены на рис. 3, б, так как они полностью совпадают с рассчитанными в программе «ProCast».

Значения плотности, полученные в программе «ProCast» (рис. 3, в, кр. 1), практически совпадают с данными работ [35, 38] (кр. 2 и 6) для твердого алюминия. Для жидкого алюминия между расчетными результатами и литературными имеются незначительные расхождения. В целом можно сказать, что свойства алюминия, рассчитанные в программе «ProCast», неплохо согласуются с приведенными в литературе.

На рис. 4 представлены температурные зависимости теплопроводности, теплоемкости и плотности графита, взятые из базы данных программы «ProCast» и работ [33, 39]. Зависимости $\lambda(t)$ (рис. 4, а), взятые из литературы (кр. 2–4), отличаются от имеющейся в базе данных программы «ProCast» (кр. 1). Между собой значения теплопро-

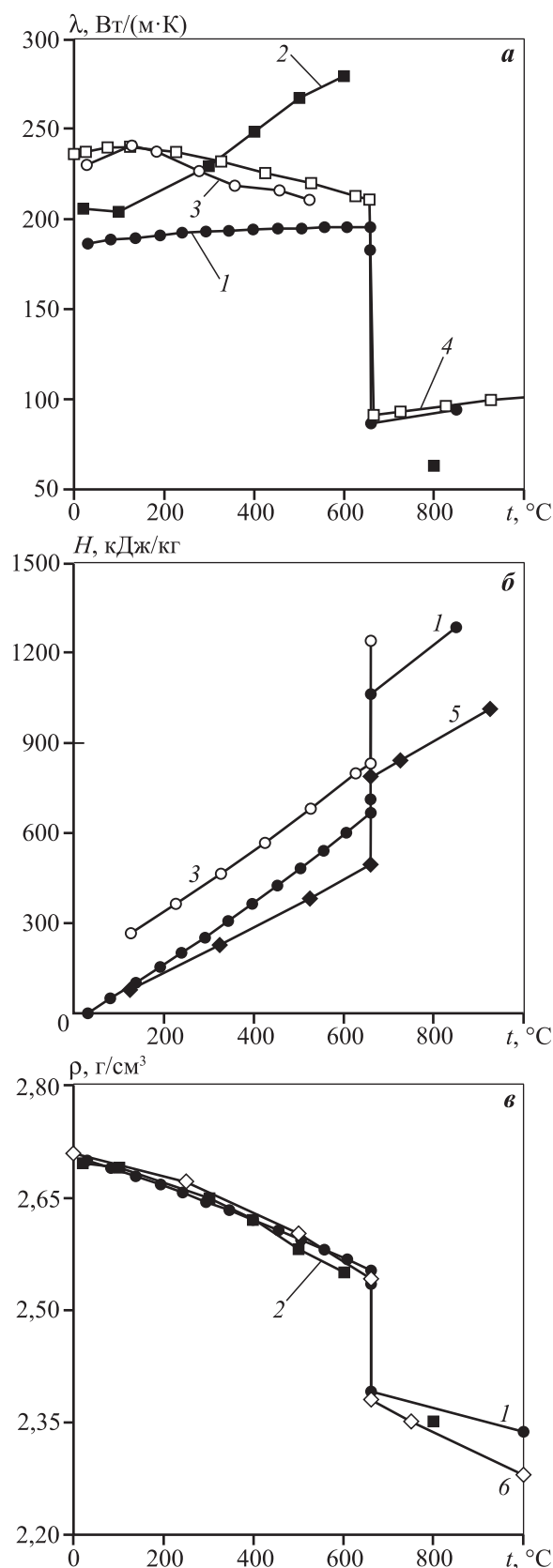


Рис. 3. Теплопроводность (а), энтальпия (б) и плотность (в) алюминия в зависимости от температуры
1 – ProCast; 2 – [35]; 3 – [37]; 4 – [34]; 5 – [36]; 6 – [38]

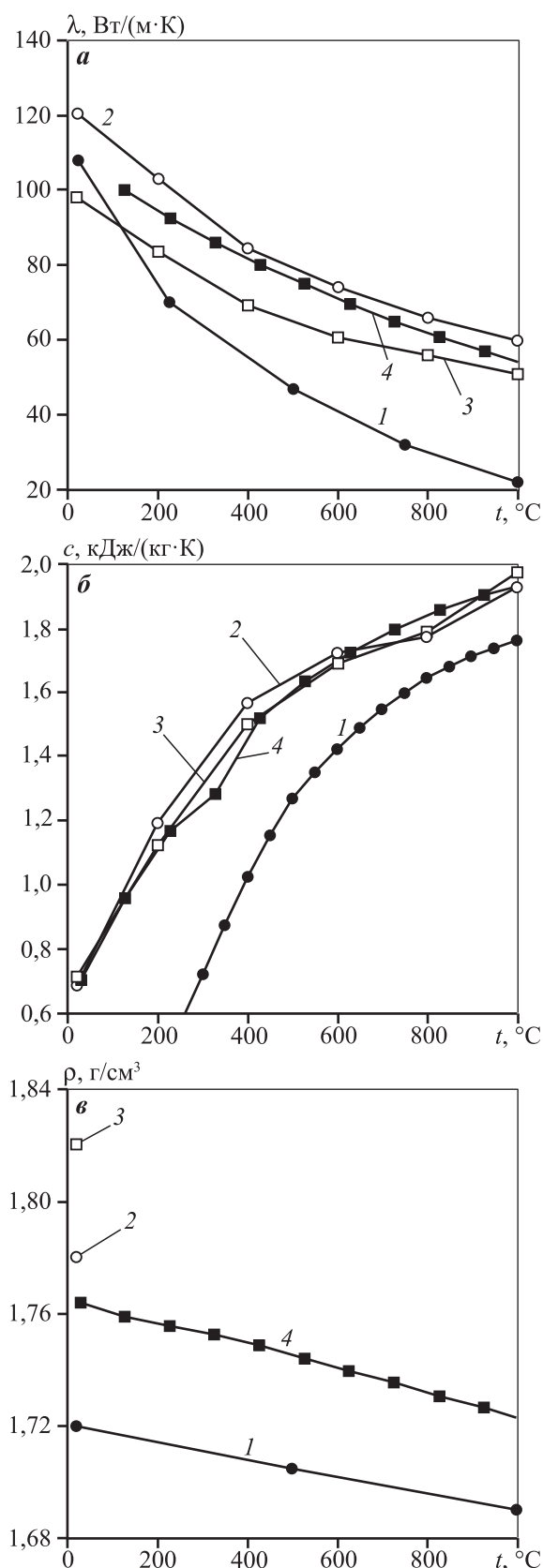


Рис. 4. Теплопроводность (а), теплоемкость (б) и плотность (в) графита в зависимости от температуры 1 – ProCast; 2 – МПГ-6 [33]; 3 – SGL [33]; 4 – POCO AXM-5Q1 [39]

водности графита из работ [33] и [39] различаются не более чем на 20 %. В этих работах были определены свойства графита различных марок и производителей, и эти отклонения объяснимы.

Температурные зависимости теплоемкости из различных литературных источников практически совпадают (см. рис. 4, б). Теплоемкость графита из базы данных программы «ProCast» значительно отличается от представленной в литературе. Также обращает на себя внимание тот факт, что при $t = 0$ °С в базе данных «ProCast» для графита $c = 0$ кДж/(кг·К), что невозможно. По всей видимости, при заполнении базы данных «ProCast» были перепутаны единицы измерения температуры, и график $c(t)$ изначально был построен с использованием градусов Кельвина.

Линии изменения плотности графита в зависимости от температуры представлены на рис. 4, в. Различия значений ρ из различных источников не превышают 6 %. Поскольку графит марки МПГ-6 [33] по своим характеристикам мало отличается от графита ГМЗ, из которого была изготовлена форма, именно его теплофизические свойства использовали при моделировании.

В программе «ProCast» коэффициент теплопередачи может быть задан в виде временной или температурной зависимости. Было проведено моделирование процесса заполнения и затвердевания отливки до 1-й секунды от начала заливки при значениях коэффициента теплопередачи h от 500 до 3000 Вт/(м²·К) с шагом 500 Вт/(м²·К). Для каждого значения h была вычислена функция ошибок:

$$t_{\text{Err}} = \sqrt{\left[\sum_{j=1}^{10} (t_3^j - t_p^j)^2 \right] / 10}, \quad (2)$$

где t_p^j и t_3^j — соответственно расчетная и экспериментально определенная температуры для термпары j (от 1 до 10).

По окончании моделирования были отобраны те значения h , при которых t_{Err} была минимальна, — это $h = 1000$ и 1500 Вт/(м²·К). Далее проводили моделирование процесса заполнения при значениях h , лежащих в этом интервале, с шагом 100 Вт/(м²·К): 1100, 1200, 1300, 1400 Вт/(м²·К), а также для одного значения слева и справа от крайних точек: $h = 900$ и 1600 Вт/(м²·К). Наименьшее значение функции ошибок t_{Err} при моделировании процесса заполнения и затвердевания отливки до 1-й секунды ($\tau = 1$ с) было получено при $h = 1100$ Вт/(м²·К).

Далее выполняли моделирование процесса заполнения и затвердевания отливки до $\tau = 2$ с от начала заполнения формы. При моделировании для $\tau = 1$ с задавали найденное ранее значение коэффициента теплопередачи $h = 1100$ Вт/(м²·К), а для $\tau = 2$ с — значения h от 500 до 3000 Вт/(м²·К) с шагом 500 Вт/(м²·К). То есть подбор значения коэффициента теплопередачи для $\tau = 2$ с осуществлялся так же, как и для $\tau = 1$ с. Значение функции ошибок $t_{\text{Егг}}$ вычисляли для $\tau = 1$ и 2 с и суммировали. При моделировании процесса заполнения и затвердевания отливки до $\tau = 2$ с было получено значение коэффициента теплопередачи $h = 2500$ Вт/(м²·К). Формула для вычисления функции ошибок на 2-й и последующих секундах имеет вид

$$t_{\text{Егг}} = \sqrt{\left[\sum_{j=1}^{10} \sum_{i=1}^n (t_{\text{э}}^{ij} - t_{\text{р}}^{ij})^2 \right] / (10n)}. \quad (3)$$

Здесь $t_{\text{р}}^{ij}$ и $t_{\text{э}}^{ij}$ — соответственно расчетная и экспериментально определенная температуры в момент времени i (от 1 до 300 с) для термопары j (от 1 до 10); n — время, до которого проведено моделирование.

График зависимости коэффициента теплопередачи от времени, прошедшего с начала заливки, представлен на рис. 5, а. Максимальные изменения величины h происходят в начальный период после заливки расплава, поэтому поиск коэффициентов теплопередачи производили для $\tau = 2 \div 9$ с при шаге 1 с. Далее шаг был увеличен, и значение h определяли для $\tau = 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240$ и 300 с. Промежуточные значения между полученными точками, для которых производился поиск величины коэффициента теплопередачи, задавались линейной зависимостью. Было обнаружено, что расчетное время полного затвердевания отливки составило 20 с. Это значительно меньше, чем время полного затвердевания, зафиксированное визуально по исчезновению последних капель жидкости в усадочной раковине. По результатам 4 экспериментальных заливок среднее время затвердевания составило 37 с. Чтобы добиться совпадения экспериментального времени затвердевания с полученным в процессе моделирования, изменили подход к определению оптимального значения коэффициента теплопередачи для каждого временного шага. Для первых 40 с моделирования подбирали величину h так, чтобы значение функции ошибок $t_{\text{Егг}}$ было как можно меньшим для термопары T^5 , находящейся в отливке. Время затвердевания отливки, полученное в моделировании с учетом это-

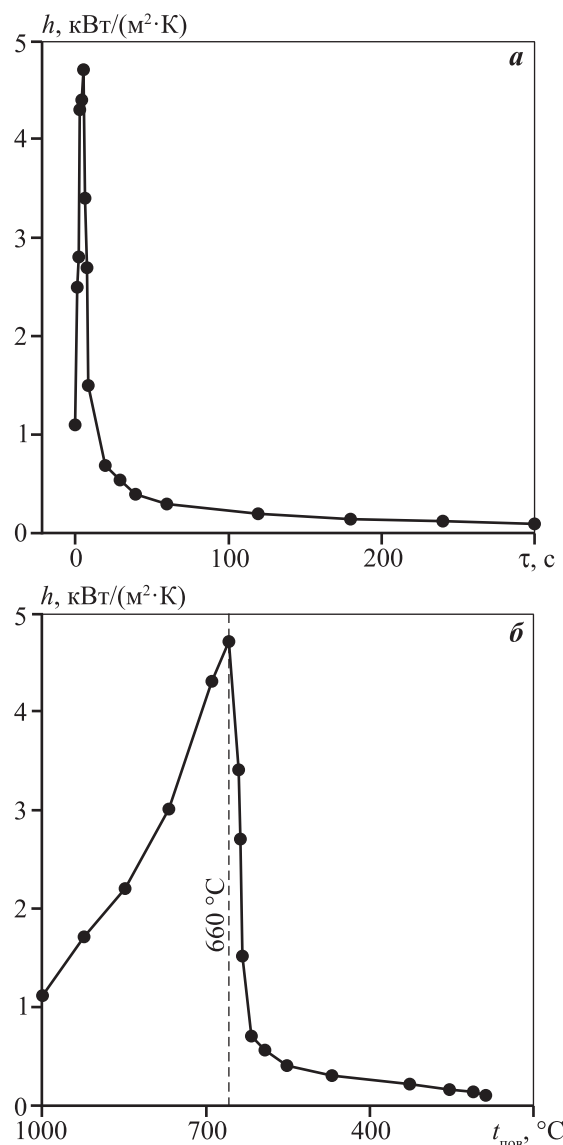


Рис. 5. Зависимости коэффициента теплопередачи от времени, прошедшего с момента заливки, (а) и от температуры поверхности отливки (б)

го условия, составило 30 с. При этом отклонение от экспериментального значения, полученного визуальным наблюдением, находилось в пределах ≈ 20 %. Средняя величина функции ошибок $t_{\text{Егг}}$, определенная по формуле (3) при моделировании процесса заполнения и затвердевания от 0 до 300 с, составила 13,4 °C.

Из рис. 5, а видно, что коэффициент теплопередачи достигает максимального значения через 5 с после начала заливки. В работе [15] определяли тепловой поток при получении отливок из алюминиевого сплава и олова в облицованные графитом формы. Авторы [15] наблюдали максимальную величину теплового потока по прошествии 5 с от

начала заливки. Они связывали максимум на линии изменения теплового потока в зависимости от времени с началом формирования тонкого слоя металла на поверхности формы, который хорошо прижимается к этой поверхности, так как еще не успевает образоваться зазор между поверхностью формы и отливкой. Похожий график зависимости коэффициента теплопередачи от времени имеется в работе [21] при исследовании процесса литья чугуна в графитовую форму.

Было проведено моделирование заполнения и затвердевания отливки при значении коэффициента теплопередачи, заданном в виде зависимости от времени, представленной на рис. 5, а, и определены температуры поверхности отливки напротив мест расположения термопар. Значения h в каждый момент времени были сопоставлены со средним значением температуры поверхности отливки. Таким образом была определена зависимость коэффициента теплопередачи от температуры (см. рис. 5, б). Установлено, что при температурах расплава от начала заливки (1000 °С) до температуры плавления алюминия коэффициент теплопередачи растет. Максимальная величина $h = 4700 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ достигается при температуре поверхности отливки $t_{\text{пов}} = 660 \text{ °С}$. Далее, из-за увеличения зазора между отливкой и формой, коэффициент теплопередачи снижается и при $t_{\text{пов}} = 618 \text{ °С}$ составляет $700 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$; при уменьшении температуры поверхности отливки до 190 °С величина h изменяется до $100 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$. Следует отметить, что значение функции ошибок, вычисленное при моделировании процесса заполнения и затвердевания отливки с помощью температурной зависимости коэффициента теплопередачи, составило 10,8 °С, что меньше, чем в случае использования его временной зависимости (13,4 °С). Это связано с тем, что температура поверхности отливки не одинакова в местах расположения термопар верхнего и нижнего уровней. Следовательно, и коэффициент теплопередачи для этих участков должен быть разным. В случае применения в расчетах зависимости $h(\tau)$ этого учесть нельзя.

После того как был найден коэффициент теплопередачи между отливкой и формой, подбирали коэффициент теплопередачи между элементами графитовой формы (графит—графит). Его задавали при моделировании в виде постоянной величины в интервале от 500 до $1500 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ с шагом $100 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$. Коэффициент теплопередачи графит—графит определяли, основываясь на по-

казаниях термопары T^{10} , расположенной в части формы IV. Эта часть формы напрямую не контактирует с расплавом, и ее нагрев происходит из-за передачи тепла от части формы III через границу раздела форма—форма (графит—графит). Значение коэффициента теплопередачи между элементами формы, для которого величина функции ошибок $t_{\text{Егг}}$ оказалась минимальна, составило $h = 1000 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$.

Так же, путем минимизации значения функции ошибок, был найден коэффициент теплоотдачи графит—атмосфера, который составил $12 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$. Это значение оказалось практически равным имеющемуся в базе данных программы «ProCast» коэффициенту теплоотдачи для охлаждающихся на воздухе поверхностей: $10 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$. Полученное значение коэффициента теплоотдачи корректно для невысоких температур поверхности формы, когда количество тепла, передаваемого излучением от поверхности в окружающую среду, незначительно.

На рис. 6 представлены результаты сопоставления экспериментальных ($T_3^1 - T_3^{10}$) и расчетных, полученных при моделировании процесса заполнения и затвердевания отливки ($T_p^1 - T_p^{10}$), графиков изменения температуры в зависимости от времени, прошедшего с начала заливки, для термопар $T^1 - T^{10}$. Там же нанесены линии, характеризующие разность между экспериментальными и расчетными температурами в каждый температурный момент: $\Delta T^i = |T_3^i - T_p^i|$. Видно, что в интервале $\tau = 3 \div 30$ с имеются значительные расхождения (до 60 °С) между кривыми $T_3^1 - T_3^4$, T_3^6 и $T_p^1 - T_p^4$, T_p^6 . Это связано с тем, что при подборе значений коэффициента теплопередачи пытались достичь максимального совпадения экспериментального и полученного путем моделирования распределений температуры в отливке (термопара T^5) и времени затвердевания отливки. Разница между экспериментальной и расчетной температурами в отливке (рис. 6, д, термопара T^5) не превышает 20 °С. По истечении $\tau = 30$ с расхождение между полученным путем моделирования и экспериментальным распределениями температур в форме не превышает 20 °С для всех термопар. Сопоставление расчетных и экспериментальных температур в форме и отливке при $\tau = 100 \div 300$ с не показано, так как при достижении 100 с разница между этими температурами остается практически постоянной и не превышает 20 °С. Для термопары T^{10} , расположенной в части формы IV (см. рис. 6, е), распре-

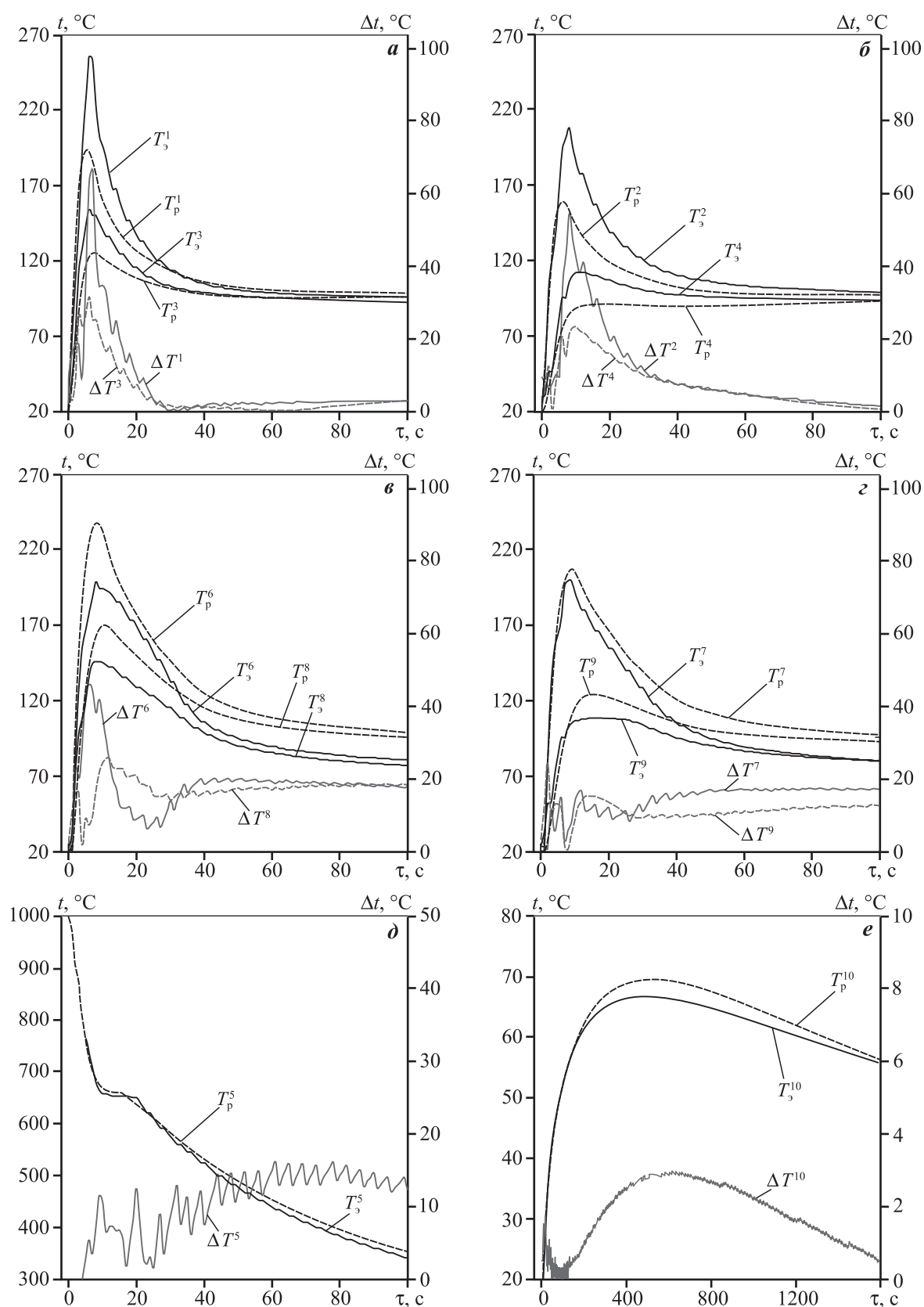


Рис. 6. Экспериментальные (T_3 , сплошные линии) и полученные в процессе моделирования (T_p , штриховые) кривые охлаждения для термопар: T^1 , T^3 (а); T^2 , T^4 (б); T^6 , T^8 (в); T^7 , T^9 (г); T^5 (д); T^{10} (е)

Показаны также кривые, характеризующие разность $\Delta T^i = |T_3^i - T_p^i|$

деления температуры, экспериментальные и полученные при моделировании процесса заполнения и затвердевания отливки, сравнивали до $\tau = 1600$ с. Как было указано ранее, эта термopapa позволяет определить коэффициент теплопередачи форма—форма (графит—графит), так как часть IV не контактировала с расплавом. Разница между расчетным и экспериментальным распределениями температуры на этой термopape не превышает 3 °C.

Представленные зависимости коэффициента теплопередачи от температуры поверхности отливки и от времени, прошедшего с начала заливки, получены с использованием чистого алюминия. В случае моделирования процесса заполнения и затвердевания отливки из другого материала необходимо сместить положение точки максимума коэффициента теплопередачи (см. рис. 5, б) к температуре ликвидуса сплава, что может дать удовлетворительные результаты.

Заключение

Путем минимизации значения функции ошибок $t_{\text{ЕГГ}}$, отражающей разницу между экспериментальными и полученными в процессе математического моделирования значениями температуры в форме и отливке в процессе заливки, затвердевания и охлаждения отливки, определены значения коэффициентов теплопередачи и теплоотдачи при литье алюминия марки А99 в форму из графита марки ГМЗ:

— найдены кривые, характеризующие изменение коэффициента теплопередачи между отливкой и формой в зависимости от температуры поверхности отливки и от времени, прошедшего от начала заливки. При температурах металла, контактирующего с формой, 1000, 660, 619 и 190 °C получено $h = 1100, 4700, 700$ и 100 Вт/(м²·К) соответственно. Величина коэффициента теплопередачи растет в интервале от температуры заливки (1000 °C) до температуры плавления алюминия, после чего снижается из-за образования зазора между металлом и формой. Максимальная величина коэффициента теплопередачи (4700 Вт/(м²·К)) достигается при температуре плавления алюминия;

— коэффициент теплопередачи между элементами формы (графит—графит) постоянен и равен 1000 Вт/(м²·К);

— коэффициент теплоотдачи от графита в воздушную атмосферу составляет 12 Вт/(м²·К) при температуре поверхности формы до 600 °C.

Работа проводилась в рамках постановления Правительства Российской Федерации № 218 от 09.04.2010 г., 3-я очередь (госконтракт № 02.G25.31.0009) и при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (конкурс 2016—2018 гг.).

Литература

1. O'Connor S. Titanium rammed graphite castings // Adv. Mater. Processes. 2008. Vol. 166. No. 3. P. 29—31.
2. O'Connor S. Titanium rammed graphite castings for military applications // AMMTIAC Quarterly. 2007. Vol. 2. No. 1. P. 3—7.
3. Фадеев А.В., Баженов В.Е., Белов В.Д., Петровский П.В., Павлович С.П., Аликин П.В. Особенности изготовления тонкостенных отливок газотурбинного двигателя из титановых сплавов методом безмодельной технологии // Литейщик России. 2014. No. 2. С. 23—26.
4. Фадеев А.В., Белов В.Д., Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Петровский П.В., Санников А.В., Никитина А.А., Павлович С.П., Аликин П.В. Особенности изготовления крупногабаритных тонкостенных отливок газотурбинного двигателя из титановых сплавов по безмодельной технологии // Литейщик России. 2014. No. 9. С. 14—19.
5. Jia L., Xu D., Li M., Guo J., Fu H. Casting defects of Ti—6Al—4V alloy in vertical centrifugal casting processes with graphite molds // Met. Mater. Int. 2012. Vol. 18. No. 1. P. 55—61.
6. Zanchuk V. Graphite molds cast zinc alloys // Adv. Mater. Processes. 2004. Vol. 162. No. 11. P. 66—67.
7. Zanchuk V. ZA-12 alloy casting with graphite molds: economical precision parts, reduced time-to-market // Die Cast. Eng. 2006. No. 1. P. 38—41.
8. Mysov G.V. Use of permanent graphite molds for obtaining a bronze casting // Chem. Petrol. Eng. 1975. Vol. 11. No. 11. P. 1038—1038.
9. Baumeister G., Buqezzi-Ahmeti D., Glaser J., Ritzhaupt-Kleissl H.-J. New approaches in microcasting: permanent mold casting and composite casting // Microsystem Technol. 2011. Vol. 17. No. 2. P. 289—300.
10. Chen W.-C., Teng F.-Y., Hung C.-C. Characterization of Ni—Cr alloys using different casting techniques and molds // Mater. Sci. Eng. C. 2014. Vol. 35. P. 231—238.
11. Nee A.Y.C. Handbook of manufacturing engineering and technology. London: Springer, 2015.
12. Pattnaik S., Karunakar D.B., Jha P.K. Developments in investment casting process: A review // J. Mater. Process. Technol. 2012. Vol. 212. No. 11. P. 2332—2348.

13. Kim M.-G., Kim S.K., Kim Y.-J. Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys // *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. No. 4. P. 745—750.
14. Kuang J.P., Harding R.A., Campbell J. Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys // *Mater. Sci. Technol.* 2000. Vol. 16. No. 9. P. 1007—1016.
15. Prabhu K.N., Suresha K.M. Effect of superheat, mold, and casting materials on the metal/mold interfacial heat transfer during solidification in graphite-lined permanent molds // *J. Mater. Eng. Perform.* 2004. Vol. 13. No. 5. P. 619—626.
16. Wang D., Zhou C., Xu G., Huaiyuan A. Heat transfer behavior of top side-pouring twin-roll casting // *J. Mater. Process. Technol.* 2014. Vol. 214. P. 1275—1284.
17. Griffiths W.D., Kawai K. The effect of increased pressure on interfacial heat transfer in the aluminium gravity die casting process // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. No. 9. P. 2330—2339.
18. Sun Z., Hu H., Niu X. Determination of heat transfer coefficients by extrapolation and numerical inverse methods in squeeze casting of magnesium alloy AM60 // *J. Mater. Process. Technol.* 2011. Vol. 211. P. 1432—1440.
19. Nishida Y., Droste W., Engler S. The air-gap formation process at the casting-mold interface and the heat transfer mechanism through the gap // *Metall. Mater. Trans. B.* 1986. Vol. 17B. P. 833—844.
20. Тихомиров М.Д. Моделирование тепловых и усадочных процессов при затвердевании отливок из высокопрочных алюминиевых сплавов и разработка системы компьютерного анализа литейной технологии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб.: СПбГПУ, 2004
21. Prabhu K.N., Griffiths W.D. Assessment of metal/mold interfacial heat transfer during solidification of cast iron // *Mater. Sci. Forum.* 2000. Vol. 329-330. P. 455—460.
22. Bouchard D., Leboeuf S., Nadeau J.P., Guthrie R.I.L., Isac M. Dynamic wetting and heat transfer at the initiation of aluminum solidification on copper substrates // *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44. No. 8. P. 1923—1933.
23. Prasad A., Bainbridge I.F. Experimental determination of heat transfer within the metal/mold gap in a DC casting mold. Part II. Effect of casting metal, mold material, and other casting parameters // *Metall. Mater. Trans. A.* 2013. Vol. 44. No. 7. P. 3099—3113.
24. Lu S.-L., Xiao F.-R., Zhang S.-J., Mao Y.-W., Liao B. Simulation study on the centrifugal casting wet-type cylinder liner based on ProCAST // *Appl. Therm. Eng.* 2014. Vol. 73. P. 512—521.
25. Prabhu K.N., Chowdary B., Venkataraman N. Casting/mold thermal contact heat transfer during solidification of Al—Cu—Si alloy (LM 21) plates in thick and thin molds // *J. Mater. Eng. Perform.* 2005. Vol. 14. No. 5. P. 604—609.
26. Sutaria M., Gada V.H., Sharma A., Ravi B. Computation of feed-paths for casting solidification using level-set-method // *J. Mater. Process. Technol.* 2012. Vol. 212. P. 1236—1249.
27. Baghani A., Davami P., Varahram N., Shabani M.O. Investigation on the effect of mold constraints and cooling rate on residual stress during the sand-casting process of 1086 steel by employing a thermomechanical model // *Metall. Mater. Trans. B.* 2014. Vol. 45. P. 1157—1169.
28. Chen L., Wang Y., Peng L., Fu P., Jiang H. Study on the interfacial heat transfer coefficient between AZ91D magnesium alloy and silica sand // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2014. Vol. 54. P. 196—203.
29. Palumbo G., Piglionico V., Piccininni A., Guglielmi P., Sorgente D., Tricarico L. Determination of interfacial heat transfer coefficients in a sand mould casting process using an optimised inverse analysis // *Appl. Therm. Eng.* 2015. Vol. 78. P. 682—694.
30. Bertelli F., Cheung N., Garcia A. Inward solidification of cylinders: Reversal in the growth rate and microstructure evolution // *Appl. Therm. Eng.* 2013. Vol. 61. P. 577—582.
31. Martorano M.A., Capocchi J.D.T. Heat transfer coefficient at the metal-mould interface in the unidirectional solidification of Cu—8%Sn alloys // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2000. Vol. 43. P. 2541—2552.
32. Griffiths W.D. A model of the interfacial heat-transfer coefficient during unidirectional solidification of an aluminum alloy // *Metall. Mater. Trans. B.* 2000. Vol. 31B. No. 2. P. 285—295.
33. Жмуриков Е.И., Савченко И.В., Станкус С.В., Тесchio Л. Измерения теплофизических свойств графитовых композитов для конвертора нейтронной мишени // *Вестн. НГУ. Сер. Физика.* 2011. Т. 6. No. 2. С. 77—84.
34. Powell R.W., Ho C.Y., Liley P.E. Thermal conductivity of selected materials NSRDS 8 (Report). Washington D.C.: US Government Printing Office, 1966.
35. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов: Справ. рук-во. М.: Физматгиз, 1959.
36. Huggins R.A. Energy storage: fundamentals, materials and applications. Heidelberg: Springer, 2015.
37. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Тепловые свойства металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1985.
38. Martienssen W., Warlimont H. Springer handbook of condensed matter and materials data. Heidelberg: Springer, 2006.

39. Taylor R.E., Groot H. Thermophysical properties of POCO graphite: AFOSR-TR-78-1375 (Report). Indiana: Purdue University Lafayette Properties Research Laboratory, 1978.

References

- O'Connor S. Titanium rammed graphite castings. *Adv. Mater. Processes*. 2008. Vol. 166. No. 3. P. 29–31.
- O'Connor S. Titanium rammed graphite castings for military applications. *AMMTIAC Quarterly*. 2007. Vol. 2. No. 1. P. 3–7.
- Fadeev A.V., Bazhenov V.E., Belov V.D., Petrovskiy P.V., Pavlinich S.P., Alikin P.V. Osobennosti izgotovleniya tonkostennykh otlivok gazoturbinnogo dvigatelya iz titanovykh splavov metodom bezmodel'noi tekhnologii [Model-free technology production specifics of thin-walled turbine engine titanium castings]. *Liteishchik Rossii*. 2014. No. 2. P. 23–26.
- Fadeev A.V., Belov V.D., Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Petrovskiy P.V., Sannikov A.V., Nikitina A.A., Pavlinich S.P., Alikin P.V. Osobennosti izgotovleniya krupnogabaritnykh tonkostennykh otlivok gazoturbinnogo dvigatelya iz titanovykh splavov po bezmodel'noi tekhnologii [Specifics of manufacturing of large-sized thin-walled turbine engine titanium castings by the model-free technology]. *Liteishchik Rossii*. 2014. No. 9. P. 14–19.
- Jia L., Xu D., Li M., Guo J., Fu H. Casting defects of Ti–6Al–4V alloy in vertical centrifugal casting processes with graphite molds. *Met. Mater. Int.* 2012. Vol. 18. No. 1. P. 55–61.
- Zanchuk V. Graphite molds cast zinc alloys. *Adv. Mater. Processes*. 2004. Vol. 162. No. 11. P. 66–67.
- Zanchuk V. ZA-12 alloy casting with graphite molds: Economical precision parts, reduced time-to-market. *Die Cast. Eng.* 2006. No. 1. P. 38–41.
- Mysov G.V. Use of permanent graphite molds for obtaining a bronze casting. *Chem. Petrol. Eng.* 1975. Vol. 11. No. 11. P. 1038–1038.
- Baumeister G., Buqezzi-Ahmeti D., Glaser J., Ritzhaupt-Kleissl H.-J. New approaches in microcasting: permanent mold casting and composite casting. *Microsystem Technol.* 2011. Vol. 17. No. 2. P. 289–300.
- Chen W.-C., Teng F.-Y., Hung C.-C. Characterization of Ni–Cr alloys using different casting techniques and molds. *Mater. Sci. Eng. C*. 2014. Vol. 35. P. 231–238.
- Nee A.Y.C. Handbook of manufacturing engineering and technology. London: Springer, 2015.
- Pattnaik S., Karunakar D.B., Jha P.K. Developments in investment casting process: A review. *J. Mater. Process. Technol.* 2012. Vol. 212. No. 11. P. 2332–2348.
- Kim M.-G., Kim S.K., Kim Y.-J. Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. No. 4. P. 745–750.
- Kuang J.P., Harding R.A., Campbell J. Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys. *Mater. Sci. Technol.* 2000. Vol. 16. No. 9. P. 1007–1016.
- Prabhu K.N., Suresha K.M. Effect of superheat, mold, and casting materials on the metal/mold interfacial heat transfer during solidification in graphite-lined permanent molds. *J. Mater. Eng. Perform.* 2004. Vol. 13. No. 5. P. 619–626.
- Wang D., Zhou C., Xu G., Huaiyuan A. Heat transfer behavior of top side-pouring twin-roll casting. *J. Mater. Process. Technol.* 2014. Vol. 214. P. 1275–1284.
- Griffiths W.D., Kawai K. The effect of increased pressure on interfacial heat transfer in the aluminium gravity die casting process. *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. No. 9. P. 2330–2339.
- Sun Z., Hu H., Niu X. Determination of heat transfer coefficients by extrapolation and numerical inverse methods in squeeze casting of magnesium alloy AM60. *J. Mater. Process. Technol.* 2011. Vol. 211. P. 1432–1440.
- Nishida Y., Droste W., Engler S. The air-gap formation process at the casting-mold interface and the heat transfer mechanism through the gap. *Metall. Trans. B*. 1986. Vol. 17B. P. 833–844.
- Tikhomirov M.D. Modelirovanie teplovykh i usadochnykh protsessov pri zatverdevanii otlivok iz vysokoprochnykh alyuminiyevykh splavov i razrabotka sistemy komp'yuternogo analiza liteinoi tekhnologii [Simulation of thermal and shrinkage processes during solidification and developing of computer analysis model of cast technology]: Abstract of the dissertation of the PhD. St. Petersburg: SPbSPU, 2004.
- Prabhu K.N., Griffiths W.D. Assessment of metal/mold interfacial heat transfer during solidification of cast iron. *Mater. Sci. Forum*. 2000. Vol. 329–330. P. 455–460.
- Bouchard D., Leboeuf S., Nadeau J.P., Guthrie R.I.L., Isac M. Dynamic wetting and heat transfer at the initiation of aluminum solidification on copper substrates. *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44. No. 8. P. 1923–1933.
- Prasad A., Bainbridge I.F. experimental determination of heat transfer within the metal/mold gap in a DC casting mold. Part II. Effect of casting metal, mold material, and other casting parameters. *Metall. Mater. Trans. A*. 2013. Vol. 44. No. 7. P. 3099–3113.
- Lu S.-L., Xiao F.-R., Zhang S.-J., Mao Y.-W., Liao B. Simulation study on the centrifugal casting wet-type cylinder

- liner based on ProCAST. *Appl. Therm. Eng.* 2014. Vol. 73. P. 512—521.
25. Prabhu K.N., Chowdary B., Venkataraman N. Casting/mold thermal contact heat transfer during solidification of Al—Cu—Si alloy (LM 21) plates in thick and thin molds. *J. Mater. Eng. Perform.* 2005. Vol. 14. No. 5. P. 604—609.
26. Sutaria M., Gada V.H., Sharma A., Ravi B. Computation of feed-paths for casting solidification using level-set-method. *J. Mater. Process. Technol.* 2012. Vol. 212. P. 1236—1249.
27. Baghani A., Davami P., Varahram N., Shabani M.O. Investigation on the effect of mold constraints and cooling rate on residual stress during the sand-casting process of 1086 steel by employing a thermomechanical model. *Metall. Mater. Trans. B.* 2014. Vol. 45. P. 1157—1169.
28. Chen L., Wang Y., Peng L., Fu P., Jiang H. Study on the interfacial heat transfer coefficient between AZ91D magnesium alloy and silica sand. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2014. Vol. 54. P. 196—203.
29. Palumbo G., Piglionico V., Piccininni A., Guglielmi P., Sorgente D., Tricarico L. Determination of interfacial heat transfer coefficients in a sand mould casting process using an optimised inverse analysis. *Appl. Therm. Eng.* 2015. Vol. 78. P. 682—694.
30. Bertelli F., Cheung N., Garcia A. Inward solidification of cylinders: Reversal in the growth rate and microstructure evolution. *Appl. Therm. Eng.* 2013. Vol. 61. P. 577—582.
31. Martorano M.A., Capocchi J.D.T. Heat transfer coefficient at the metal-mould interface in the unidirectional solidification of Cu—8%Sn alloys. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2000. Vol. 43. P. 2541—2552.
32. Griffiths W.D. A model of the interfacial heat-transfer coefficient during unidirectional solidification of an aluminum alloy. *Metall. Mater. Trans. B.* 2000. Vol. 31B. No. 2. P. 285—295.
33. Zhmurikov E.I., Savchenko I.V., Stankus S.V., Tecchio L. Izmereniya teplofizicheskikh svoystv grafitovykh kompozitov dlya konvertora neitronnoi misheni [Measurements of thermal properties of graphite composites for neutron target converter]. *Vestnik NGU. Seriya: Fizika.* 2011. Vol. 6. No. 2. P. 77—84.
34. Powell R.W., Ho C.Y., Liley P.E. Thermal conductivity of selected materials NSRDS 8 (Report). Washington D.C.: US Government Printing Office, 1966.
35. Chirkin V.S. Teplofizicheskie svoystva materialov [Thermal properties of materials]. Moscow: Fizmatgiz, 1959.
36. Huggins R.A. Energy storage: fundamentals, materials and applications. Heidelberg: Springer, 2015.
37. Larikov L.N., Yurchenko Yu.F. Teplovye svoystva metallov i splavov [The thermal properties of metals and alloys]. Kiev: Naukova dumka, 1985.
38. Martienssen W., Warlimont H. Springer handbook of condensed matter and materials data. Heidelberg: Springer, 2006.
39. Taylor R.E., Groot H. Thermophysical properties of POCO graphite: AFOSR-TR-78-1375 (Report). Indiana: Purdue University Lafayette Properties Research Laboratory, 1978.

ВОЗМОЖНОСТИ НОВОГО МЕТОДА ПОВЫШЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ МАГНИЯ ПРИ ХОЛОДНОЙ ОСАДКЕ

© 2017 г. **Б.И. Каменецкий, Ю.Н. Логинов, Н.А. Кругликов**

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 16.09.15 г., доработана 09.01.16 г., подписана в печать 15.01.16 г.

Предложен новый метод деформации литого магния в холодном состоянии. Он состоит в реализации способа осадки с боковым подпором. Заготовка помещается сначала в обойму из пластичного материала, а затем в контейнер. На заготовку воздействуют пуансоном, установленным в контейнер с зазором. Под усилием пресса металл обоймы вытекает в зазор и создает подпор. В результате возрастает уровень сжимающих напряжений, что повышает пластичность магния. Выполнены опыты по деформации магниевых литых образцов, которые показали, что относительное обжатие без разрушения можно увеличить с 12–18 до 60–70 %. Такое повышение пластичности позволяет получать деформированные заготовки из магния без применения операции нагрева. Предусмотрен прием облегченного извлечения заготовок из обойм после окончания деформации. Выявлено, что процесс возможно осуществлять при средних давлениях осадки 820–830 МПа, что приемлемо для современных инструментальных материалов.

Ключевые слова: литой магний, осадка, сжимающие напряжения, пресс, пластическая деформация.

Каменецкий Б.И. — канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории прочности Института физики металлов (ИФМ) УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: kamenetski@imp.uran.ru.

Логинов Ю.Н. — докт. техн. наук, профессор департамента металлургии УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: j.n.loginov@urfu.ru.

Кругликов Н.А. — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физических методов и приборов контроля качества УрФУ, ст. науч. сотр. лаборатории прочности ИФМ УрО РАН. E-mail: nick@imp.uran.ru.

Для цитирования: Каменецкий Б.И., Логинов Ю.Н., Кругликов Н.А. Возможности нового метода повышения пластичности магния при холодной осадке // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 53–60.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-53-60.

Kamenetskii B.I., Loginov Yu.N., Kruglikov N.A.

Resources of a new cold upsetting method for magnesium plastification

The study proposes a new method for the cold deformation of cast magnesium. It consists in upsetting using a under lateral pressure. The bar is first placed into a holder made of ductile material, and then into a container. The punch mounted in a container with a gap acts on the blank. Under the press force, the metal contained in the holder flows through the gap and creates a pressure. This increase the level of compressive stresses thus improving magnesium ductility. Deformation tests of cast magnesium specimens were made that showed that the nondestructive reduction of cross-sectional area could be increased from 12–18 to 60–70 %. Such an increase in ductility makes it possible to produce deformed magnesium bars without heating. The method for easier removal of bars from holders after deformation was provided. It was determined that the process could be carried out at moderate upsetting pressures of 820–830 MPa. This is acceptable for modern tool materials.

Keywords: cast magnesium, upsetting, compressive stresses, press, plastic deformation.

Kamenetskii B.I. — Cand. Sci. (Tech.), leading researcher, Laboratory of Strength, Institute of Metal Physics n.a. M.N. Mikheev of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IMP UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskoi str., 18). E-mail: kamenetski@imp.uran.ru.

Loginov Yu.N. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Metallurgical Department, Ural Federal University (UrFU) n.a. the first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: j.n.loginov@urfu.ru.

Kruglikov N.A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), associate prof. of the Department of physical methods of quality control, UrFU; senior researcher of the Laboratory of Strength, Institute of Metal Physics IMP UB RAS. E-mail: nick@imp.uran.ru.

Citation: Kamenetskii B.I., Loginov Yu.N., Kruglikov N.A. Vozmozhnosti novogo metoda povysheniya plastichnosti magniya pri kholodnoi osadke. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 53–60.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-53-60.

Актуальность проблемы и цель работы

Магний и его сплавы имеют низкую плотность, высокую удельную прочность, а детали из магниевых сплавов отлично поглощают вибрацию. Коэффициент вибрационной прочности у них в 100 раз выше, чем у аналогичных элементов из алюминия, и в 20 раз больше, чем у стальных изделий. Кроме того, алюминиевые и стальные сплавы уступают магниевым по показателям удельной жесткости. Все это делает выгодным применение магния не только в аэрокосмической отрасли, но и в автомобилестроении при изготовлении деталей, подвергающихся поперечным и продольным изгибающим нагрузкам.

Для получения листов, профилей и других полуфабрикатов из Mg-материалов используют процессы прокатки, экструзии и объемной штамповки, которые осуществляются при температурах 260—450 °С. В этом диапазоне температур магниевые сплавы имеют высокую пластичность благодаря активированию новых систем скольжения в ГПУ-решетке [1—5]. Однако горячая пластическая деформация магниевых сплавов характеризуется следующими недостатками: повышенные затраты энергии на нагрев заготовок, большая длительность технологического цикла, окисление поверхности полуфабрикатов. Последний фактор особенно важен при деформации магния, не имеющего той защитной пленки оксидов, которая образуется на поверхности алюминиевых заготовок.

При комнатной температуре пластические свойства магния и его сплавов имеют низкие значения [6], так как осуществляется только базисное скольжение в ГПУ-решетке, — в целом механизмы деформации этого металла отличаются от обычных из-за особенностей строения кристаллической решетки [7]. Известно [8], что деформация материала вызывает в нем значительно меньшие повреждения, если она выполняется в условиях наложения высоких сжимающих напряжений. Из этого принципа следует, что возможно проведение более интенсивной деформации металлов и сплавов без разрушения. Дополнительные сжимающие напряжения могут быть созданы жидкостью или пластичным твердым телом. Известны два типа устройств, которые применяются для деформации хрупких и малопластичных материалов при комнатной температуре: в первых для создания сжимающих напряжений, действующих на деформируемую заготовку, используется жидкость вы-

сокого давления, а во вторых тем же целям служат металлические оболочки (обоймы). В работах [9, 10] впервые показано, что при создании бокового подпора с помощью пластичной металлической оболочки (обоймы) можно значительно увеличить степень деформации литых образцов магния марки Мг 90 при холодной осадке.

Целью настоящей работы являлась разработка нового метода холодной осадки с повышенным уровнем сжимающих напряжений, что позволит повысить степень холодной деформации металла без разрушения.

Принцип разработанного метода деформации

Предлагается усовершенствованный метод осадки магния и его сплавов, схема которого показана на рис. 1. Основная цель усложнения схемы деформации — повышение уровня сжимающих напряжений, действующих на малопластичный материал, и достижение большей величины деформации без трещинообразования.

Установка была размещена на столе гидравлического пресса марки ДБ-2240 усилием 10 000 кН — верхнюю плиту 1 прикрепляли к ползуну пресса, а нижнюю 5 — к столу пресса (фрагменты ползуна и стола пресса показаны на рис. 1 тонкими линиями). Пуансон 2 был установлен по оси устройства и закреплен на верхней плите 1. Диаметр нижней части пуансона 2 больше максимального диаметра деформированной заготовки (d_1) на 5—10 мм. Контейнер 3 закреплен на нижней плите 5. Выталкиватель 4 и пуансон 2 имеют возможность перемещения в полости контейнера 3 по скользящим посадкам. Подъем и опускание выталкивателя 4 осуществляются от отдельного привода, имеющегося у пресса. Обойму 6 покрывали слоем смазки с обоих торцов и по боковой поверхности и укладывали в полость контейнера 3 на поверхность выталкивателя 4, затем в отверстие обоймы 6 плотно устанавливали магниевый образец, торцы которого также покрыты слоем смазки. В качестве смазки применяли олеиновую кислоту.

При холостом ходе пуансон 2 опускали до касания торцевой поверхности обоймы 6. Взаимное положение деталей устройства в этот момент показано на рис. 1, а. В дальнейшем пресс переключали на рабочий ход, при этом пуансон 2 осуществлял осадку образца и участка поверхности обоймы 6 с исходной высоты h_0 до конечной h_1 . Взаимное

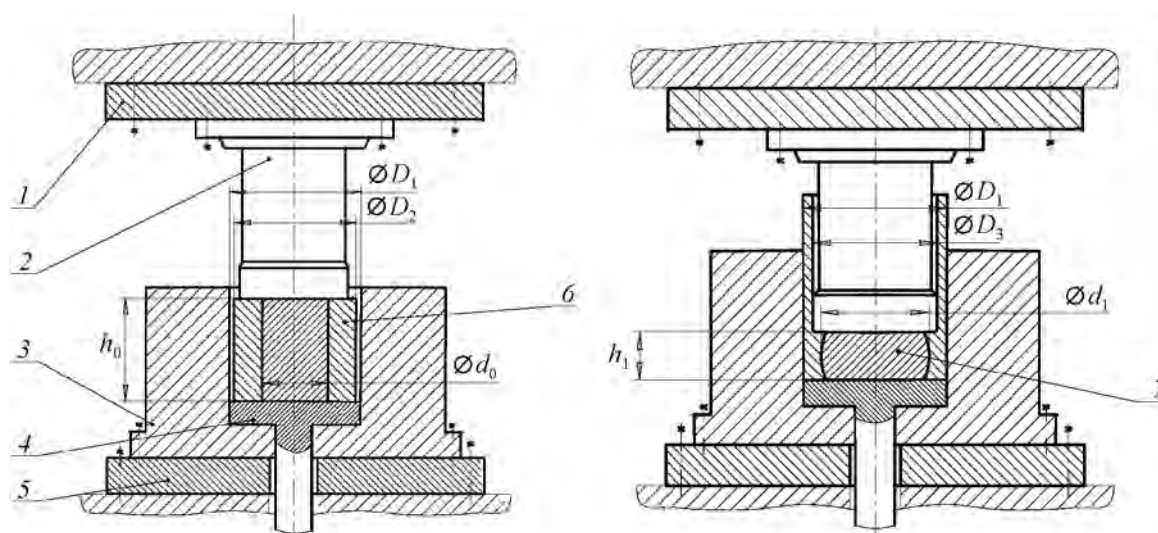


Рис. 1. Схема устройства для холодной деформации магния и его сплавов до осадки (а) и после (б)

1 – верхняя плита; 2 – пуансон; 3 – контейнер; 4 – выталкиватель; 5 – нижняя плита; 6 – обойма с образцом, размещенным в ее отверстии; 7 – деформированный образец, находящийся в деформированной обойме

D_1, D_2, D_3, d_0, d_1 – соответственно диаметры полости контейнера, обоймы, пуансона, начальный и конечный диаметры магниевой заготовки; h_0 и h_1 – исходная и конечная высоты Mg-заготовки

положение деталей устройства в момент окончания процесса деформации изображено на рис. 1, б. В результате образец 7 принимал форму бочки с максимальным диаметром d_1 и высотой h_1 , а обойма 6 – форму стакана с наружным диаметром D_1 , равным диаметру полости контейнера, и дном толщиной h_1 .

Для удаления сборки из рабочего пространства пуансон 2 поднимали в исходную позицию, включали механизм выталкивателя пресса на ход вверх, при этом выталкиватель 4 поднимал деформированную обойму с образцом 7 выше торца контейнера 3. В этом положении сборку снимали с выталкивателя 4 и удаляли из рабочего пространства пресса.

Для разборки деформируемой сборки выполняли надрезы на поверхности обоймы, после чего извлекали деформированный образец.

Схема создания дополнительных сжимающих напряжений

В предлагаемом методе дополнительные сжимающие напряжения на деформируемый материал 1 создаются за счет сил подпора, возникающих при пластическом течении материала обоймы 2 в узкую щель, образованную стенкой контейнера 3 и рабочим пояском пуансона 4 (рис. 2, а). В системе координат $r\varphi z$ торец сборной заготовки перемещается со скоростью инструмента v_{z0} . При этом диа-

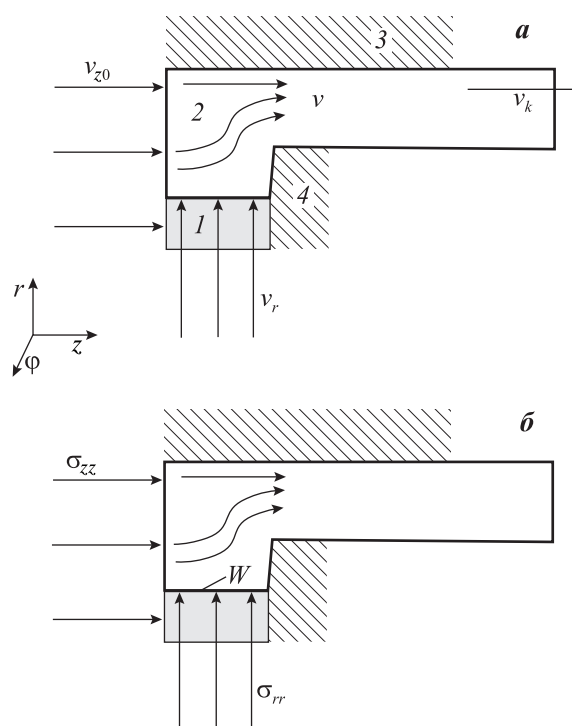


Рис. 2. Схемы кинематически возможных скоростей (а) и статически возможных напряжений (б) в системе координат $r\varphi z$ при выдавливании вспомогательного материала

1 – магниевый образец; 2 – материал обоймы; 3 – стенка контейнера; 4 – рабочий пояс пуансона; W – граница между магниевым образцом и обоймой; v – вектор скорости перемещений; v_{z0} – скорость инструмента; v_k – скорость истечения; v_r – радиальная компонента вектора скорости перемещений

метр магниевого образца увеличивается за счет уменьшения высоты, что следует из условия постоянства объема, поэтому компонента скорости v_r направлена к периферии. Совместное течение металла по осям z и r приводит к появлению векторного поля v и формированию скорости истечения металла на выходе v_k .

При такой кинематике процесса на выдавливаемый металл действуют напряжения σ_{zz} и σ_{rr} (рис. 2, б). Радиальные напряжения σ_{rr} являются дополнительными по отношению к схеме обычной осадки, их величина определяет уровень повышения пластичности металла. Показанная схема деформации материала обоймы в теории пластичности аналогична схеме прессовой прошивки. Согласно [11], напряжения прошивки возрастают при увеличении отношения d/D (d — диаметр прошивающего пуансона, D — диаметр контейнера), по крайней мере в области $d/D > 0,6 \div 0,7$. С позиции механики деформируемого тела это объясняется тем, что для выдавливания пластичной среды в более узкую щель требуется затратить больше энергии. Основным показателем процессов выдавливания является коэффициент вытяжки $\lambda = F_0/F_1$, где F_0 и F_1 — площади поперечного сечения заготовки до и после деформации. По мере осадки граница W между магниевым образцом 1 (рис. 2, б) и заготовкой из материала обоймы 2 перемещается в направлении, указанном стрелками, поэтому площадь поперечного сечения обоймы непрерывно уменьшается, что должно приводить к снижению коэффициента вытяжки λ и, соответственно, напряжений подпора. Одновременно с этим уменьшается отношение высоты очага деформации к его диаметру, что обуславливает повышение сжимающих напряжений.

Алгоритм проведения эксперимента

Образцы для экспериментов по холодной осадке изготавливали из чушки магния трапециевидной формы марки Mg90 (ГОСТ 804-93) по следующей схеме:

— вырезка дисковой фрезой параллелепипедов размерами $22 \times 22 \times (30 \div 35)$ мм;

— изготовление токарной обработкой цилиндров диаметрами $d_0 = 16 \div 20$ мм и высотой $H_0 = 20 \div 30$ мм (высота цилиндра параллельна основанию трапеции).

Контейнер 3 (см. рис. 1), пуансон 2 и выталкиватель 4 изготавливали из стали X12M (твёрдость

$HRC = 50 \div 55$) по ГОСТ 5950-87, верхнюю и нижнюю плиты — из стали 45ХНМФА ($HRC = 35 \div 40$) по ГОСТ 4543-71. Обойму получали из меднойковки, которая была подвергнута холодной осадке с относительным обжатием $\epsilon_1 = 45\%$ (степень деформации $\epsilon'_1 = \ln(1 - \epsilon_1/100)^{-1} = 0,60$) и затем проточена на диаметр $D_2 = 39,8$ мм. Высота обоймы составила $h_0 = 32$ мм, ее внутренний диаметр $d_0 = 16$ мм. Во всех опытах по холодной осадке магниевых образцов (первая серия из 5 шт.) применялся гидравлический пресс марки ДБ-2240 усилием 10 000 кН.

Перед осадкой обойму смазывали с обеих торцов и по боковой поверхности и укладывали в канал контейнера на поверхность выталкивателя. В отверстие обоймы плотно устанавливали магниевый образец, оба торца которого также покрывали смазкой. Осадку образца и кольцевого участка поверхности обоймы осуществляли пуансоном диаметром $D_3 = 34$ мм от исходной высоты 32 мм до конечной высоты 9,5 мм. Относительное обжатие Mg-образца составило 70 %, после деформации он имел следующие размеры: диаметры верхнего и нижнего торцов — 28 мм, диаметр средней части заготовки — 31 мм. Обойма после формоизменения обратным выдавливанием со степенью деформации 67 % приобрела форму стакана: наружный диаметр $D_1 = 40$ мм (равен диаметру полости контейнера), внутренний диаметр $D_3 = 34$ мм, высота донной части $h_1 = 9,5$ мм, общая высота — 75 мм. При деформации обоймы обратным холодным выдавливанием ее внутренний диаметр изменяется, а наружный диаметр равен диаметру канала контейнера, благодаря этому обеспечивается повышение величины сжимающих напряжений, действующих на торцы и боковую поверхность магниевой заготовки.

Относительное обжатие (%) материала обоймы при обратном холодном выдавливании определяется по формуле [11]

$$\epsilon_2 = 100(F_0 - F_1)/F_0 = 100(D_3^2 - d_0^2)/(D_1^2 - d_0^2). \quad (1)$$

В соответствии с решением краевой задачи прессовой прошивки [11] относительное удельное давление процесса рассчитывается следующим образом:

$$\frac{P}{\sigma_s} = \beta \left\{ 1,5 + \left(1 - \frac{D_3^2}{D_1^2} \right)^{-1} \ln \frac{D_1}{D_3} + 2 \left[3 \frac{D_3}{D_1} \left(1 - \frac{D_3^2}{D_1^2} \right) \right]^{-1/2} \right\}, \quad (2)$$

где $\beta = 1,1$ — коэффициент; σ_s — сопротивление деформации.

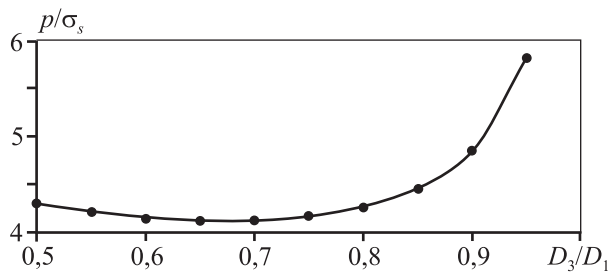


Рис. 3. Зависимость относительного среднего давления, возникающего в схеме прошивки, от соотношения диаметров пуансона и контейнера

Построенная на основе (2) графическая зависимость (рис. 3) показывает, что давления со стороны инструмента превышают сопротивление деформации σ_s в несколько раз, что позволяет создать большой подпор пластическому течению магниевого заготовки и повысить уровень гидростатического (среднего) давления. Особенно сильное регулирующее действие обоймы возникает, если $D_3/D_1 > 0,8 \div 0,9$. В опыте $D_3/D_1 = 34/40 = 0,85$, что дает в соответствии с формулой (2) значение $p/\sigma_s = 4,5$.

По формуле (1) получаем относительное обжатие $\varepsilon_2 = 67\%$, или степень деформации $\varepsilon'_2 = \ln(1 - \varepsilon_2/100)^{-1} = 1,11$. С учетом предварительной степени деформации медной заготовки $\varepsilon'_1 = 0,60$ суммарная степень деформации для материала обоймы равна $\varepsilon'_\Sigma = 1,71$. Применяя уравнение для кривой упрочнения меди

$$\sigma_{s\Sigma} = 80 + 277\varepsilon_\Sigma^{0,304},$$

получим значение сопротивления деформации меди на участке подпора $\sigma_{s\Sigma} = 218$ МПа.

Сопротивление деформации магния в большой степени зависит от направления испытаний [12], при этом сами данные довольно противоречивы. В работе [13] приведена кривая упрочнения магния, согласно которой максимальное значение σ_s при относительном обжатии 8 % равно 150 МПа. Испытания литых образцов магния, описанные в [14], привели к $\sigma_s = 120$ МПа. Однако во всех случаях образцы разрушались при достижении относительного обжатия 8–12 %, поэтому не удавалось получить сведений о сопротивлении деформации при повышенных степенях деформации. Во всяком случае, значения этого показателя у магния и меди соизмеримы, что позволяет в первом приближении в расчетах считать сборку пластически деформируемых сред однородным материалом. Тогда при средней величине сопротивления деформации этой сборки $(120 + 218)/2 = 169$ МПа

получим расчетное значение давления в процессе $169 \times 4,5 = 761$ МПа.

Отметим, что согласно формуле (1) для фиксированных размеров обоймы и магниевого образца при увеличении диаметра нижней части пуансона D_3 возрастает степень деформации обоймы и, в соответствии с (2), существенно увеличивается удельное давление на пуансоне. Следовательно, повышается уровень сжимающих напряжений, действующих на образец в процессе холодной осадки. При осадке образцов диаметром 16 мм и использовании диаметра нижней части пуансона 34 мм максимальное усилие пресса составляло 740 кН, а удельное давление на пуансоне, равное 820 МПа, превышало расчетное значение на 7 %. Данный факт можно объяснить тем, что в ходе осадки с подпором происходит уплотнение материала за счет частичной ликвидации пористости, — это отмечалось применительно к магнию в работе [14] и не учитывается кривыми упрочнения, полученными без влияния подпора.

В отличие от обычной схемы холодной прошивки магния [15] микротрещин и других дефектов на боковой поверхности и торцах образца не обнаружено. Некоторым недостатком данного метода является необходимость выполнения надрезов на поверхности обойм для извлечения образцов. Эта операция существенно увеличивает продолжительность цикла изготовления деформированных образцов, что обуславливает необходимость усовершенствования метода.

Усовершенствование метода

Вторую серию из 5 опытов по холодной осадке литых образцов из магния марки Мг 90 диаметром 16 мм и высотой 32 мм проводили с использованием разъемных обойм, состоящих из двух кольцевых частей. Перед размещением в контейнере боковые и торцевые поверхности кольцевых частей покрывали смазкой, после чего их плотно устанавливали в канал контейнера, образуя обойму с внутренним и наружным диаметрами соответственно 16 и 39,8 мм. Затем в отверстие такой обоймы плотно вставляли магниевый образец и осуществляли осадку при комнатной температуре. Эксперименты проводили при тех же режимах, что и в первой серии опытов. Использование разъемных обойм, в отличие от метода, описанного в работе [9], исключает операции надрезки их поверхности для извлечения деформированных образцов и сокра-

щает время технологического цикла изготовления последних.

Выполненный хронометраж процесса показал, что процесс осадки и удаления деформированного образца и обоймы из контейнера осуществляется за короткое время не более 1 мин, в то время как альтернативный процесс [9] требует затрат около 20 мин, в основном из-за трудоемкости надрезки и удаления обоймы.

Все деформированные образцы не имели микротрещин и других дефектов на боковой поверхности и торцах. Максимальное усилие прессы составило 750 кН, удельное давление на пуансоне — 830 МПа.

Таким образом, при предложенном методе деформации величина осевых и радиальных напряжений составляет соответственно $\sim 7\sigma_B$ и $\sim 6\sigma_B$ (σ_B — предел прочности литого магния), что предотвращает возникновение пор и микротрещин и обеспечивает пластическое течение магния и его сплавов при низких температурах. При фиксированных размерах образца и обоймы величину сжимающих напряжений, действующих на образец в процессе осадки и зависящих от прочности материала обоймы и степени ее деформации, можно регулировать изменением диаметра пуансона.

Изменение структуры металла

В процессе холодной осадки со степенью относительного обжатия 60–70 % происходит преобразование литой структуры магниевых образцов в более мелкозернистую бимодальную структуру.

В исходном состоянии литой магниевый образец имел столбчатую структуру с зернами вытянутой формы длиной до 30 мм и шириной до 5 мм (рис. 4, а). Материал в таком состоянии обладает сильной анизотропией свойств [13]. После осадки по описанной методике с относительным обжатием 60–70 % формируется новая бимодальная структура, представленная деформированной матрицей, содержащей большое количество дефектов и зерен со средним размером до 10 мкм, образовавшихся в результате рекристаллизации (рис. 4, б). Дополнительный отжиг при 350 °С в течение 3 ч приводит к получению равноосной структуры со средним размером зерна 0,2 мм (рис. 4, в). С увеличением длительности отжига этот показатель существенных изменений не претерпевает.

Предлагаемый метод холодной деформации магния может быть реализован применительно к

другим малопластичным материалам, поскольку предполагает повышение пластичности металла за счет независимых от свойств материала условий — создания более мягкой схемы напряженного состояния при повышении уровня сжимающих

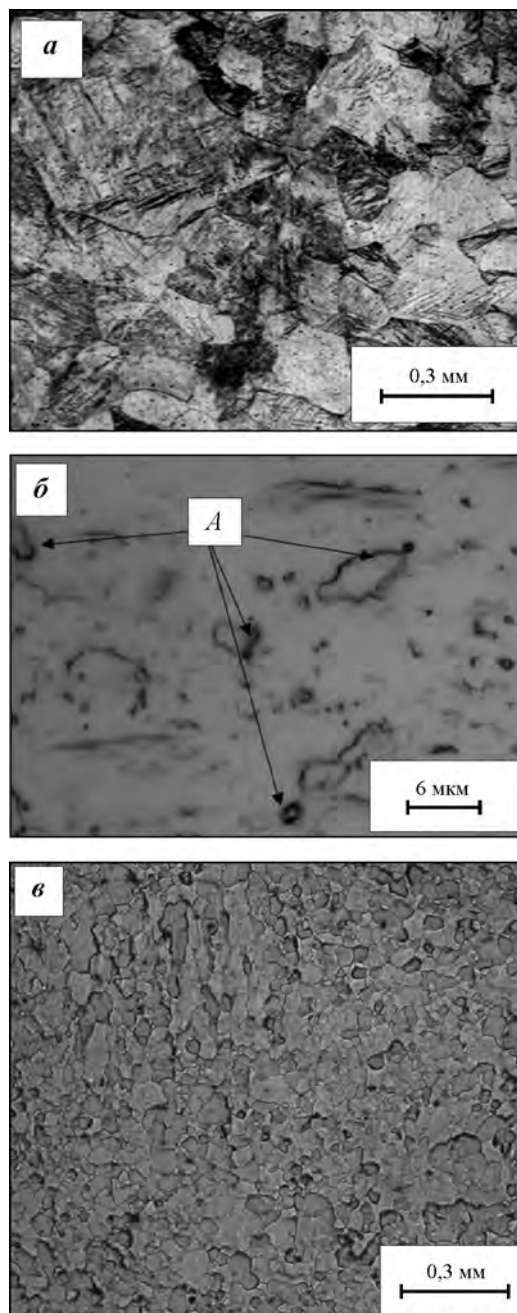


Рис. 4. Структура магния в исходном состоянии перпендикулярно оси вытягивания зерен (макроструктура) (а), после холодной осадки с относительным обжатием 70 % (А — зерна, возникшие в результате рекристаллизации) (б) и последующего отжига (350 °С, 3 ч) (в)

б — оптическая микроскопия с максимальным увеличением
в — оптическая микроскопия с использованием фильтров

напряжений. Однако при использовании данного метода придется учитывать иной уровень пластичности материала, а значит, должен быть подбор других параметров, создающих условия подпора: геометрии обоймы и прочностных свойств материала, из которого она изготовлена. Практическая новизна предложения подтверждена выдачей патента РФ [16] и заключается в возможности деформировать литые магниевые заготовки в холодном состоянии.

В случае деформации магния выявлены предельные значения холодной деформации, которую может выдержать металл без появления трещин. Следующая стадия его обработки предполагает проведение отжига для снятия остаточных напряжений и рекристаллизации для создания равноосной мелкозернистой структуры и повышения механических свойств, что позволит продолжить пластическую деформацию с целью получения конечного продукта.

Выводы

По сравнению с известными способами холодной осадки с боковым подпором предлагаемый метод имеет следующие преимущества:

1. Возможно осуществление холодной осадки литых образцов из магния со степенью деформации 60–70 % за одну операцию формоизменения благодаря повышению величины сжимающих напряжений, действующих на заготовку.

2. Процесс осадки и удаления деформированного образца и обоймы из контейнера осуществляется за короткое время — не более 1 мин, при этом операция извлечения деформированного образца из разъемной обоймы значительно облегчается.

3. Диски, полученные этим методом при изготовлении опытно-промышленных партий дисковых заготовок при комнатной температуре, могут использоваться в качестве заготовок для горячей штамповки и теплой глубокой вытяжки.

4. По сравнению с типовыми технологиями изготовления дисковых заготовок горячей деформацией данный метод позволяет устранить нагрев полуфабрикатов, окисление их поверхности, применение операций по удалению окисленного слоя и существенно сократить затраты на изготовление продукции.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация», № 01201463327), а также при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006).

Литература

1. *Powell B.R., Krajewski P.E., Luo A.A.* Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive structures // *Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 114–173.
2. *Barnett M.R.* Forming of magnesium and its alloys // *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 197–231.
3. *Nave M.D., Barnett M.R.* Microstructures and textures of pure magnesium deformed in plane-strain compression // *Scr. Mater.* 2004. Vol. 51. Iss. 9. P. 881–885.
4. *Логинов Ю.Н., Буркин С.П., Сапунжи В.В.* Изучение упрочнения и разупрочнения магния с учетом анизотропии свойств // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1999. No. 6. С. 42–46.
5. *Логинов Ю.Н., Пышминцев И.Ю., Попов А.А., Лунина Т.Г.* Свойства прессованного гранулированного магниевого сплава со сверхмелкозернистой структурой // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1998. No. 6. С. 41–44.
6. *Klimanek P., Potzsch A.* Microstructure evolution under compressive plastic deformation of magnesium at different temperatures and strain rates // *Mater. Sci. Eng. A*. 2002. Vol. 324. P. 145–150. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01297-7.
7. *Qiao X.G., Zhao Y.W., Gan W.M., Chen Y., Zheng M.Y., Wu K., Gao N., Starink M.J.* Hardening mechanism of commercially pure Mg processed by high pressure torsion at room temperature // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 619. P. 95–106.
8. *Volkov A.Yu., Kliukin I.V.* Improving the mechanical properties of pure magnesium through cold hydrostatic extrusion and low-temperature annealing // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 627. P. 56–60.
9. *Каменецкий Б.И., Логинов Ю.Н., Кругликов Н.А.* Влияние условий бокового подпора на пластичность магния при холодной осадке // *Технол. легких сплавов*. 2012. No. 1. С. 86–92.
10. *Каменецкий Б.И., Логинов Ю.Н., Волков А.Ю.* Методы и устройства для повышения пластичности хрупких материалов при холодной осадке с боковым подпором // *Загот. пр-ва в машиностроении*. 2013. No. 9. С. 15–22.
11. *Сторожев М.В., Попов Е.А.* Теория обработки металлов давлением. М.: Машиностроение, 1977.
12. *Narayanasamy R., Sathianarayanan S., Ponalagusamy R.* A study on barrelling in magnesium alloy solid cylinders during cold upset forming // *J. Mater. Process. Technol.* 2000. Vol. 101. Iss. 1–3. P. 64–69.
13. *Mathis K., Trojanova Z., Lukac P., Caceres C.H., Lend-*

- vai J. Modeling of hardening and softening processes in Mg alloys // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 378. P. 176—179.
14. Кругликов Н.А., Логинов Ю.Н., Каменецкий Б.И., Саврай Р.А., Долматов А.В., Клюкин И.В., Волков А.Ю. Микроструктура и механические свойства литого магния // *Литейщик России*. 2013. No. 8. С. 17—22.
 15. Matsumoto R., Kubo T., Osakada K. Fracture of magnesium alloy in cold forging // *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 2007. Vol. 56. Iss. 1. P. 293—296.
 16. Каменецкий Б.И., Соколов А.Л., Волков А.Ю., Кругликов Н.А. Способ осадки цилиндрических заготовок из хрупких и малопластичных материалов: Пат. 2501624 (РФ). 2013.
- ## References
1. Powell B.R., Krajewski P.E., Luo A.A. Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive structures. In: *Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 114—173.
 2. Barnett M.R. Forming of magnesium and its alloys. In: *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 197—231.
 3. Nave M.D., Barnett M.R. Microstructures and textures of pure magnesium deformed in plane-strain compression. *Scr. Mater.* 2004. Vol. 51. Iss. 9. P. 881—885.
 4. Loginov Yu.N., Burkin S.P., Sapunzhi V.V. Izuchenie uprochneniya i razuprochneniya magniya s uchetom anizotropii svoystv [The study of hardening and softening of magnesium with anisotropic properties]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1999. No. 6. P. 42—46.
 5. Loginov Yu.N., Pyshmintsev I.Yu., Popov A.A., Lunina T.G. Svoystva pressovannogo granulirovannogo magnievogo splava so sverkhmelkozernистой strukturoi [The properties of compacted granular magnesium alloy with ultrafine structure]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1998. No. 6. P. 41—44.
 6. Klimanek P., Potzsch A. Microstructure evolution under compressive plastic deformation of magnesium at different temperatures and strain rates. *Materials Sci. Eng. A*. 2002. Vol. 324. P. 145—150.
 7. Qiao X.G., Zhao Y.W., Gan W.M., Chen Y., Zheng M.Y., Wu K., Gao N., Starink M.J. Hardening mechanism of commercially pure Mg processed by high pressure torsion at room temperature. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 619. P. 95—106.
 8. Volkov A.Yu., Kliukin I.V. Improving the mechanical properties of pure magnesium through cold hydrostatic extrusion and low-temperature annealing. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 627. P. 56—60.
 9. Kamenetskii B.I., Loginov Yu.N., Kruglikov N.A. Vliyanie uslovii bokovogo podpora na plastichnost' magniya pri kholodnoi osadke [Influence of lateral stress conditions on the plasticity of magnesium in the cold upsetting]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2012. No. 1. P. 86—92.
 10. Kamenetskii B.I., Loginov Yu.N., Volkov A.Yu. Metody i ustroystva dlya povysheniya plastichnosti khrupkikh materialov pri kholodnoi osadke s bokovym podporom [Methods and apparatus for improving the ductility of brittle materials by cold upsetting with lateral stress]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2013. No. 9. P. 15—22.
 11. Storozhev M.V., Popov E.A. Teoriya obrabotki metallov davleniem [Theory of metal forming]. Moscow: Mashinostroenie, 1977.
 12. Narayanasamy R., Sathiyarayanan S., Ponalagusamy R. A study on barrelling in magnesium alloy solid cylinders during cold upset forming. *J. Mater. Process. Technol.* 2000. Vol. 101. Iss. 1—3. P. 64—69.
 13. Mathis K., Trojanova Z., Lukac P., Caceres C.H., Lendvai J. Modeling of hardening and softening processes in Mg alloys. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 378. P. 176—179.
 14. Kruglikov N.A., Loginov Yu.N., Kamenetskii B.I., Savrai R.A., Dolmatov A.V., Klyukin I.V., Volkov A.Yu. Mikrostruktura i mekhanicheskie svoystva litogo magniya [The microstructure and mechanical properties of cast magnesium]. *Liteishchik Rossii*. 2013. No. 8. P. 17—22.
 15. Matsumoto R., Kubo T., Osakada K. Fracture of magnesium alloy in cold forging. *CIRP Ann. Manuf. Technol.* 2007. Vol. 56. Iss. 1. P. 293—296.
 16. Kamenetskii B.I., Sokolov A.L., Volkov A.Ju., Kruglikov N.A. Sposob osadki tsilindricheskikh zagotovok iz khrupkikh i maloplastichnykh materialov [Method of upsetting fragile and low-plasticity cylindrical blanks]: Pat. 2501624 (RF). 2013.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ СПЛАВА АД1М В ПРОЦЕССЕ ВЫТЯЖКИ НА ГЕОМЕТРИЮ ПОЛЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ

© 2017 г. **С.В. Воронин, В.Д. Юшин**

Самарский национальный исследовательский университет
им. акад. С.П. Королева (Самарский университет)

Статья поступила в редакцию 10.12.15 г., доработана 21.03.16 г., подписана в печать 28.03.16 г.

Исследовано влияние анизотропии материала на характер деформации и геометрические размеры готового капсюля из алюминиевого сплава АД1М в процессе вытяжки. С целью выявления причин анизотропии рассматриваемого материала проведены металлографические, рентгеноструктурные, натурные производственные и компьютерные исследования, а также определены механические свойства материала. Выполнен конечно-элементный анализ процесса вытяжки, где в качестве обрабатываемого материала рассмотрены изотропная и макроанизотропная модели, а также модель, учитывающая микроструктуру алюминиевого сплава АД1М. Установлено, что только макроанизотропная модель и, в большей степени, конечно-элементная модель, учитывающая микроструктуру материала, в отличие от изотропной, позволяют исследовать процесс фестонообразования. Показано, что учет анизотропии листового материала при изготовлении полых цилиндрических деталей методами холодной листовой штамповки дает возможность более точно и реально выявить характер течения металла и, соответственно, определить конечную геометрию получаемых деталей, а следовательно, создать устойчивый технологический процесс и повысить эксплуатационные характеристики изделий.

Ключевые слова: микроструктура, конечно-элементный анализ, анизотропия, текстура, вытяжка.

Воронин С.В. — канд. техн. наук., доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). Тел.: (846) 267-46-41. E-mail: s.v.voronin@list.ru.

Юшин В.Д. — докт. техн. наук, профессор этой кафедры. Тел.: (846) 267-46-41.

Для цитирования: Воронин С.В., Юшин В.Д. Исследование влияния анизотропии свойств сплава АД1М в процессе вытяжки на геометрию полых цилиндрических деталей // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 61–68.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-61-68.

Voronin S.V., Ushin V.D.

Research on the effect of AD1M alloy anisotropy on the geometry of hollow cylindrical parts in drawing

The paper covers the effect of material anisotropy on the nature of deformation and geometrical dimensions of the finished capsule made of AD1M aluminum alloy in the drawing process. Metallographic, X-ray diffraction, full-scale production, and computer studies were conducted and the mechanical properties of the material were determined in order to identify the factors of the material anisotropy. Finite element analysis of the drawing process was conducted, where isotropic and macroanisotropic models, together with a model which factored in the microstructure of AD1M aluminum alloy, were considered as the treated material. It was found that only the macroanisotropic model and, to a greater extent, the finite element model which factored in the material microstructure in contrast to the isotropic model, allowed studying the earing process. It was shown that factoring in the sheet material anisotropy in the manufacture of hollow cylindrical parts by die stamping made it possible to determine the nature of metal flow more accurately and realistically and thus determine the final geometry of produced parts and consequently to create a stable process and improve product performance.

Keywords: microstructure, finite element analysis, anisotropy, texture, drawing.

Voronin S.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate professor of the Department of metal technologies and aviation material science, Samara National Research University n.a. acad. S.P. Korolev (Samara University) (443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: s.v.voronin@list.ru.

Ushin V.D. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of metal technologies and aviation material science, Samara National Research University n.a. acad. S.P. Korolev (Samara University).

Citation: Voronin S.V., Ushin V.D. Issledovanie vliyaniya anizotropii svoystv splava AD1M v protsesse vytyazhki na geometriyu polyx tsilindricheskikh detalei. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 61–68.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-61-68.

Введение

К полым цилиндрическим деталям, получаемым холодной штамповкой — вытяжкой, можно отнести капсюли, которые применяются в конструкции пиропатронов, используемых в аэрокосмической промышленности. К капсюлям пиропатронов предъявляют высокие требования по точности геометрических размеров — их диаметра и высоты, а также отсутствию фестонов и вогнутого дна. Поэтому цель данного исследования — определение влияния анизотропии материала на характер деформации в процессе вытяжки и геометрические размеры готового капсюля.

Методика исследований

Для изготовления капсюлей пиропатронов используется сплав АД1М. С целью выявления причин анизотропии рассматриваемого материала были проведены металлографические, рентгеноструктурные, натурные производственные и компьютерные исследования, а также определены механические свойства материала.

Металлографические исследования выполняли с помощью металлографического микроскопа «Аксиовер 40 МАТ» и программы «ImageExpert Pro 3.0», предназначенной для подготовки, получения и анализа растровых изображений. Микроструктуру сплава АД1М снимали с поверхности и толщины катанного листа 0,3 мм в поляризованном свете. Образец предварительно полировали на фетровом круге, а затем помещали в фторобористый раствор для электрополирования. Катодом служила тонкая нержавеющая сталь, анодом — полируемый образец сплава АД1М. Силу тока устанавливали 0,5 А.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) — сравнивались дифрактограммы, снятые с эталонного образца поликристаллического алюминия, с исследуемого образца из сплава АД1М и с отожженного ($t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15\text{ мин}$) образца сплава АД1М. Образцы предварительно шлифовали на фетровом круге, а затем подвергали электрополированию. Их съемку проводили на дифрактометре «ДРОН-2» в CuK_{α} -излучении при напряжении в трубке 20 кВ и ее анодном токе 10 мА. Также были получены рентгенограммы исследуемого сплава АД1М методом прямой съемки на рентгеновском аппарате УРС-55а в CuK_{α} -излучении при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 12 мА, $\lambda_{\alpha} =$

$= 1,54\text{ \AA}$. Расстояние от образца до кассеты составляло 76 мм.

Определение механических свойств сплава АД1М осуществляли растяжением плоских образцов размерами $50 \times 12,2 \times 0,3\text{ мм}$, вырезанных под углами 0° и 90° относительно направления прокатки, на разрывной электромеханической машине № Р5/100 кг со скоростью 6 мм/мин согласно [1]. Получены кривые растяжения и следующие средние характеристики сплава вдоль направления прокатки: предел текучести $\sigma_{0,2} = 31\text{ МПа}$, предел прочности $\sigma_b = 72\text{ МПа}$, относительное удлинение $\delta = 27,9\%$.

Конечно-элементное моделирование (КЭМ) проводили с использованием персональных вычислительных машин с 4-ядерным процессором частотой 2 ГГц и оперативной памятью 4 Гбайт. В качестве решателя применяли программу «MSC. Marc», основанную на методе конечных элементов. Построение геометрии инструмента и заготовки, задание граничных условий, условий контакта, количества шагов анализа и разбиения модели заготовки на конечные элементы (КЭ) осуществляли с помощью программы — пре-, пост- процессора «MSC.Mentat».

Выявление текстурованности и анизотропии свойств материала

Для первичного анализа получаемой геометрии изделия были проведены реальные производственные эксперименты по вытяжке капсюля в два перехода. Как видно из рис. 1, на краях деталей образовывались фестоны, которые свидетельствуют о возможной текстурованности материала заготовки и могут оказывать влияние на отклонение геометрических размеров готового изделия по высоте [2, 3].

РСА-результаты исходного материала заготовки показали, что сплав АД1М, несмотря на заявленное состояние поставки, текстурован. При сравнении интенсивностей интерференционных линий на рентгенограммах образцов эталонного поликристаллического алюминия и сплава АД1М, в том числе отожженного при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин, установлено следующее: интерференционные линии для плоскости (200) неотожженного образца АД1М имеют максимальную интенсивность, что свидетельствует о наличии текстуры прокатки (рис. 2) [4].

Дополнительно наличие текстуры в исходном материале заготовки подтвердили результаты РСА в условиях прямой съемки (рис. 3).

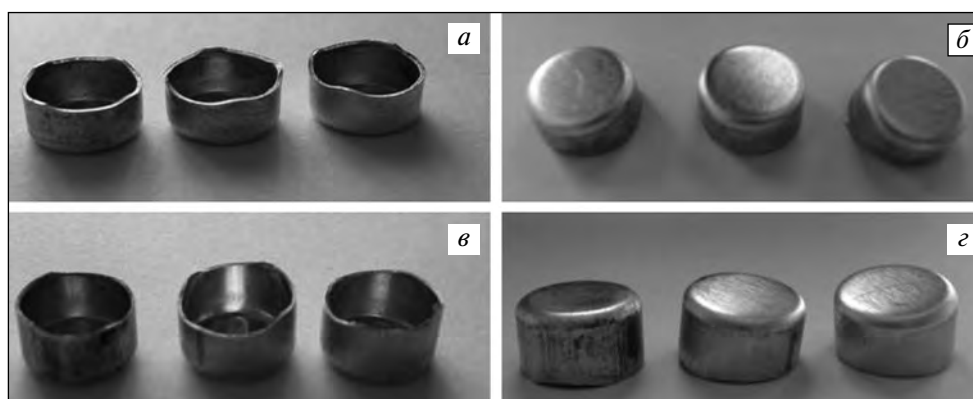


Рис. 1. Общий вид капсул из сплава АД1М

a, б — после первого перехода вытяжки (вид сверху и снизу соответственно)

в, г — после второго перехода вытяжки (вид сверху и снизу соответственно)

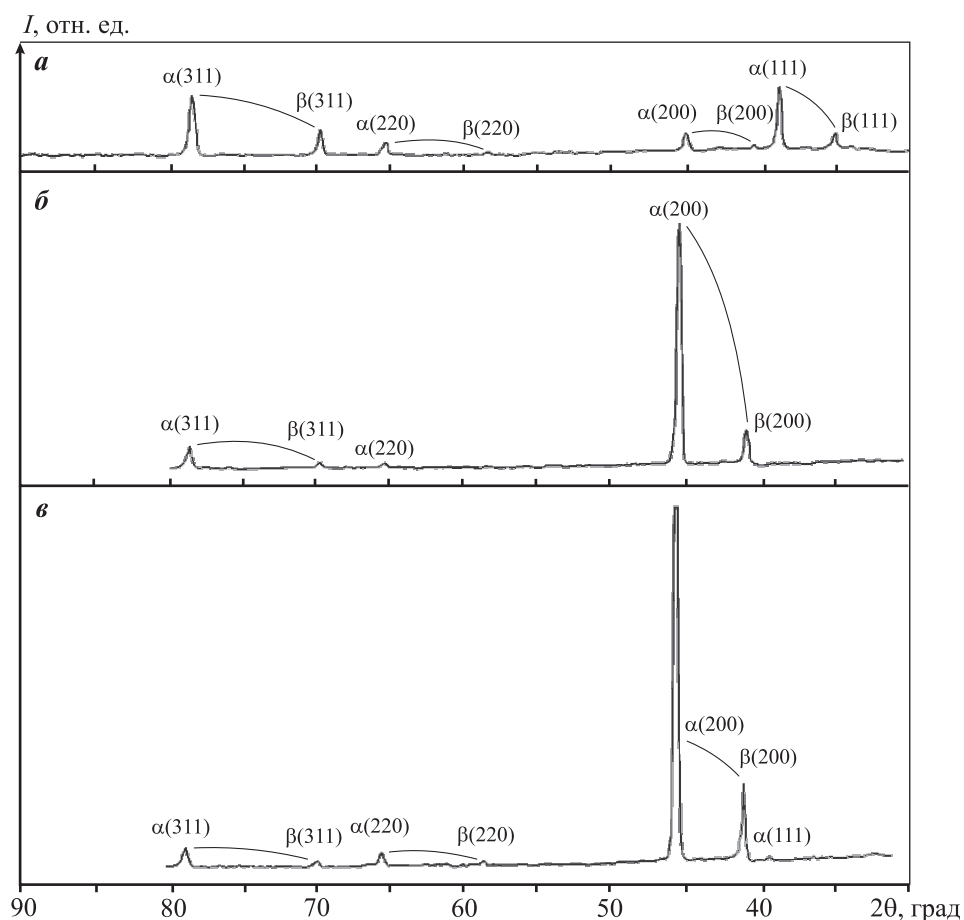


Рис. 2. Дифрактограммы образцов эталонного алюминия и сплава АД1М

a — эталонный поликристаллический алюминий; *б* — образец сплава АД1М;

в — образец сплава АД1М, подвергнутый отжигу ($t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 15\text{ мин}$)

Исследование микроструктуры исходного материала заготовки сплава АД1М показало, что вдоль направления прокатки присутствуют достаточное количество вытянутых и малое количество равноосных, предположительно рекристаллизо-

ванных, зерен. Подобная структура свидетельствует о неполном протекании процесса рекристаллизации, что также косвенно подтверждает наличие текстуры изучаемого материала (рис. 4).

В условиях реального эксперимента были опре-

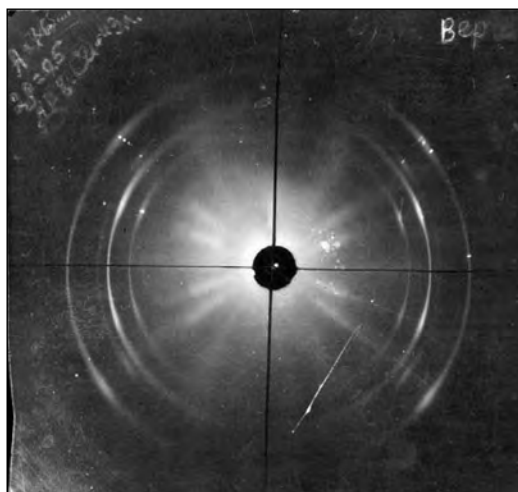


Рис. 3. Рентгенограмма образца из сплава АД1М, полученная методом прямой съемки

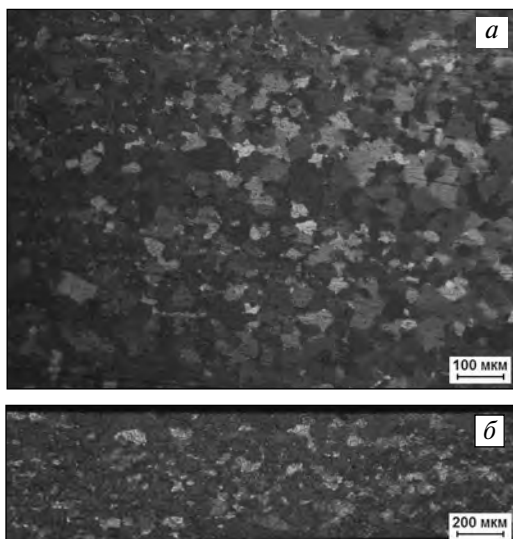


Рис. 4. Микроструктура листового материала из сплава АД1М

а — поверхность листа толщиной 0,3 мм; *б* — поперечный срез

делены механические свойства материала — пределы текучести, прочности, относительное удлинение вдоль и поперек направления прокатки, которые использовались при задании параметров компьютерного конечно-элементного моделирования.

Конечно-элементное моделирование процесса вытяжки

Конечно-элементное моделирование процессов холодной листовой штамповки позволяет на этапе проектирования технологического процесса выявлять ошибки, что позволяет снизить себестоимость изделия [5–13].

На основании полученных данных была построена конечно-элементная модель (КЭМ) заготовки, аналогичная реальной. Для построения модели процесса вытяжки полый цилиндрической детали использовались следующие исходные данные: диаметры пуансона, матрицы и заготовки — соответственно 7,42, 8,06 и 12,5 мм; толщина заготовки — 0,3 мм; ее материал — АД1М.

На первом этапе моделирования процесса вытяжки были построены образующие инструмента и заготовки в виде линий. Далее они преобразовывались в трехмерную модель путем вращения вокруг оси *Y* на 360° — через угол 9° в 40 повторений. Каждый сектор круглой заготовки был разбит на конечные элементы (КЭ) в радиальном и поперечном направлениях. В результате была получена модель заготовки с общим количеством КЭ, равным 5760. Далее полученные плоские КЭ были преобразованы в объемные высотой 0,3 мм. Для исключения ошибок в результатах конечно-элементного анализа (КЭА) плоские элементы удалялись.

По условиям задачи пуансон перемещается на 12 мм вниз по оси *Y*, что обеспечивает формирование необходимой геометрии капсюля в штампе и выход изделия из матрицы. КЭА проводился за 200 итераций.

На значения и характер распределения напряжений и деформаций в большей степени влияет тип КЭ (full integrations и full integrations and Herrmann formulation). В результате проведения соответствующих исследований было установлено, что более равномерное распределение напряжений и деформаций в изотропной модели получено при решении задачи с типом КЭ «full integrations». Это связано с тем, что вычисление данных характеристик в пределах одного элемента ведется по 8 точкам. Полученные результаты складываются и определяется среднее арифметическое значение.

Также было рассмотрено влияние формы КЭ на результаты моделирования. Выявлено, что при решении задач по вытяжке полых цилиндрических деталей наиболее подходящая форма КЭ — вытянутая по окружности заготовки на периферии и переходящая в вытянутую вдоль радиуса ближе к центру.

Моделирование процесса вытяжки полый цилиндрической детали с учетом изотропных свойств для сплава АД1М

Всем КЭ изотропной модели задавались механические свойства — модуль упругости $E = 71\,000$ МПа, коэффициент Пуассона $\mu = 0,3$ (это значение

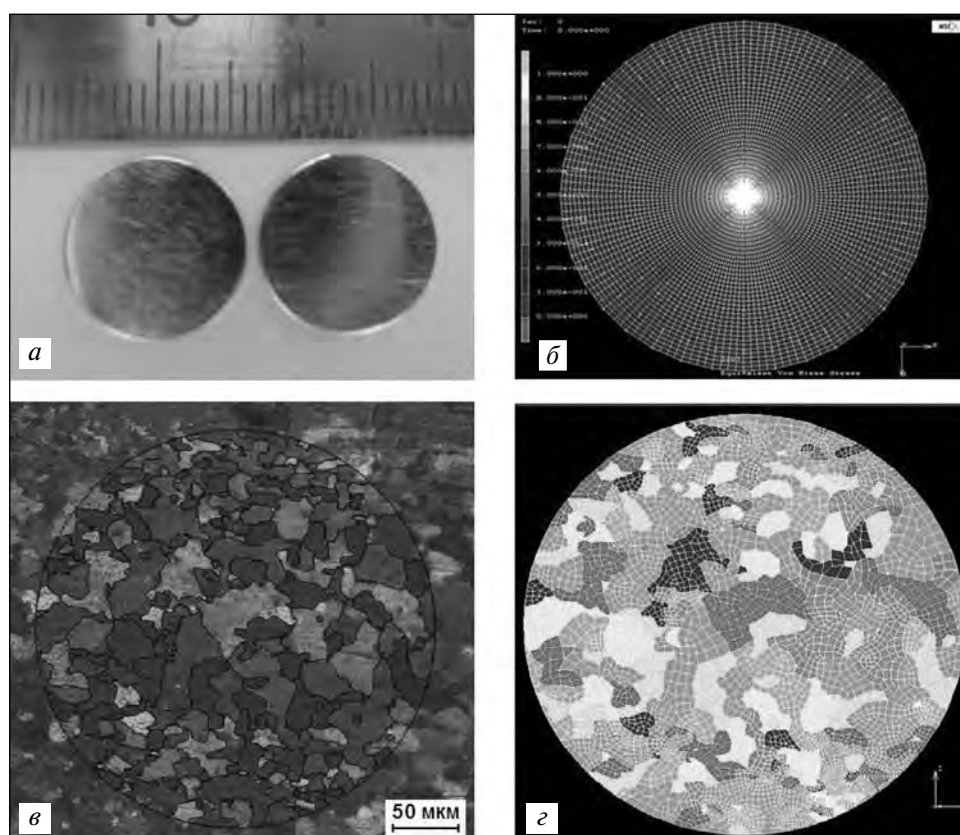


Рис. 5. Общий вид заготовки капсуля из алюминиевого сплава АД1М

a — реальная заготовка; *б* — макроанизотропная КЭМ; *в* — векторная модель, совмещенная с изображением реальной микроструктуры; *г* — КЭМ с учетом микроструктуры

μ для всех стадий деформирования было принято постоянным). Пластические свойства материала задавались кривой упрочнения, полученной в результате проведения эксперимента на одноосное растяжение по ГОСТ 11701-84. Общий вид реальной заготовки, по подобию которой строилась изотропная КЭМ, показан на рис. 5, *a*. Результат моделирования процесса вытяжки представлен на рис. 6.

Моделирование процесса вытяжки полой цилиндрической детали с учетом макроанизотропных свойств материала

Моделирование без учета макроанизотропии листового материала, унаследованной в процессе прокатки, не дает возможность получить геометрию детали, приближенную к геометрии реального изделия. С этой целью была построена КЭМ процесса вытяжки полой цилиндрической детали с учетом макроанизотропии (см. рис. 5, *б*).

Геометрия инструмента и заготовки, граничные условия, условия контакта, количество ша-

гов и тип КЭ были взяты из вышерассмотренной задачи деформирования изотропной заготовки. Главным отличием данной модели от изотропной являлось то, что в настройках свойств материала задавались коэффициенты анизотропии. Конечным элементам модели была задана ориентация вращения на 90°. Указанные настройки характеризуют различие свойств вдоль направления прокатки и поперек. Коэффициенты анизотропии рассчитывались по результатам испытаний на одноосное растяжение образцов, вырезанных под углами 0 и 90° относительно направления прокатки, и имели следующие значения — $r_0 = 0,45$; $r_{90} = 0,54$. В результате КЭА была получена модель деформированного состояния капсуля (см. рис. 6, *в*).

Моделирование процесса вытяжки полой цилиндрической детали с учетом микроструктуры сплава АД1М

Рассмотренная в предыдущем разделе КЭМ полой цилиндрической детали не учитывает зеренную микроструктуру материала, которая имеет большое влияние на процесс деформации сплава.

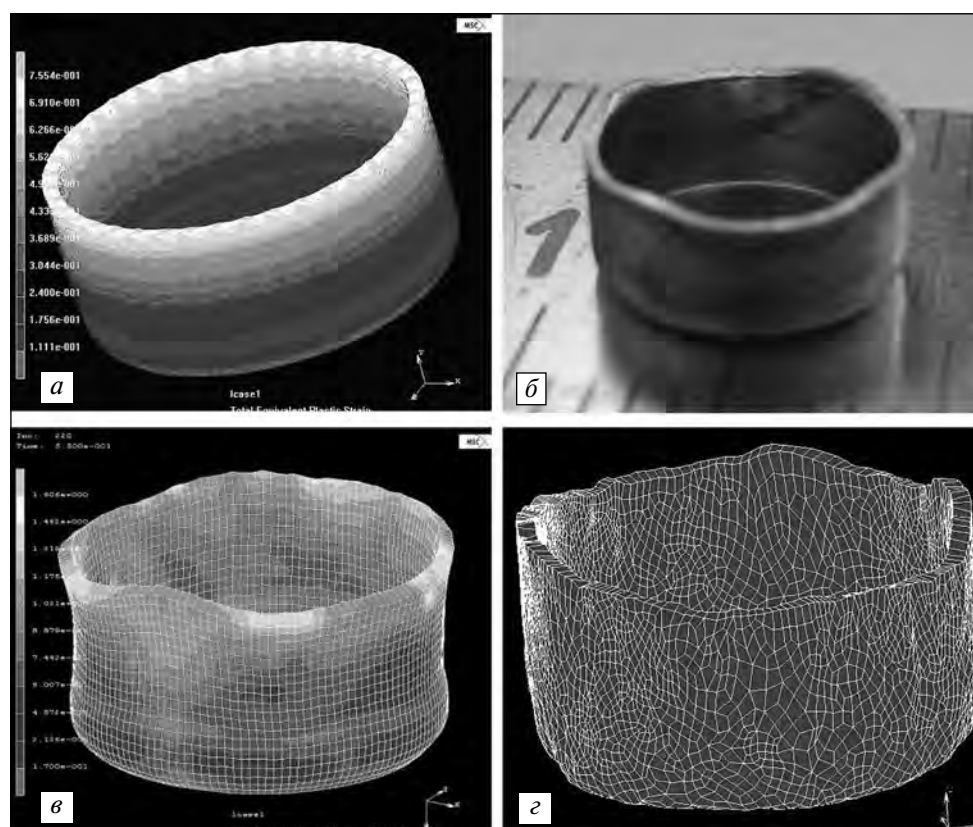


Рис. 6. Капсюль из сплава АД1М после первого перехода процесса штамповки

a – изотропная КЭМ; *б* – реальное изделие; *в* – макроанизотропная КЭМ; *г* – КЭМ с учетом микроструктуры сплава

Поэтому была построена модель с учетом микроструктуры сплава АД1М [14].

Учет большого числа зерен обуславливает увеличение количества КЭ, что приводит к возрастанию времени расчета задачи при компьютерном моделировании. Для оптимизации длительности вычислений необходимо было уменьшить количество КЭ, из которых состоят зерна материала заготовки. Однако это приведет к искажению формы зерна и получению в процессе расчета менее точных результатов. Для предотвращения снижения точности расчетов было уменьшено число зерен до значения, близкого к допустимому минимуму ($8 \times 8 = 64$ зерен), и, как следствие, по принципу подобия, уменьшена геометрия инструмента и заготовки [15].

Для проверки влияния масштабного фактора на результаты моделирования была рассчитана задача по вытяжке полый цилиндрической детали с учетом изотропных свойств сплава АД1М в масштабе 1:10. Геометрия инструмента и заготовки для данной задачи были построены в соответствии с выбранным масштабом. Настройки граничных

условий, свойства материала, геометрические характеристики, свойства контакта и количество шагов были взяты из изотропной задачи с масштабом 1:1. Для определения адекватности полученных результатов сравнивались картины распределения напряжений и деформаций изотропных моделей в масштабах 1:10 и 1:1. Было установлено, что различие в величинах деформаций составляет 0,6 %, а по напряжениям — 3 %. На основе полученных результатов была признана корректность модели процесса вытяжки полый цилиндрической детали в масштабе 1:10.

На первом этапе моделирования процесса вытяжки капсюля из сплава АД1М с учетом микроструктуры деформируемого материала был определен масштаб задачи, равный 1:20. Текущий масштаб был выбран исходя из общего количества КЭ, минимального количества КЭ для описания одного зерна, среднего размера реального зерна и диаметра заготовки.

Следующим шагом было построение геометрии заготовки с учетом зеренной микроструктуры материала. В векторном графическом редакто-

ре «CorelDraw» на изображение микроструктуры сплава была наложена окружность заготовки вычисленного диаметра, равного 0,625 мм. Границы зерен, находящиеся внутри окружности, были прорисованы с помощью стандартной функции программы. На рис. 5, в представлен результат обработки структуры в программе «CorelDraw».

По изображению микроструктуры алюминиевого сплава АД1М в поляризованном свете (см. рис. 4) выявлено, что зерна с различной кристаллографической ориентировкой имеют разный цвет. На основании работы [4] было принято, что самый яркий цвет (желтый) соответствует «жесткому» зерну, а темный цвет (фиолетовый) — «пластичному». Поэтому механические свойства оценивались для каждого зерна в зависимости от цвета (кристаллографической ориентации). Ориентировка задавалась в диапазоне углов от 85° (для самого «пластичного» зерна, фиолетовый цвет) до 40° (для «твердого» зерна, желтый цвет). В результате была получена КЭМ с учетом микроструктуры сплава АД1М в программе «MSC. Marc» (см. рис. 5, г).

Результаты и их обсуждение

Результаты КЭА задачи вытяжки полой цилиндрической детали из сплава АД1М с учетом его микроструктуры представлены на рис. 5, г.

Геометрические размеры капсюля, полученные в результате реального производственного эксперимента и его конечно-элементного моделирования, приведены в таблице.

У полученных образцов полых цилиндрических деталей были измерены следующие основные геометрические размеры: высота капсюля в месте фестона и провала, диаметры верхней части, середины и дна детали.

Заключение

Проведенные исследования показали, что учет анизотропии листового материала при изготовлении полых цилиндрических деталей методами холодной листовой штамповки является актуальным. Значения геометрических размеров в КЭМ с учетом микроструктуры сплава АД1М показали хорошую сходимость с реальным производственным экспериментом — относительные ошибки составили, %: по высоте фестона — 9,69; по высоте провала — 5,26; по диаметру средней части — 0,25; по диаметру дна — 0,25. Однако минимальная от-

Геометрические размеры штампованных капсюлей из сплава АД1М

Высота, мм (отклонение, %)		Диаметр, мм (отклонение, %)		
Фестон	Провал	Дно	Середина	Верхняя часть
Эксперимент				
3,92	3,61	8,06	8,08	8,14
Изотропная КЭМ				
3,77 (3,83)	3,77 (4,43)	7,87 (2,36)	8,05 (0,37)	8,03 (1,35)
Макроанизотропная КЭМ				
4,40 (12,24)	4,10 (13,57)	8,03 (0,37)	8,06 (0,25)	8,17 (0,36)
КЭМ с учетом микроструктуры				
4,30 (9,69)	3,80 (5,26)	8,04 (0,25)	8,06 (0,25)	8,10 (0,49)

носительная ошибка по диаметру верхней части — 0,36 % — была получена на макроанизотропной модели. Это может быть объяснено трудностью определения механических свойств структурных составляющих по толщине листа. В целом по всем другим параметрам результаты, полученные при моделировании с учетом макроанизотропии, показали меньшую сходимость с реальным производственным экспериментом по сравнению с результатами использования КЭМ, учитывающей микроструктуру материала. Следует отметить, что только эти две модели, в отличие от изотропной, позволяют исследовать процесс фестонообразования.

Работа выполнена при государственной поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации мероприятий Программы повышения конкурентоспособности СГАУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 гг.

Литература

- ГОСТ 11701-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент. М.: Изд-во стандартов, 1991.
- Grechnikov F.V., Erisov Ya.A. The theoretical principles of sheet metal forming processes intensification based on anisotropy // Appl. Mech. Mater. 2015. Vol. 770. P. 258—263. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.770.258.
- Grechnikov F.V., Antipov V.V., Erisov Ya.A., Grechnikova A.F. A manufacturability improvement of glass fiber reinforced aluminum laminate by forming an effective crystallographic texture in V95 alloy sheets // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2015. Vol. 56. No. 1. P. 39—43.

4. Горелик Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСиС, 2002.
5. Oudjene M., Penazzi L., Batoz J.-L. Towards the three-dimensional FE analysis of rapid prototyping tools for sheet metal stamping process // *Finite Element Anal.* 2007. No. 43. P. 611—619. DOI: 10.1016/j.finel.2006.12.012.
6. Khelifa M., Oudjene M., Khennane A. Fracture in sheet metal forming: Effect of ductile damage evolution // *Comput. Struct.* 2007. No. 85. P. 205—212. DOI: 10.1016/j.compstruc.2006.08.053.
7. Colgan M., Monaghan J. Deep drawing process: analysis and experiment // *J. Mater. Process. Technol.* 2003. No. 132. P. 35—41. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00253-4.
8. Firat M. A numerical analysis of sheet metal formability for automotive stamping applications // *Comput. Mater. Sci.* 2008. No. 43. P. 802—811. DOI: 10.1016/j.commatsci.2008.01.068.
9. Hussaini S.M., Gupta A.K., Singh S.K. Investigation of material model for simulations of deep drawing in dynamic strain aging region // *Procedia Mater. Sci.* 2014. No. 6. P. 1157—1160.
10. Meyer A., Wietbrock B., Hirt G. Increasing of the drawing depth using tailor rolled blanks — Numerical and experimental analysis // *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2008. No. 48. P. 522—531. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2007.08.003.
11. Padmanabhan R., Oliveira M.C., Menezes L.F. Deep drawing of aluminium — steel tailor-welded blanks // *Mater. and Design.* 2008. No. 29. P. 154—160. DOI: 10.1016/j.matdes.2006.11.007.
12. Neto D.M., Oliveira M.C., Alves J.L., Menezes L.F. Influence of the plastic anisotropy modelling in the reverse deep drawing process simulation // *Mater. and Design.* 2014. Vol. 60. P. 368—379. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.04.008.
13. Ren L.M., Zhang S.H., Palumbo G., Sorgente D., Tricarico L. Numerical simulation on warm deep drawing of magnesium alloy AZ31 sheets // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. Vol. 499. Iss. 1—2. P. 40—44. DOI: 10.1016/j.msea.2007.11.132.
14. Voronin S.V., Ushin V.D., Bunova G.Z. Computer simulation of the drawing process of cylindrical cups taking into account the microstructure of the 5056 alloy // *Appl. Mech. Mater.* 2015. No. 698. P. 395—400.
15. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, 1990.
- anisotropy. *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 770. P. 258—263. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.770.258.
3. Grechnikov F.V., Antipov V.V., Erisov Ya.A., Grechnikova A.F. A manufacturability improvement of glass fiber reinforced aluminum laminate by forming an effective crystallographic texture in V95 alloy sheets. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 1. P. 39—43.
4. Gorelik Yu.A. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: Izdatel'stvo MISIS, 2002.
5. Oudjene M., Penazzi L., Batoz J.-L. Towards the three-dimensional FE analysis of rapid prototyping tools for sheet metal stamping process. *Finite Element Anal.* 2007. No. 43. P. 611—619. DOI: 10.1016/j.finel.2006.12.012.
6. Khelifa M., Oudjene M., Khennane A. Fracture in sheet metal forming: Effect of ductile damage evolution. *Comput. Struct.* 2007. No. 85. P. 205—212. DOI: 10.1016/j.compstruc.2006.08.053.
7. Colgan M., Monaghan J. Deep drawing process: analysis and experiment. *J. Mater. Process. Technol.* 2003. No. 132. P. 35—41. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00253-4.
8. Firat M. A numerical analysis of sheet metal formability for automotive stamping applications. *Comput. Mater. Sci.* 2008. No. 43. P. 802—811. DOI: 10.1016/j.commatsci.2008.01.068.
9. Hussaini S.M., Gupta A.K., Singh S.K. Investigation of material model for simulations of deep drawing in dynamic strain aging region. *Procedia Mater. Sci.* 2014. No. 6. P. 1157—1160.
10. Meyer A., Wietbrock B., Hirt G. Increasing of the drawing depth using tailor rolled blanks — Numerical and experimental analysis. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2008. No. 48. P. 522—531. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2007.08.003.
11. Padmanabhan R., Oliveira M.C., Menezes L.F. Deep drawing of aluminium — steel tailor-welded blanks. *Mater. and Design.* 2008. No. 29. P. 154—160. DOI: 10.1016/j.matdes.2006.11.007.
12. Neto D.M., Oliveira M.C., Alves J.L., Menezes L.F. Influence of the plastic anisotropy modelling in the reverse deep drawing process simulation. *Mater. and Design.* 2014. Vol. 60. P. 368—379. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.04.008.
13. Ren L.M., Zhang S.H., Palumbo G., Sorgente D., Tricarico L. Numerical simulation on warm deep drawing of magnesium alloy AZ31 sheets. *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. Vol. 499. Iss. 1—2. P. 40—44. DOI: 10.1016/j.msea.2007.11.132.
14. Voronin S.V., Ushin V.D., Bunova G.Z. Computer simulation of the drawing process of cylindrical cups taking into account the microstructure of the 5056 alloy. *Appl. Mech. Mater.* 2015. No. 698. P. 395—400.
15. Panin V.E., Grinyayev Yu.V., Danilov V.I. Структурные уровни пластической деформации и разрушения [Structural levels of plastic deformation and fracture]. Novosibirsk: Nauka, 1990.

References

1. GOST 11701-84. Metally. Metody ispytaniy na rastyazhenie tonkikh listov i lent [Metals. Method of tensile testing of thin sheets and strips]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1991.
2. Grechnikov F.V., Erisov Ya.A. The theoretical principles of sheet metal forming processes intensification based on

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО ГРАНУЛИРУЕМОГО СПЛАВА ЭП962НП ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ СО СКОРОСТЯМИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ШТАМПОВКИ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ДЕФОРМАЦИИ СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ

© 2017 г. Д.В. Рынденков, А.С. Перевозов, Е.Н. Рыбанцова, М.Г. Хомутов

АО «Ступинская металлургическая компания», г. Ступино

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 02.12.15 г., доработана 29.04.16 г., подписана в печать 11.05.16 г.

Приведены результаты термомеханических испытаний на комплексе физического моделирования термомеханических процессов «Gleeble System 3800» жаропрочного никелевого гранулируемого сплава ЭП962НП при температурах деформации 1100, 1150 и 1200 °С со скоростями деформации 0,1 и 1 с⁻¹. Представлены данные об изменениях микроструктуры образцов в процессе деформации. Установлены условия получения в сплаве ультрамелкозернистой структуры, необходимой для реализации механизма сверхпластичности. На основании полученных реологических характеристик определены рекомендуемые режимы термомеханической обработки изделий из сплава ЭП962НП, который превосходит по комплексу прочностных свойств и жаропрочности наиболее распространенные отечественные гранулируемые никелевые сплавы. Представляет интерес возможность получения изделий из этого сплава по технологии «ГИП + деформация»: реализация этого подхода позволит дополнительно улучшить характеристики данного сплава.

Ключевые слова: ЭП962НП, реологические характеристики, технология «ГИП + деформация», горячее изостатическое прессование (ГИП), жаропрочные никелевые сплавы, металлургия гранул.

Рынденков Д.В. — канд. техн. наук, зам. гл. металлурга АО «Ступинская металлургическая компания» (СМК) (142800, Московская обл., г. Ступино, ул. Пристанционная, вл. 2). Тел.: (496) 644-74-40. E-mail: ryndenkov@smk.ru.

Перевозов А.С. — техн. директор АО «СМК». Тел.: (496) 644-76-64. E-mail: perevozov@smk.ru.

Рыбанцова Е.Н. — нач.-к технол. бюро по статистике и исследованиям АО «СМК». Тел.: (496) 644-74-40. E-mail: rybantsova@smk.ru.

Хомутов М.Г. — мл. науч. сотр. лаборатории деформационно-термических процессов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-64-50. E-mail: khomutov@misis.ru.

Для цитирования: Рынденков Д.В., Перевозов А.С., Рыбанцова Е.Н., Хомутов М.Г. Реологические свойства жаропрочного никелевого гранулируемого сплава ЭП962НП при деформации в двухфазной области со скоростями промышленной штамповки и соответствующие деформации структурные изменения // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 69–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-69-75.

Ryndenkov D.V., Perevozov A.S., Rybantsova E.N., Khomutov M.G.

Rheological properties of EP962NP heat-resistant granulated nickel alloy deformed in two-phase field at production-scale die forging rates and structural changes relevant to deformation

The paper specifies the results obtained during hot deformation tests of EP962NP heat-resistant granulated nickel alloy in the Gleeble System 3800, a thermo-mechanical physical simulation system, at deformation temperatures of 1100, 1150 and 1200 °C and deformation rates of 0,1 and 1 s⁻¹. The data on changes in the sample microstructure during deformation are provided. Conditions are determined for obtaining ultrafine alloy structure required to implement the superplasticity mechanism. Based on rheological properties, the paper determines recommended modes for hot deformation treatment of products made of EP962NP that surpasses the most common domestic granulated nickel alloys by the complex of strength properties and heat-resistance. The possibility to make products of this alloy using the «HIP + deformation» technology is of interest: implementation of this approach will further improve the properties of this alloy.

Keywords: EP962NP, rheological properties, «HIP + deformation» technology, hot isostatic pressing (HIP), nickel superalloys, powder metallurgy.

Ryndenkov D.V. — Cand. Sci. (Tech.), deputy of chief metallurgist of Stupino Metallurgical Company (SMK) (142800, Russia, Stupino, Pristantsionnaya, 2). E-mail: ryndenkov@smk.ru.

Perevozov A.S. — technical director of SMK. E-mail: perevozov@smk.ru.

Rybantsova E.N. — chief of statistic department of SMK. E-mail: rybantsova@smk.ru.

Khomutov M.G. — junior research officer of Thermodeformation processes laboratory, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: khomutov@isis.ru.

Citation: Ryndenkov D.V., Perevozov A.S., Rybantsova E.N., Khomutov M.G. Reologicheskie svoistva zharoprochnogo nikelovogo granuliruemogo splava EP962NP pri deformatsii v dvukhfaznoi oblasti so skorostyami promyshlennoi shtampovki i sootvetstvuyushchie deformatsii strukturnye izmeneniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 69–75.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-69-75.

Введение

Гранульная металлургия жаропрочных никелевых сплавов ориентируется в первую очередь на получение заготовок методом прямого компактирования (горячего изостатического прессования — ГИП, или «as HIP»), без последующей деформации. Особенностью никелевых сплавов, используемых для получения изделий методом металлургии гранул, является то, что они обладают комплексом более высоких механических и эксплуатационных характеристик, чем у других деформируемых сплавов [1–5].

Постоянно возрастающие требования к материалам со стороны авиационных двигателестроителей [4, 6] заставляют искать пути повышения уровня свойств жаропрочных никелевых сплавов. Уже в первые годы промышленного производства дисков для авиационных двигателей методом металлургии гранул появились сведения об изучении влияния пластической деформации на свойства компактов из гранул никелевых сплавов [2, 7, 8].

К настоящему времени в России разработан ряд гранулируемых никелевых сплавов нового поколения. Для них характерна более высокая степень легирования по сравнению с наиболее распространенными отечественными сплавами ЭП741НП и

ЭП962П. Их свойства в газостатированном состоянии также выше [4, 9, 10].

Сплав ЭП962НП [9–12] является высоколегированным высокопрочным сплавом с общим содержанием легирующих элементов около 45 %. По своему химическому составу он сопоставим с разработанными за последние несколько лет отечественными сплавами типа ВВ750П, ВЖ175-ИД и рядом других композиций, проходящих в настоящее время промышленное опробование. Гарантируемые характеристики сплава ЭП962НП, а также результаты его промышленного опробования в варианте «as HIP» приведены в табл. 1. Там же для сравнения даны свойства сплавов ЭП741НП и ЭП962П.

Имеется обоснованное ожидание того, что деформация изготовленных из сплава ЭП962НП компактов позволит обеспечить дополнительный прирост прочностных и эксплуатационных показателей [9, 10].

Высоколегированные жаропрочные никелевые сплавы обладают пониженной пластичностью. По классификации причин пониженной пластичности М.Я. Дзугутова, их низкая пластичность в однофазном состоянии связана с ограничением или

Таблица 1

Механические свойства и жаропрочность никелевого гранулируемого сплава ЭП962НП в сравнении со сплавами ЭП741НП и ЭП962П

Сплав	σ_B , кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %	ψ , %	KCU, кгс·м/см ²	σ_{100}^{650} , кгс/мм ²
ЭП741НП	145	102	18	18	4,0	102
ЭП962П	150	110	10	12	2,3	105
ЭП962НП*	157/162	115/120	12/18	13/18	2,8/3,5	110/112

* В числителе — гарантируемые свойства, в знаменателе — фактические по результатам промышленного опробования. σ_B — предел временного сопротивления разрыву; $\sigma_{0,2}$ — предел текучести; δ — относительное удлинение; ψ — относительное сужение; KCU — ударная вязкость, определенная на образце с U-образной канавкой; σ_{100}^{650} — напряжение при проведении длительных испытаний (испытаний жаропрочности): верхний индекс показывает температуру испытания, °C, а нижний — время, в течение которого образец гарантированно выдерживает указанное напряжение.

Таблица 2

Матрица эксперимента

Температура, °C	Степень деформации (ϵ), %	Скорость деформации ($\dot{\epsilon}$), с^{-1}
1100	25	1,0
	40	
	25	0,1
	40	
1150	25	1,0
	40	
	25	0,1
	40	
1200	25	1,0
	40	
	25	0,1
	40	

затормаживанием внутризеренной и межзеренной деформации, обусловленными высоким легированием твердого раствора без образования избыточной упрочняющей фазы (тип ПП1а) [13]. В связи с этим их деформацию следует осуществлять в двухфазной области [2, 7, 8, 14]. Деформацию компактированных заготовок в промышленных условиях предполагается вести на гидравлическом прессе. Исходя из этих предпосылок была составлена температурно-скоростная матрица эксперимента (табл. 2).

Методика проведения эксперимента

Для выполнения эксперимента была изготовлена модельная заготовка в виде диска диаметром 200 мм и высотой 25 мм (все этапы ее изготовления осуществлялись на промышленном оборудовании по серийной технологии). После газостатирования при $t = 1200$ °C она подвергалась отжигу с той же температуры со скоростью охлаждения в печи 30 °C/ч до $t = 700$ °C, далее на воздухе. После отжига с нее снималась капсула и вырезалось кольцо сечением 15 × 15 мм.

Из кольца изготавливали микрошлифы для оценки температуры полного растворения γ' -фазы. Для этого образцы закаливали в струе воздуха с различных температур от 1170 до 1210 °C с шагом 10 °C. После закалки из образцов готовили микрошлифы с травлением в трехкислотном

реактиве (5 г $\text{CuSO}_4 + 92 \text{ см}^3 \text{HCl} + 5 \text{ см}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ см}^3 \text{HNO}_3 + 75 \text{ см}^3$ этилового спирта). Температуру полного растворения γ' -фазы определяли по наблюдаемой в оптическом микроскопе «K. Zeiss Axiovert 40 MAT» микроструктуре: за нее принималась температура, обеспечивающая отсутствие γ' -фазы в закаленном образце.

Из того же кольца изготавливали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм, которые подвергали осадке на комплексе физического моделирования термомеханических процессов «Gleeble System 3800».

С целью определения кривых текучести, первичные результаты испытания были скорректированы с учетом адиабатического разогрева образца во время деформации и с учетом трения, возникающего между бойками и образцом [15, 16].

После осадки образцы разрезали вдоль осевой линии для изготовления микрошлифов. Шлифы готовили и изучали аналогично шлифам для определения температуры полного растворения γ' -фазы.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Температура полного растворения γ' -фазы для сплава ЭП962НП для данной плавки находится в интервале 1200–1210 °C. Причем ее содержание при $t = 1200$ °C настолько незначительно, что эту температуру можно считать температурой полного растворения γ' -фазы.

Кривые текучести, построенные по результатам испытаний, приведены на рис. 1. Видно, что

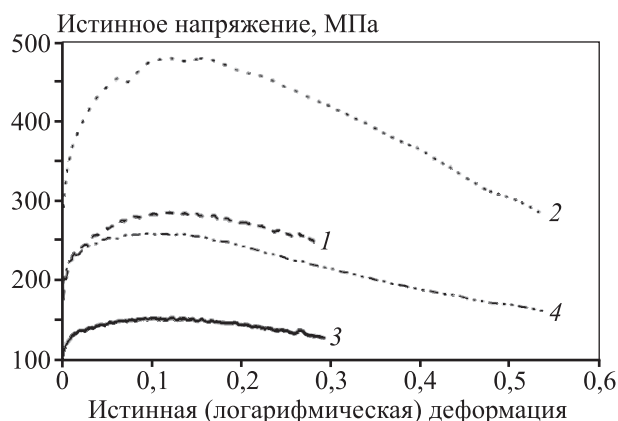


Рис. 1. Кривые текучести сплава ЭП962НП при разных температурах и скоростях деформации $t = 1100$ °C (1, 2) и 1150 °C (3, 4) $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ с}^{-1}$ (1, 3) и 1 с^{-1} (2, 4)

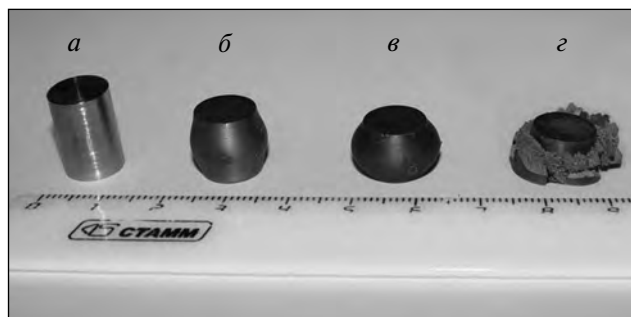


Рис. 2. Внешний вид образцов

а — исходное состояние

б — осадка на 25 % при $t = 1100$ и 1150 °C

в — осадка на 40 % при $t = 1100$ и 1150 °C

г — разрушенный образец при попытке его осадки при $t = 1200$ °C

при малых степенях деформации с уменьшением скорости деформации уровень напряжения снижается примерно в 1,5 раза, а при увеличении температуры — в 2 раза.

Внешний вид образцов после испытания представлен на рис. 2. При температурах 1100 и 1150 °C все образцы успешно выдержали осадку на 25 % при скоростях деформации 0,1 и 1 с⁻¹. Осадка на 40 % приводит к возникновению мелких слабозаметных трещин по образующей. В результате осадки при $t = 1200$ °C при всех режимах испытания наблюдается разрушение образца, которое носит хрупкий характер: образец разрушается сразу, без образования «бочки», с выкрашиванием металла из средней части.

В процессе деформации с выбранными параметрами (см. табл. 2) микроструктура сплава претерпевает характерные изменения. Исходная структура приведена на рис. 3. Она представлена

равноосными зернами размером ~50 мкм и значительным количеством γ' -фазы, расположенной как в теле зерна, так и вдоль границ. Границы зерна как таковые не выявляются, но различить соседние зерна можно по расположению зернограничной γ' -фазы и по различной яркости матрицы и выделений γ' -фазы, обусловленной различной кристаллографической ориентировкой зерен.

Разницы в микроструктуре образцов, осаженных при выбранных параметрах деформации, при сравнении по скоростям деформации, не выявлено. В связи с этим ее дальнейшее сопоставление осуществлялось без привязки к величине $\dot{\epsilon}$. Последующие фотографии получены на образцах, продеформированных при $\dot{\epsilon} = 0,1$ с⁻¹, что соответствует условиям промышленной штамповки на прессах.

Микроструктура образцов после деформации представлена на рис. 4. При деформации исходное зерно вытягивается и приобретает размеры ~70 × 30 мкм после осадки на 25 % при $t = 1100$ и 1150 °C и ~80 × 20 мкм при $\epsilon = 40$ % и $t = 1100$ °C (см. рис. 4). В структуре образцов, осаженных на 40 % при температуре 1150 °C, формируются зерна размером менее 10 мкм. В образцах, деформируемых при $t = 1100$ °C, а также в подвергнутых осадке при $\epsilon = 25$ % и $t = 1150$ °C, такие зерна отсутствуют (рис. 5).

Структура, приведенная на рис. 5, б, характеризующаяся ультрамелким ($d < 10$ мкм) зерном, пригодна для дальнейшего деформирования в условиях сверхпластичности [17].

Анализ приповерхностного слоя образцов после деформации на 40 % при $t = 1100$ и 1150 °C вы-

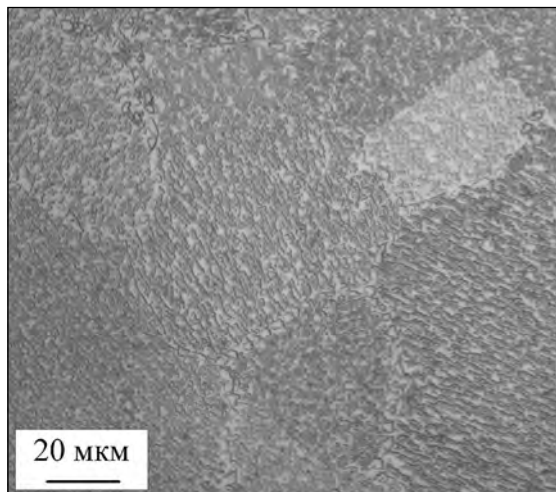
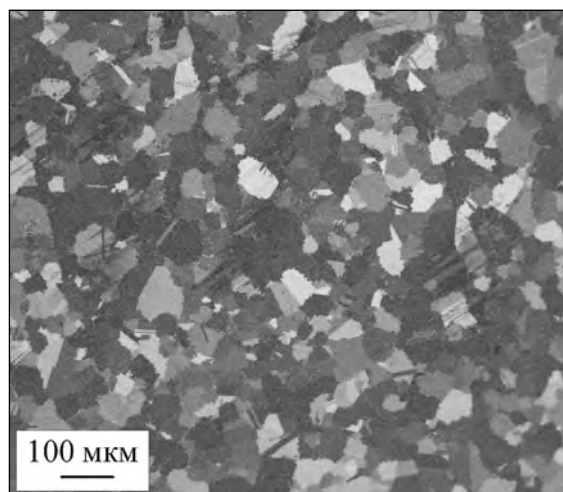


Рис. 3. Исходная структура образцов в отожженном состоянии

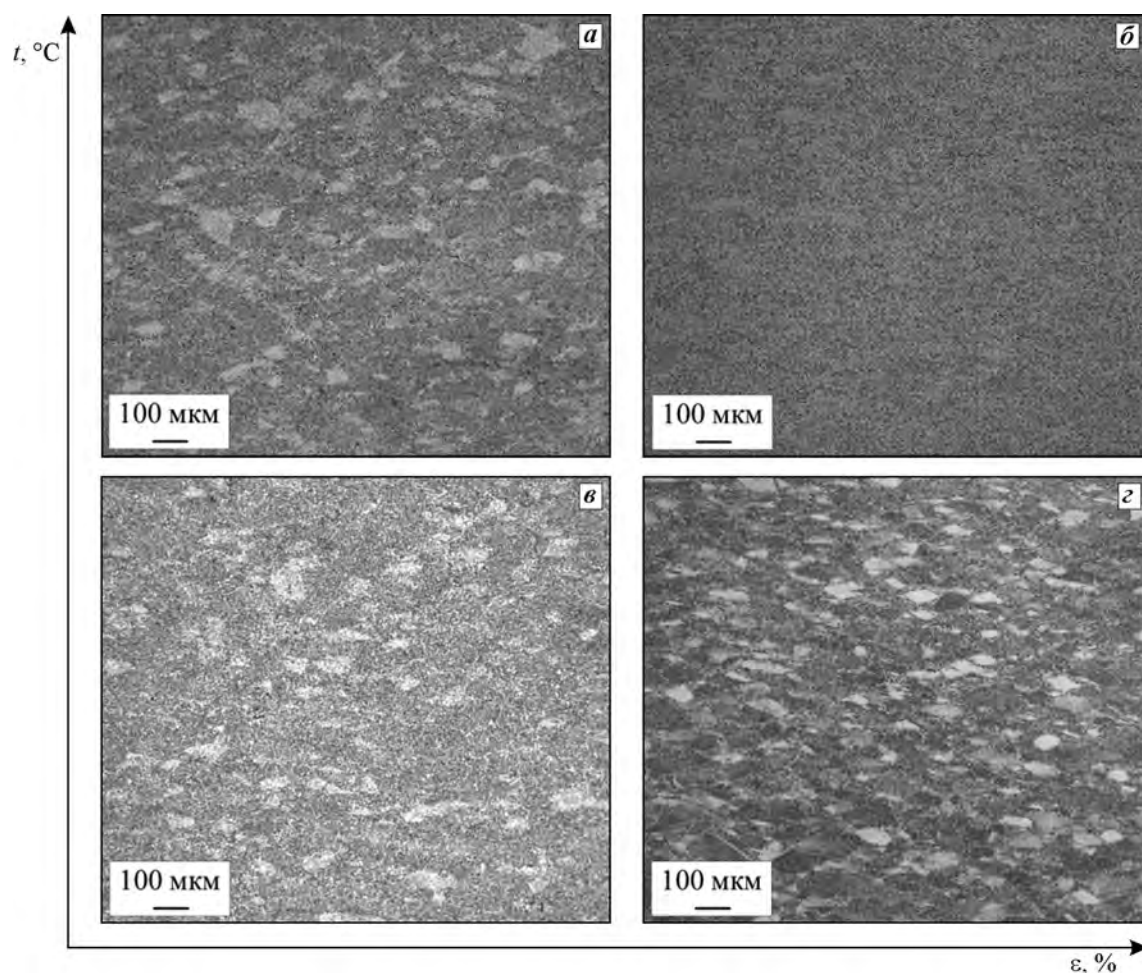


Рис. 4. Микроструктура образцов, осаженных при различной температуре на различную степень деформации при скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$
a – $t = 1150 ^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 25 \%$; *б* – $1150 ^\circ\text{C}$, 40% ; *в* – $1100 ^\circ\text{C}$, 25% ; *г* – $1100 ^\circ\text{C}$, 40%

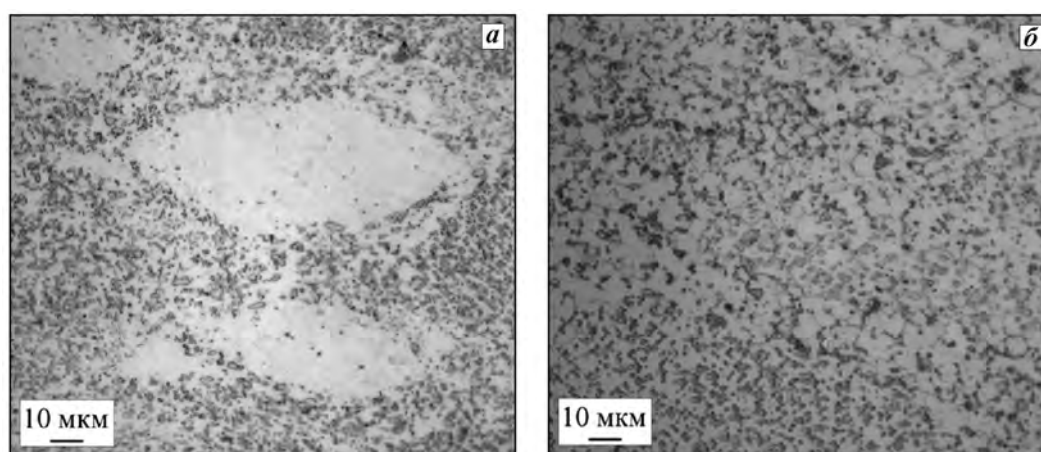


Рис. 5. Микроструктура образцов, осаженных при $t = 1150 ^\circ\text{C}$ на 25% (*a*) и 40% (*б*)

явил наличие в нем трещин (рис. 6). Тем не менее отказываться от деформирования сплава в этом случае не следует: в промышленных условиях в хо-

де последующей после деформации механической обработки заготовки трещины могут быть выведены механическим способом.

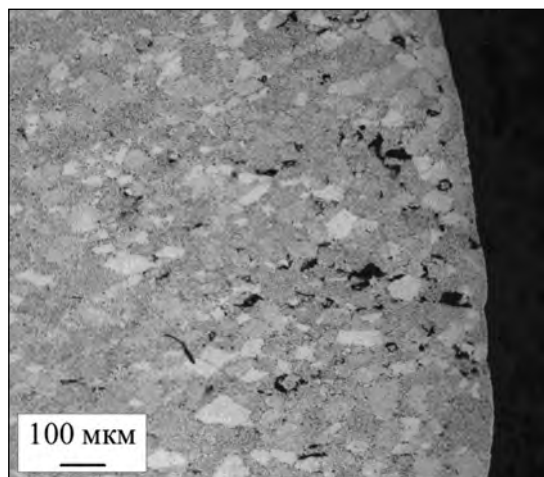


Рис. 6. Микроструктура образца в зоне «бочки» после осадки на 40 %

Выводы

1. Изучены реологические характеристики сплава ЭП962НП при осадке из двух- и однофазной областей. Показано, что при температурах 1100 и 1150 °С сплав поддается осадке при скоростях деформации 0,1 и 1 с⁻¹.

2. Различия в микроструктуре образцов, осажденных при $\dot{\epsilon} = 1$ и 0,1 с⁻¹, отсутствуют.

3. В случае осадки при температуре 1150 °С на 40 % в структуре образца формируется ультрамелкозернистая структура, необходимая для деформации материала в условиях сверхпластичности.

4. Осадка при температуре 1200 °С, соответствующей однофазной области, приводит к разрушению образца.

Литература

1. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столофа, У.К. Хагеля. Пер. с англ. В 2 кн. Кн. 2 / Под ред. Р.Е. Шалина. М.: Металлургия, 1995.
2. Белов А.Ф., Аношкин Н.Ф., Фаткуллин О.Х. Структура и свойства гранулируемых никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1984.
3. Белов А.Ф. Настоящее и будущее металлургии гранул // Металлургия гранул. М.: ВИЛС, 1983. Вып. 1. С. 5—13.
4. Гарибов Г.С. Новые наноструктурированные гранулированные материалы для газотурбинных технологий // Технол. легких сплавов. 2014. No. 2. С. 53—56.

5. Гарибов Г.С., Гриц Н.М., Волков А.М., Востриков А.В., Федоренко Е.А. Металловедческие аспекты производства заготовок дисков из гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов методом ГИП // Технол. легких сплавов. 2014. No. 3. С. 54—58.
6. Иноземцев А.А., Аношкин Н.Ф., Башкатов И.Г., Гарибов Г.С., Коряковцев А.С. Применение дисков из гранул жаропрочных никелевых сплавов в серийных ГТД авиационной и наземной техники // Перспективные технологии легких и специальных сплавов. М.: Физматлит, 2006. С. 371—376.
7. Аношкин Н.Ф. Некоторые аспекты качества жаропрочных и высокопрочных материалов, изготавливаемых методом металлургии гранул // Металлургия гранул. М.: ВИЛС, 1986. Вып. 3. С. 3—23.
8. Виноградова Н.И., Еременко В.И., Крыкина Г.С., Маханек Г.В., Петрова С.Н. Влияние высокотемпературной деформации на структуру сплава ЭП962, полученного металлургией гранул // Металлургия гранул. М.: ВИЛС, 1988. Вып. 4. С. 290—294.
9. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). М.: Наука и технологии, 2013.
10. Фаткуллин О.Х., Еременко В.И., Власова О.Н., Гриц Н.М. Повышение механических свойств гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов за счет легирования и обработки давлением // Технол. легких сплавов. 2001. No. 5-6. С. 149—155.
11. Давыдов А.К., Миронов В.И., Кононов С.А., Перевозов А.С. Жаропрочный никелевый сплав для получения изделий методом металлургии гранул: Пат. 2359053 (РФ). 2009.
12. Фаткуллин О.Х., Еременко В.И., Гриц Н.М., Шлыков С.О., Федоренко Е.А. Новый гранулируемый жаропрочный никелевый сплав для изделий, получаемых методом прямого ГИП // Технол. легких сплавов. 1995. No. 6. С. 19—21.
13. Дзугутов М.Я. Пластическая деформация высоколегированных сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1971.
14. Сурикова М.А., Никольская Е.Е., Плечев В.Н. Влияние режимов деформации и термообработки на структуру и механические свойства порошкового жаропрочного сплава // Металлургия гранул. М.: ВИЛС, 1988. Вып. 4. С. 294—304.
15. Churyumov A.Yu., Khomutov M.G., Tsar'kov A.A. Study of the structure and mechanical properties of corrosion-resistant steel with a high concentration of boron at elevated temperatures // Phys. Met. Metallogr. 2014. Vol. 115. No. 8. P. 809—813.

16. Evans R.W., Scharning P.J. Axisymmetric compression test and hot working properties of alloys // Mater. Sci. Technol. 2001. Vol. 17. P. 995—1004.
17. Утяшев Ф.З., Рааб Г.И. Деформационные методы получения и обработки ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов. Уфа: Гилем, 2013.

References

1. Superalloys II / Eds. Ch.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1987.
2. Belov A.F., Anoshkin N.F., Fatkullin O.Kh. Struktura i svoystva granuliruemykh nikelovykh splavov [Structure and properties of powdered nickel-based superalloys] Moscow: Metallurgiya, 1984.
3. Belov A.F. Nastoyashchee i budushchee metallurgii granul [Present and future of powder metallurgy]. In: *Metallurgiya granul [Powder metallurgy]*. Moscow: VILS, 1983. Iss. 1. P. 5—13.
4. Garibov G.S. Novye nanostrukturirovannye granulirovannye materialy dlya gazoturbinnnykh tekhnologii [New nanostructured powdered materials for gas turbine technologies]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2014. No. 2. P. 53—56.
5. Garibov G.S., Gritz N.M., Volkov A.M., Vostrikov A.V., Fedorenko E.A. Metallovedcheskie aspekty proizvodstva zagotovok diskov iz granuliruemykh zharoprochnykh nikelovykh splavov metodom HIP [Physical metallurgy aspects of the production of disks made of powdered Nickel superalloys as-HIP]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2014. No. 3. P. 54—58.
6. Inozemtsev A.A., Anoshkin N.F., Bashkatov I.G., Garibov G.S., Koryakovtsev A.S. Primeneniye diskov iz granul zharoprochnykh nikelovykh splavov v seriinykh GTD aviatsionnoi i nazemnoi tekhniki [The use of disks from powder of Nickel superalloys in serial gas turbines for aircraft and ground equipment]. In: *Perspektivnye tekhnologii legkikh i spetsial'nykh splavov [Advanced technologies of light and special alloy]*. Moscow: Fizmatlit, 2006. P. 371—376.
7. Anoshkin N.F. Nekotorye aspekty kachestva zharoprochnykh i vysokoprochnykh materialov, izgotavlivaemykh metodom metallurgii granul [Some aspects of quality of heat-resistant and high-tensile materials produced by powder metallurgy method]. In: *Metallurgiya granul [Powder metallurgy]*. Moscow: VILS, 1986. Iss. 3. P. 3—23.
8. Vinogradova N.I., Eremenko V.I., Krykina G.S., Makhanek G.V., Petrova S.N. Vliyanie vysokotemperaturnoi deformatsii na strukturu splava EP962, poluchennogo metallurgiei granul [The effect of high-temperature deformation on the structure of the EP-962 alloy received by the powder metallurgy]. In: *Metallurgiya granul [Powder metallurgy]*. Moscow: VILS, 1988. Iss. 4. P. 290—294.
9. Logunov A.V., Shmotin Yu.N. Sovremennye zharoprochnye nikelovye splavy dlya diskov gazovykh turbin (materialy i tekhnologii) [Modern Nickel-base superalloy for disks of gas turbines (materials and technology)]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013.
10. Fatkullin O.Kh., Eremenko V.I., Vlasova O.N., Gritz N.M. Povyshenie mekhanicheskikh svoystv granuliruemykh zharoprochnykh nikelovykh splavov za schet legirovaniya i obrabotki davleniem [Improving of the mechanical properties of the powdered Nickel-based superalloys by alloying and deformation treatment]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2001. No. 5-6. P. 149—155.
11. Davydov A.K., Mironov V.I., Kononov S.A., Perevozov A.S. Zharoprochnyi nikelovyi splav dlya polucheniya izdelii metodom metallurgii granul [Nickel-based alloy for powder metallurgy]: Pat. 2359053 (RF). 2009.
12. Fatkullin O.Kh., Eremenko V.I., Gritz N.M., Shlykov S.O., Fedorenko E.A. Novyi granuliruemyi zharoprochnyi nikelovyi splav dlya izdelii, poluchaemykh metodom pryamogo GIP [New powdered Nickel superalloy obtained by HIP]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 1995. No. 6. P. 19—21.
13. Dzugutov M.Ya. Plasticheskaya deformatsia vysokolegированных сталей и сплавов [Plastic deformation of high-alloyed steels and alloys] Moscow: Metallurgiya, 1971.
14. Surikova M.A., Nikol'skaya E.E., Plechev V.N. Vliyanie rezhimov deformatsii i termoobrabotki na strukturu i mekhanicheskie svoystva poroshkovogo zharoprochnogo splava [The influence of the modes of deformation and heat treatment on structure and mechanical properties of powdered superalloy]. In: *Metallurgiya granul [Powder metallurgy]*. Moscow: VILS, 1988. Iss. 4. P. 294—304.
15. Churyumov A.Yu., Khomutov M.G., Tsar'kov A.A. Study of the structure and mechanical properties of corrosion-resistant steel with a high concentration of boron at elevated temperatures. *Phys. Met. Metallogr.* 2014. Vol. 115. No. 8. P. 809—813.
16. Evans R.W., Scharning P.J. Axisymmetric compression test and hot working properties of alloys. *Mater. Sci. Technol.* 2001. Vol. 17. P. 995—1004.
17. Utyashev F.Z., Raab G.I. Deformatsionnye metody polucheniya i obrabotki ul'tramelkozernistykh i nanostrukturnykh materialov [Deformation methods of receipt and processing of ultrafine-grained and nanostructured materials]. Ufa: Gilem, 2013.

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ И ОСОБЕННОСТЕЙ КОРРОЗИИ ОБРАЗЦОВ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

© 2017 г. Г.В. Клевцов, Р.З. Валиев, В.М. Кушнарченко, Н.А. Клевцова,
Е.Д. Мерсон, И.Н. Пигалева

Тольяттинский государственный университет (ТГУ)

Уфимский государственный авиационный технический университет (УГАТУ)

Оренбургский государственный университет (ОГУ)

Статья поступила в редакцию 08.10.15 г., доработана 12.02.16 г., подписана в печать 16.02.16 г.

Определяли скорость коррозии и исследовали особенности коррозионного повреждения в сероводородсодержащем растворе NACE образцов из алюминиевого сплава АК4-1. Сплав изучали в ультрамелкозернистом состоянии в сравнении с крупнозернистым состоянием, полученным после стандартной обработки Т6 (закалка + старение). Наноструктурирование сплава проводили путем равноканального углового прессования (РКУП). Показано, что скорость коррозии сплава после РКУП в 1,9 раза выше, чем после обработки Т6. При этом в сплаве после РКУП имеет место общая коррозия, а в сплаве в состоянии Т6 помимо общей коррозии наблюдается и язвенная. Коррозионное воздействие оказывает большее влияние на параметры шероховатости поверхности образцов из сплава АК4-1 после РКУП по сравнению с образцами после обработки Т6.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, наноструктурирование, равноканальное угловое прессование (РКУП), сероводородсодержащий раствор, скорость коррозии, коррозионное воздействие, шероховатость поверхности.

Клевцов Г.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика» (НММ) ТГУ (445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14). E-mail: Klevtsov11948@mail.ru.

Валиев Р.З. — докт. физ.-мат. наук, проф., директор Института физики перспективных материалов УГАТУ (450063, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12). E-mail: RZValiev@mail.ru.

Кушнарченко В.М. — докт. техн. наук, профессор кафедры машиностроения ОГУ (460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13). E-mail: vmkushnarenko@mail.ru.

Клевцова Н.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры НММ, ТГУ. E-mail: inshtet@mail.ru.

Мерсон Е.Д. — аспирант кафедры НММ, ТГУ. E-mail: mersoned@gmail.com.

Пигалева И.Н. — инженер кафедры НММ, ТГУ. E-mail: irinal.985@mail.ru.

Для цитирования: Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Кушнарченко В.М., Клевцова Н.А., Мерсон Е.Д., Пигалева И.Н. Исследование скорости и особенностей коррозии образцов из наноструктурированного алюминиевого сплава в сероводородсодержащей среде // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 76–83.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-76-83.

Klevtsov G.V., Valiev R.Z., Kushnarenko V.M., Klevtsova N.A., Merson E.D., Pigaleva I.N.

Study of corrosion rate and features of nanostructured aluminum alloy samples in hydrogen sulfide medium

The study determines corrosion rate and covers corrosion damage specifics of AK4-1 aluminum alloy samples in the NACE hydrogen sulfide solution. The alloy was studied in an ultrafine state as compared to the coarse-grained state obtained after standard T6 treatment (hardening + ageing). The alloy was nanostructured by equal-channel angular pressing (ECAP). It was shown that the alloy corrosion rate after ECAP was 1,9 times higher than after T6 treatment. Thus, general corrosion occurred in the alloy after ECAP, while in the T6 state pit corrosion occurred in the alloy in addition to general corrosion. The corrosive effect had a greater impact on surface roughness of samples made of AK4-1 alloy after ECAP as compared to samples after T6 treatment.

Keywords: aluminum alloy, nanostructuring, equal-channel angular pressing (ECAP), hydrogen sulfide solution, corrosion rate, corrosive effect, surface roughness.

Klevtsov G.V. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of nanotechnologies, materials science and mechanics (NMSM), Togliatti State University (TSU) (445667, Russia, Togliatti, Belorusskaya str., 14). E-mail: Klevtsov11948@mail.ru.

Valiev R.Z. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of Research Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technology University (450063, Russia, Ufa, K. Marks str., 12). E-mail: RZValiev@mail.ru.

Kushnarenko V.M. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of mechanics, Orenburg State University (460018, Russia, Orenburg, Pobedy pr., 13). E-mail: vmkushnarenko@mail.ru.

Klevtsova N.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of NMSM, TSU. E-mail: inshtet@mail.ru.

Merson E.D. — postgraduate student, Department of NMSM, TSU. E-mail: mersoned@gmail.com.

Pigaleva I.N. — engineer, Department of NMSM, TSU. E-mail: irinal.985@mail.ru.

Citation: Klevtsov G.V., Valiev R.Z., Kushnarenko V.M., Klevtsova N.A., Merson E.D., Pigaleva I.N. Issledovanie skorosti i osobennostei korrozii obraztsov iz nanostrukturirovannogo alyuminievogo splava v serovodorodsoderzhashchei srede. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 76–83. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-76-83.

Введение

Объемные наноструктурированные металлические материалы с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, полученные путем интенсивной пластической деформации [1, 2], обладают высокими прочностными характеристиками и твердостью при статическом и циклическом нагружении [1–4]. Поэтому они считаются перспективными для изготовления конструкций и деталей машин, работающих в экстремальных условиях [4–6].

Развитие нефтегазового комплекса связано с широким использованием не только специальных марок сталей, но и легких сплавов, в том числе и алюминиевых. Внедрение в данную отрасль алюминиевых сплавов с УМЗ-структурой в качестве конструкционных материалов видится перспективным. Однако такие важные характеристики наноструктурированных алюминиевых сплавов, как коррозионные свойства и механизмы коррозии в сероводородсодержащей среде, изучены пока крайне слабо [1, 2, 5–7].

Согласно современным теоретическим представлениям [8, 9], коррозия наноструктурированных материалов должна ускоряться в активных средах. Однако на примере Al с УМЗ-структурой [10], а также Cu, Ni, Ti с УМЗ-структурой [11–13] показано, что в таких условиях основные электрохимические характеристики изменяются незначительно по сравнению с крупнозернистым состоянием. С другой стороны, УМЗ-структура, как правило, способствует более равномерному коррозионному повреждению материалов [10–14] по сравнению с крупнозернистой структурой, что, безусловно, способствует минимизации влияния коррозии на механические свойства материалов с УМЗ-структурой.

Целью настоящих исследований являлось определение скорости и особенностей коррозии образцов из наноструктурированного алюминиевого сплава АК4-1 в сероводородсодержащем растворе NACE.

Материал и методики исследования

В качестве исследуемого материала был использован термически упрочняемый алюминиевый сплав АК4-1. Его химический состав следующий, мас. %: Cu — 2,32, Mg — 1,65, Ni — 1,04, Si — 0,06, Fe — 0,10, Mn — 0,047, Cr — 0,003, Zn — 0,017, Ti — 0,020.

Алюминиевый сплав АК4-1 в исходном горячекатаном состоянии (пруток диаметром 40 мм) имел средний размер зерна 40 мкм. Данный сплав исследовали в двух состояниях: после равноканального углового прессования (РКУП) и после стандартной обработки Т6 (закалка + старение).

Для получения УМЗ-состояния была проведена РКУП-обработка сплава при температуре 160 °С, 6 проходов ($\phi = 90^\circ$). После этого средний размер зерна составил 300 нм [15].

Стандартная обработка Т6 включала в себя: нагрев до $t = 530$ °С, выдержку при этой температуре длительностью 1 ч, закалку в воде и старение при $t = 190$ °С в течение 7 ч, охлаждение на воздухе, после чего средний размер зерна составил 40 мкм [15].

Механические свойства сплава после стандартной обработки Т6 и после РКУП представлены в табл. 1.

Перед коррозионными испытаниями поверхности образцов размером $10 \times 10 \times 25$ мм из сплава АК4-1 (как в состоянии Т6, так и после РКУП) подвергали шлифованию. Затем с поверхности образцов стравливали слой металла толщиной 300 ± 10 мкм для удаления деформированного в про-

Таблица 1
**Механические свойства
алюминиевого сплава АК4-1 [15]**

Состояние	<i>HV</i>	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
После Т6	122	370	320	16
После РКУП	126	460	420	8

цессе шлифовки слоя. Травление образцов проводили в концентрированном растворе NaOH с последующим ополаскиванием в 25 %-ном растворе HNO₃. Толщину стравленного слоя оценивали с помощью микрометра путем измерения толщины образца до и после травления.

Коррозионные испытания проводили по ГОСТ 9.913-90 «Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний». В качестве коррозионной среды применяли водный раствор NACE: 5 % NaCl + 0,5 % CH₃COOH, насыщенный H₂S, pH ≤ 3,5, температура раствора составляла 24±3 °C, время выдержки в нем — 96 ч. Сероводород получали из сернистого натрия и соляной кислоты (1:1). Для приготовления коррозионной среды использовали дистиллированную воду (pH = 5,4÷6,6), хлористый натрий (ГОСТ 4233) и уксусную кислоту (ГОСТ 19814) марки ХЧ, газообразный азот не ниже 1 сорта и сероводород, содержащий не более 0,5 % примесей.

При испытаниях в сероводородсодержащей среде коррозионные камеры, систему подачи раствора и сероводорода продували азотом в течение 5—10 мин для удаления кислорода. После этого камеры заполняли коррозионным раствором и продували азотом в течение 1 ч при расходе азота не менее 100 см³/(мин·л_{раств}). Затем через раствор пропускали сероводород с расходом в течение первого часа испытаний не менее 200 см³/(мин·л_{раств}), а в течение остального времени испытаний — не менее 10 см³/(мин·л_{раств}).

Рабочую часть образцов обезжиривали органическими растворителями, ацетоном, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой (по ГОСТ 12026), после чего брали их только за нерабочую часть. Перед постановкой на испытания образцы осматривали и протирали марлевым тампоном, смоченным этиловым спиртом марки А (по ГОСТ 17299). Затем образцы помещали в ячейки и подводили раствор. Объем испытательного раствора составлял 10 см³ на 1 см² поверхности образца.

Перед испытаниями, а также после их окончания и удаления продуктов коррозии с поверхности, промывки дистиллированной водой и высушивания в сушильном шкафу при $t = 100 \pm 2$ °C в течение 3—5 мин, выдержки 24 ч в эксикаторе над осушителем образцы взвешивали на аналитических весах с погрешностью ± 0,0001 г и определяли потерю массы:

$$\Delta m = (m_0 - m_1)/S, \quad (1)$$

где m_0 — масса образца до испытания, кг; m_1 — масса образца после испытания и удаления продуктов коррозии, кг; S — площадь поверхности образца, м².

Массовый показатель скорости коррозии рассчитывали по формуле

$$K = \Delta m/\tau, \quad (2)$$

где τ — продолжительность испытаний, сут.

Глубинный показатель скорости коррозии (Π), характеризующий глубину коррозионного поражения в единицу времени, определяли следующим образом (ГОСТ 13819-68 «Единая система защиты от коррозии и старения»):

$$\Pi = 8,76K/\gamma, \quad (3)$$

где K — массовый показатель, кг/(м²·год); γ — плотность металла, кг/м³.

После проведения коррозионных испытаний и вычисления скорости коррозии по стандартной методике проводили исследование поверхности образцов визуально и с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) «Lext OLS4000» (Olympus, Япония).

В настоящей работе для анализа поверхностей с коррозионными повреждениями был выбран ряд 3D-параметров поверхностной шероховатости, представляющих собой интегральные характеристики поверхности заданной площади (площади снимка при данном увеличении). В качестве таких параметров использовали среднее арифметическое значение высоты профиля (R_a) и среднеквадратичное отклонение профиля (R_q).

Следует, однако, отметить, что данные параметры также учитывают любые другие несовершенства поверхности, имеющие не коррозионную природу, в том числе риски и бороздки, появление которых вызвано механическим воздействием на образец. Тем не менее все образцы были одинаково отшлифованы перед коррозионными испытаниями, а затем одинаково зачищены для удаления продуктов коррозии, поэтому погрешность, связанную с механическим воздействием на образец, можно считать одинаковой для всех образцов. Кроме того, оценивали изменение площади поверхности вследствие коррозионного воздействия. Поскольку развитие коррозионного поражения поверхности сопровождается увеличением развитости ее рельефа, данный параметр также

может служить для оценки степени коррозионного повреждения. Для корректного сравнительного анализа в работе использовали значения площади поверхности, вычисленные с данного кадра и приведенные к площади этого кадра.

Съемку производили при помощи объектива $20\times$ с результирующим увеличением $400\times$; шаг сканирования составлял 0,8 мкм. На каждом образце была выбрана область съемки размером 640×640 мкм, для которой впоследствии вычисляли значения относительной площади поверхности (площади поверхности, приведенной к площади снимка) и 3D-параметров шероховатости поверхности, указанных выше.

Результаты и их обсуждение

Результаты испытаний образцов в сероводородсодержащей среде (табл. 2) показали, что средняя скорость коррозии сплава АК4-1 после РКУП в 1,9 раза выше, чем в состоянии Т6. Данный факт связан, по-видимому, с образованием в процессе РКУП, приводящего к повышению твердости и прочности сплава (см. табл. 1), большого количества дефектов и остаточных напряжений [1, 16]; это совпадает с ранее упомянутыми теоретическими представлениями [8, 9].

На рис. 1 показана поверхность образцов до и после коррозионных испытаний. До испытаний средняя шероховатость поверхности образцов из сплава в состоянии Т6 составляла 10 мкм, РКУП-обработанных — 5,7 мкм (рис. 1, а, б), а после (рис. 1, в, г) — соответственно 8,4 и 3,7 мкм. Таким образом, видно, что шероховатость поверхности образцов из сплава АК4-1 в состоянии Т6 больше, чем после РКУП, как до коррозионных испытаний, так и после них. Причем во всех случаях шероховатость поверхности была выше в образцах до коррозионного воздействия.

Чтобы понять природу таких закономерностей, поверхность образцов исследовали с помощью КЛСМ в форматах 2D (рис. 2) и 3D (рис. 3).

Как показали исследования, до коррозионных испытаний поверхность образцов из сплава АК4-1

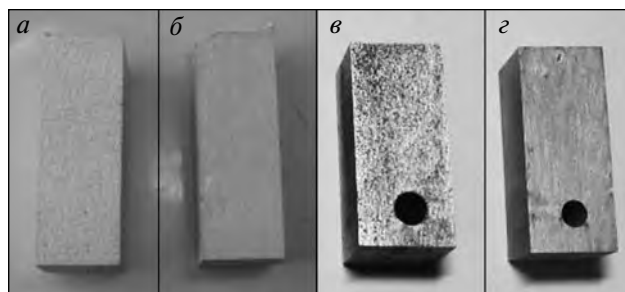


Рис. 1. Образцы из сплава АК4-1 до коррозионных испытаний (а, б) и после (в, г) в состоянии сплава Т6 (а, в) и после РКУП (б, г)

в состоянии Т6 имела ямочный микрорельеф с вытянутыми перемычками (см. рис. 2, а; рис. 3, а), напоминающий вязкий излом [17]. Такой микрорельеф поверхности сформировался после травления образцов в растворе NaOH. Схожий ямочный микрорельеф поверхности образцов имеет место и в сплаве после РКУП. Однако в последнем случае размер ямок меньше (рис. 2, в), а гребни ниже (рис. 3, в).

В процессе коррозионного воздействия сероводородсодержащей среды высота гребней на поверхности образцов уменьшилась. Поэтому после коррозионных испытаний поверхность всех образцов выглядит более сглаженной. Уменьшение высоты гребней свидетельствует о том, что скорость коррозии сплава на гребнях была выше, чем в ямках. Это обусловлено, по-видимому, возникновением в процессе коррозии электрохимического потенциала на гребнях поверхности. Кроме того, на поверхности образцов из сплава в состоянии Т6 видны отдельные коррозионные язвы (см. рис. 2, б и рис. 3, б, отмечено стрелкой), площадь которых занимает около 6 %. На поверхности образцов из сплава после РКУП, в отличие от предыдущего случая, крупных коррозионных язв практически не наблюдается (см. рис. 2, г и рис. 3, г). Такое изменение микрорельефа поверхности образцов свидетельствует о том, что в случае воздействия сероводородсодержащей среды в сплаве после РКУП имеет место общая коррозия, а в сплавах в состоянии Т6 помимо общей коррозии наблюдается небольшое количество язвенной коррозии.

Отсутствие язвенной коррозии на поверхности образцов из сплава после РКУП и незначительное количество язв на поверхности образцов из сплава в состоянии Т6 позволили рассчитать не только массовый показатель усредненной по всей поверх-

Таблица 2

Средняя скорость коррозии сплава АК4-1

Состояние	$K, 10^{-7} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	$P, 10^{-10} \text{ м}/\text{год}$
После Т6	$1,81 \pm 0,8$	$0,67 \pm 0,3$
После РКУП	$3,48 \pm 0,8$	$1,30 \pm 0,3$

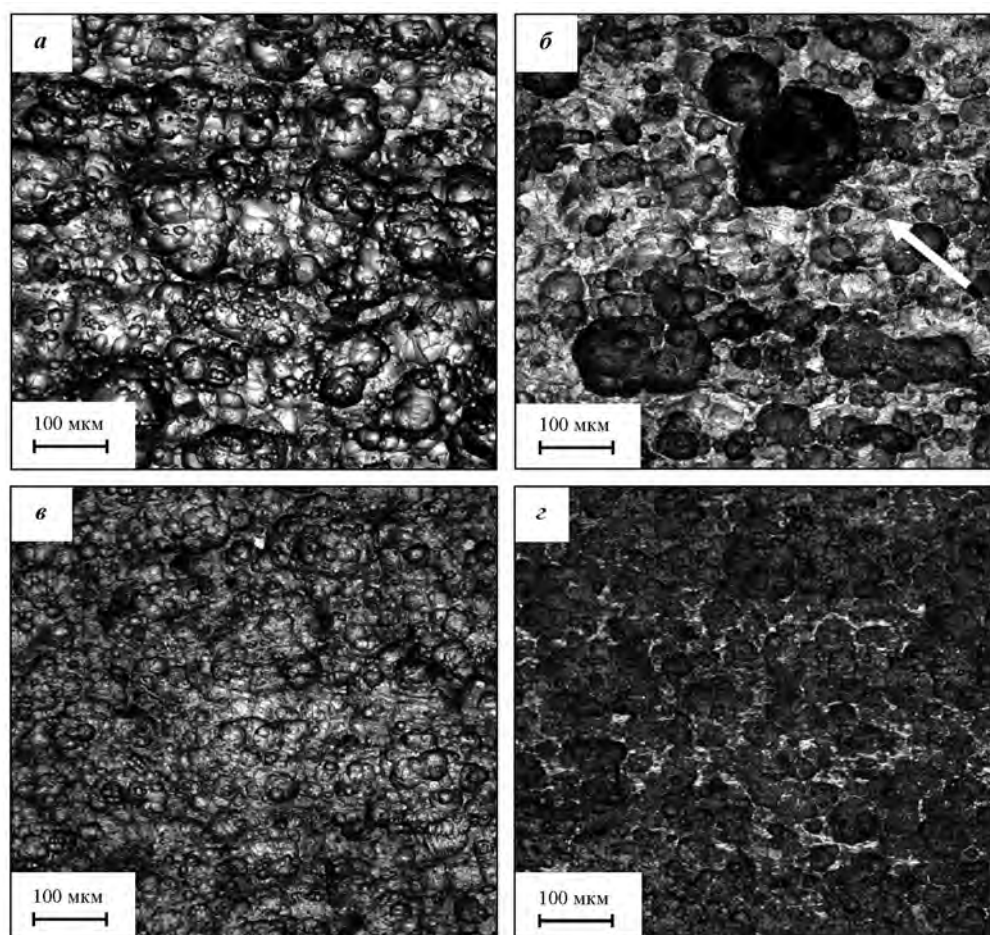


Рис. 2. Поверхность образцов (КЛСМ) в состоянии Т6 (а, б) и после РКУП (в, г) до (а, в) и после (б, г) коррозионных испытаний

ности скорости коррозии образцов (K), но и глубинный (Π) (см. табл. 2).

Эффект сглаживания поверхности образцов после коррозии хорошо иллюстрируют результаты количественной оценки относительной площади поверхности («развернутой поверхности») образцов в различном состоянии сплава (рис. 4). Видно, что самая большая «развернутая поверхность» образцов имеет место в случае сплава в состоянии Т6 до коррозионного испытания; чуть меньше — для сплава после РКУП тоже до испытания (см. рис. 4). После воздействия коррозионной среды, независимо от состояния сплава, «развернутая поверхность» образцов становится меньше.

На рис. 5 представлены параметры шероховатости поверхности образцов — такие, как среднее арифметическое значение

высоты профиля (R_a) и среднеквадратичное отклонение профиля (R_q), до и после коррозии образцов. Относительное изменение вышеуказанных параметров показано в табл. 3.

Анализируя рис. 4, 5 и табл. 3, можно отметить, что до коррозионных испытаний шероховатость поверхности образцов из сплава АК4-1 после РКУП была в 1,8 раза меньше, чем после обработки Т6 (см. табл. 3), причем «разветвлен-

Таблица 3

Отношение параметров шероховатости поверхности образцов из сплава АК4-1 после различных обработок

Т6 РКУП	Т6 + коррозия РКУП + коррозия	Т6 Т6 + коррозия	РКУП РКУП + коррозия
$R_q : R_q$			
1,7	2,1	1,2	1,5
$R_a : R_a$			
1,8	2,0	1,3	1,5

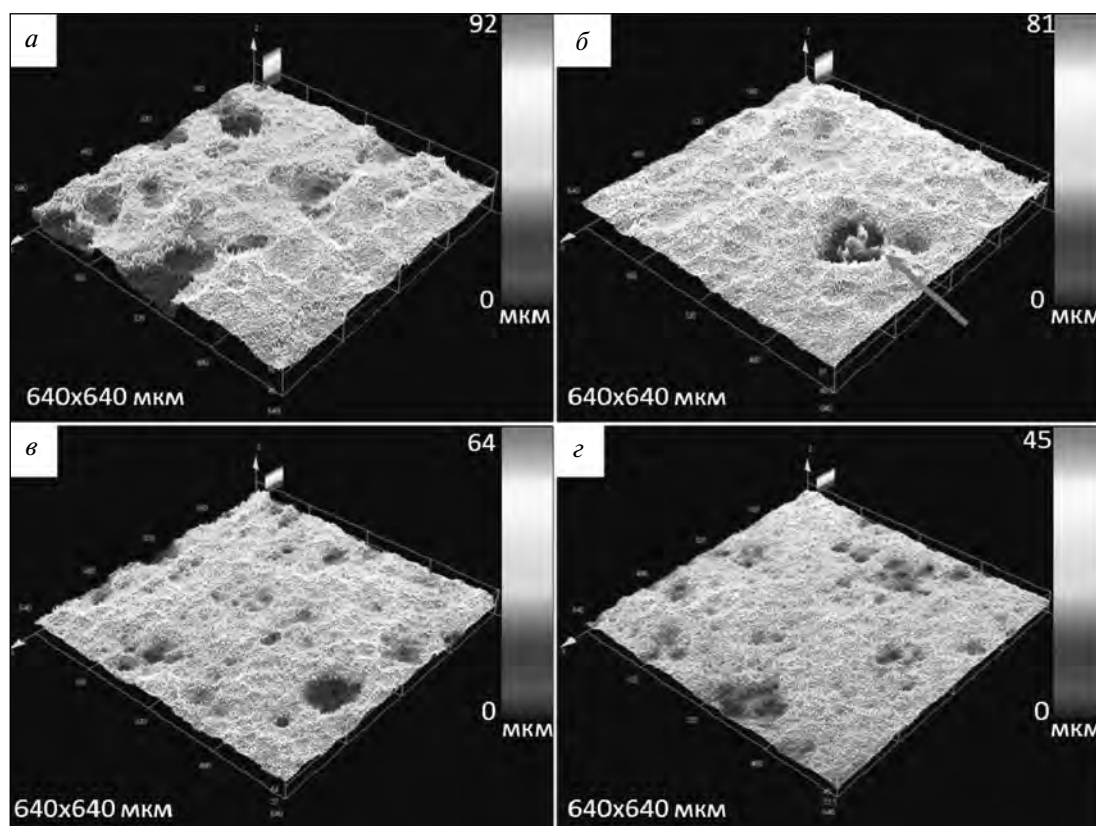


Рис. 3. Снимки в 3D-формате поверхности образцов (КЛСМ) в состоянии Т6 (а, б) и после РКУП (в, з) до (а, в) и после (б, з) коррозионных испытаний

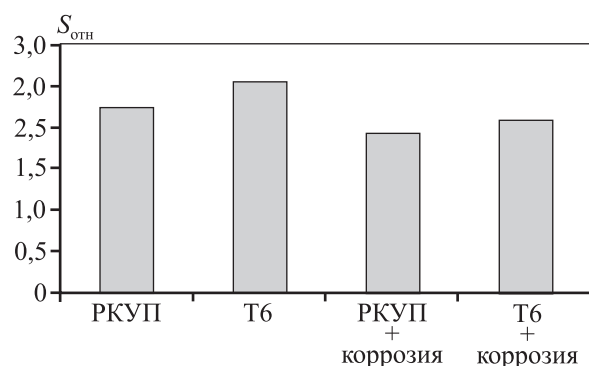


Рис. 4. Относительная площадь поверхности («развернутой поверхности») образцов сплава в различном состоянии

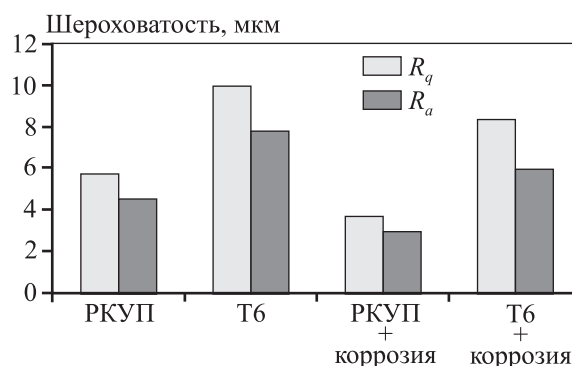


Рис. 5. Параметры шероховатости поверхности образцов сплава в различном состоянии

ная поверхность» отличалась только в 1,2 раза (см. рис. 4). Это, безусловно, связано с различными размерами и формой ямок травления, возникших после травли деформированного слоя металла с поверхности образцов. Примерно во столько же раз (1,7) была меньше величина среднеквадратичного отклонения профиля R_q (см. табл. 3).

После коррозионных испытаний значение R_a у образцов из сплава после РКУП сократилось в 1,5

раза, а после Т6 — только в 1,3 раза (см. табл. 3). При этом «разветвленная поверхность» уменьшилась соответственно в 1,2 и 1,3 раза (см. рис. 4). Значение R_q после коррозионного воздействия также снизилось — в 1,5 раза в случае сплава после РКУП и только в 1,2 раза — для сплава в состоянии Т6 (см. табл. 3). Таким образом, после коррозионных испытаний шероховатость поверхности образцов из сплава после РКУП, по сравнению с Т6-обработкой,

танними, стала меньше в 2,0 раза, а «развернутая поверхность» — только в 1,1 раза. Следовательно, сглаживание поверхности в образцах из сплава после РКУП произошло более интенсивно, а наличие коррозионных язв на поверхности образцов из сплава в состоянии Т6 после коррозии не оказало существенного влияния на величину «развернутой поверхности» ввиду небольшого их количества.

На основании вышеизложенного можно заключить, что сероводородсодержащая коррозионная среда оказывает большее влияние на шероховатость поверхности образцов из сплава АК4-1 после РКУП по сравнению с состоянием Т6. Это хорошо согласуется с данными о более высокой скорости коррозии сплава после РКУП (см. табл. 2).

Заключение

Массовый и глубинный показатели скорости коррозии в сероводородсодержащей среде образцов из сплава АК4-1 после РКУП в 1,9 раза выше, чем в состоянии Т6 (закалка + старение). Однако отсутствие язвенной коррозии в образцах из сплава после РКУП, с практической точки зрения, может быть рассмотрено как положительное явление.

До коррозионных испытаний поверхность всех образцов после химического травления имела ямочный микрорельеф с вытянутыми перемычками, однако в образцах из сплава после РКУП размер ямок был меньше, а гребни ниже. После коррозионного воздействия во всех случаях наблюдалось сглаживание шероховатости поверхности образцов за счет более интенсивной коррозии сплава на гребнях, чем в ямках. Причем из-за более высокой скорости коррозии шероховатость поверхности в образцах из сплава после РКУП уменьшилась в 1,5 раза, а в состоянии Т6 — только в 1,3 раза.

Таким образом, сероводородсодержащая коррозионная среда оказывает большее влияние на сплав АК4-1 после РКУП, нежели после обработки Т6, снижая шероховатость поверхности образцов, что хорошо согласуется с данными о более высокой скорости коррозии сплава после РКУП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-48-02119 р_поволжье_а).

Литература

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
2. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications. Hoboken, New Jersey: TMS, Wiley & Sons, Inc., 2014.
3. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000.
4. Валиев Р.З. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // Росс. нанотехнологии. 2006. Т. 1. No. 1—2. С. 208—216.
5. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы — состояние разработок и перспективы // Персп. материалы. 2001. No. 6. С. 5—11.
6. Белоглазов И.Н., Сырков А.Г. Наноструктурированные металлы и материалы: актуальность проблематики и перспективность исследований // Цвет. металлы. 2005. No. 9. С. 4—5.
7. Hadzima B., Janeček M., Estrin Y., Kim H.S. Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel // Mater. Sci. Eng. A. 2007. Vol. 462. P. 243—247.
8. Ralston K.D., Birbils N., Davies C.H.J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals // Scr. Mater. 2010. Vol. 63. P. 1201—1204.
9. Liu L., Li Y., Wang F.H. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline materials: A review // J. Mater. Sci. Technol. 2010. Vol. 26. P. 1—14.
10. Song Dan, Ma Ai-bin, Jiang Jing-hua, Lin Pin-hua, Yang Dong-hui. Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2009. Vol. 19. P. 1065—1070.
11. Vinogradov A., Mimaki T., Hashimoto S., Valiev R. On the corrosion behaviour of ultrafine-grained copper // Scr. Mater. 1999. Vol. 41. P. 319—326.
12. Rofagha A., Langer R., El-Sherik A.M., Erb U., Palumbo G., Aust K.T. The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel // Scr. Metall. Mater. 1991. Vol. 25. P. 2867—2872.
13. Balyanov A., Kutnyakova J., Amirkhanova N.A., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Liao X.Z., Zhao Y.H., Jiang Y.B., Xu H.F., Lowe T.C., Zhu Y.T. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti // Scr. Mater. 2004. Vol. 51. P. 225—229.
14. Dan Song, Aibin Ma, Jinghua Jiang, Pinghua Lin. Overview on the corrosion behavior of ultra-fine grained materials fabricated by equal-channel angular pressing // Mater. Sci. Forum. 2011. Vols. 667—669. P. 1131—1136.
15. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К., Клевцова Н.А., Хафизова Э.Д., Мерсон Е.Д., Пигалева И.Н. Прочность и механизм разрушения алюминиевого сплава АК4-1 в субмикрокристаллическом состоянии при статическом и ударном нагружении // Фундам. исследования. 2013. No. 8 (2). С. 281—285.

16. Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Хафизова Э.Д., Ганев А.В., Голубовский Е.Р., Волков М.Е. Прочность и усталость ультрамелкозернистого алюминиевого сплава АК4-1 // Вестн. УГАТУ. Машиностроение. 2012. Т. 16. No. 8 (53). С. 104—109.
 17. Клевцов Г.В., Мерсон Е.Д. О возможности использования конфокального лазерного сканирующего микроскопа для исследования микрорельефа поверхности разрушения металлических материалов // Фундам. исследования. 2012. No. 11 (5). С. 1185—1189.
- ## References
1. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. Ob'emnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoistva [Volume nanostructured metallic materials: receiving, structure and properties]. Moscow: Akademkniga, 2007.
 2. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications. Hoboken, New Jersey: TMS, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
 3. Gusev A.I., Rempel' A.A. Nanokristallicheskie materialy [Nanocrystalline materials]. Moscow: Fizmatlit, 2000.
 4. Valiev R.Z. Sozdanie nanostrukturnykh metallov i spлавov s unikal'nymi svoistvami, ispol'zuya intensivnye plasticheskie deformatsii [Creation of nanostructured metals and alloys with unique properties using intensive plastic deformation]. *Rossiiskie nanotekhnologii*. 2006. Vol. 1. No. 1—2. P. 208—216.
 5. Andrievskiy R.A. Nanostrukturnye materialy — sostoyaniye razrabotok i perspektivy [Nanostructured materials — state and prospects of development]. *Perspektivnye materialy*. 2001. No. 6. P. 5—11.
 6. Beloglazov I.N., Syrkov A.G. Nanostrukturirovannye metally i materialy: aktual'nost' problematiki i perspektivnost' issledovaniy [Nanostructuring metals and materials: relevant issues and advanced studies]. *Tsvetnye metally*. 2005. No. 9. P. 4—5.
 7. Hadzima B., Janeček M., Estrin Y., Kim H.S. Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 462. P. 243—247.
 8. Ralston K.D., Birbils N., Davies C.H.J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. *Scr. Mater.* 2010. Vol. 63. P. 1201—1204.
 9. Liu L., Li Y., Wang F.H. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline materials: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. P. 1—14.
 10. Song Dan, Ma Ai-bin, Jiang Jing-hua, Lin Pin-hua, Yang Dong-hui. Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2009. Vol. 19. P. 1065—1070.
 11. Vinogradov A., Mimaki T., Hashimoto S., Valiev R. On the corrosion behaviour of ultrafine-grained copper. *Scr. Mater.* 1999. Vol. 41. P. 319—326.
 12. Rofagha A., Langer R., El-Sherik A.M., Erb U., Palumbo G., Aust K.T. The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel. *Scr. Metall. Mater.* 1991. Vol. 25. P. 2867—2872.
 13. Balyanov A., Kutnyakova J., Amirkhanova N.A., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Liao X.Z., Zhao Y.H., Jiang Y.B., Xu H.F., Lowe T.C., Zhu Y.T. Corrosion resistance of ultra-fine grained Ti. *Scr. Mater.* 2004. Vol. 51. P. 225—229.
 14. Dan Song, Aibin Ma, Jinghua Jiang, Pinghua Lin. Overview on the corrosion behavior of ultra-fine grained materials fabricated by equal-channel angular pressing. *Mater. Sci. Forum*. 2011. Vols. 667—669. P. 113—1136.
 15. Klevtsov G.V., Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Klevtsova N.A., Khafizova E.D., Merson E.D., Pigaleva I.N. Prochnost' i mekhanizm razrusheniya aluminievogo splava AK4-1 v submikrokristallicheskom sostoyanii pri staticheskom i udarnom nagruzheniyakh [Strength and fracture mechanism of aluminum alloy AK4-1 in sub microcrystalline state under static and impact loadings]. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2013. No. 8 (2). P. 281—285.
 16. Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Khafizova E.D., Ganeev A.V., Golubovskii E.R., Volkov M.E. Prochnost' i ustalost' ul'tramelkozernistogo alyuminievogo splava AK4-1 [Strength and fatigue of ultra-fine grained aluminum AK4-1 alloy]. *Vestnik UGATU. Mashinostroenie*. 2012. Vol. 16. No. 8 (53). P. 104—109.
 17. Klevtsov G.V., Merson E.D. O vozmozhnosti ispol'zovaniya konfokal'nogo lazernogo skaniruyushchego mikroskopa dlya issledovaniya mikrorel'efa poverkhnosti razrusheniya metallicheskih materialov [On the possibility of using confocal laser microscope to study the micro relief of the fracture surface of metallic materials]. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2012. No. 11 (5). P. 1185—1189.

АНДРЕЮ ИВАНОВИЧУ РУДСКОМУ – 60 ЛЕТ

19 февраля 2017 г. исполнилось 60 лет ректору Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого академику РАН Андрею Ивановичу Рудскому.

А.И. Рудской — известный ученый в области термомеханической обработки металлов, порошковых материалов, синтеза металломатричных композиционных материалов и материалов для аддитивных технологий. Результаты исследований научной школы А.И. Рудского «Новые



функциональные материалы, технологии их получения и обработки» получили широкое признание не только в Российской Федерации, но и за рубежом.

Основные научные достижения А.И. Рудского связаны с развитием теоретических основ и созданием высокоэффективных технологий получения конструкционных материалов со специальными физико-механическими свойствами и высокими эксплуатационными характеристиками. Он автор более 250 научных работ, в том числе 15 монографий и 8 авторских свидетельств и патентов.

Разработанные А.И. Рудским технологические процессы широко используются на предприятиях различных отраслей промышленности (металлургия, машиностроение, приборостроение, химическая промышленность, специальная техника, судостроительная и авиационная промышленность, медицинское приборостроение).

Благодаря стараниям ректора и ученым вуза университет занимает лидирующие позиции в мировом научно-образовательном сообществе (к примеру, СПбПУ является единственным вузом в России, имеющим свое представительство в Шанхае). Под руководством А.И. Рудского в СПбПУ открыты лаборатории с уникальным оборудованием, успешно работают научные центры, созданные совместно с ведущими зарубежными компаниями, осуществляется подготовка студентов по новым направлениям, выполнен ряд крупных проектов в рамках федеральных целевых программ.

Под руководством ректора и при его непосредственном участии были созданы научно-образо-

вательные кластеры с ведущими вузами и научными центрами РФ и зарубежных стран в области биомедицины, новых материалов и технологий.

Андрей Иванович является членом Президиума Совета при Президенте РФ по модернизации экономики и инновационному развитию России, членом Совета при Президенте РФ по науке и образованию, председателем Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских

ученых и государственной поддержки ведущих научных школ РФ, членом Президиума ВАК, членом Комиссии по кадровым вопросам Совета при Президенте РФ по науке и образованию.

А.И. Рудской — видный организатор научно-образовательной и инновационной деятельности. Он является сопредседателем Координационного совета в области образования «Инженерное дело, технологии и технические науки» при Минобрнауки РФ, членом ряда общественных академий РФ, членом редакционного совета ведущих научных журналов в области металлургии и машиностроения, председателем и членом программных и организационных комитетов многих международных конференций, регулярно выступает на них в качестве приглашенного докладчика.

За успехи в научно-педагогической и общественной деятельности А.И. Рудской удостоен ряда государственных и ведомственных наград: премия Правительства РФ в области науки и техники, премия Правительства РФ в области образования, медаль ордена «За заслуги перед Отечеством» I степени, медаль ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени, медаль им. Д.К. Чернова, медаль им. В.Е. Грум-Гржимайло, медаль им. И. Ньютона (ФРГ), нагрудный знак «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации».

Редакционная коллегия журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» от всей души поздравляет Андрея Ивановича с круглой датой и желает ему крепкого здоровья, семейного счастья и дальнейших творческих успехов!



ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
<http://www.powder.misis.ru/jour>

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» — индекс 80752
Объединенный каталог
«Пресса России» — индекс 44337



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис»

В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
<http://www.cvmets.misis.ru/jour>

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» — индекс 70382
Объединенный каталог
«Пресса России» — индекс 38610

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

