

Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

5 • 2018

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) 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) (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@isis.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. 9,0

Подписано в печать 12.10.2018 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», 2018 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «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

Ананьев М.В. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Белов Н.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

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

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

Гундеров Д.В. — докт. физ.-мат. наук, ИФМК УНЦ РАН, Уфа

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

Залавутдинов Р.Х. — канд. физ.-мат. наук, ИФХЭ РАН, Москва

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

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

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

Мансуров З.А. — докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

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., ИРНИТУ, Иркутск

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

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

Псахье С.Г. — докт. физ.-мат. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИФПМ СО РАН, Томск

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

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

Страумал Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл.

Ткачева О.Ю. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Хина Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

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

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

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

Louzuigne 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., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology,

Freiberg, Germany

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

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

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

Xanthopoulou G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos»,

Agia Paraskevi, Attica, Greece

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

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

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

Izvestiya vuzov

TSVETNAYA METALLURGIYA

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

5 • 2018

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 9,0
Signed print 12.10.2018

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», 2018

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 RANS, 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

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

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

Ananyev M.V. — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

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

Chekmarev A.M. — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. Mendeleev 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

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

Gunderov D.V. — Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

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

Khina B.B. — Dr. Sci., The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

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

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

Mansurov Z.A. — Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

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., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

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

Psakhye S.G. — Dr. Sci., Prof., Corresponding Member of RAS, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia

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

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

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

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

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

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

Straumal B.B. — Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

Tkacheva O.Yu. — Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

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

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

Xanthopoulou G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

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

Zalavutdinov R.Kh. — Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

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 Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Долженков Д.В.**
Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации
Часть 6. Информативность кривых растекания пузырьков

Металлургия цветных металлов

- 16 Нечвоглов О.В., Сергеева С.В., Пикулин К.В., Селиванов Е.Н.**
Разделение меди и никеля при электролизе гранулированного файнштейна

Металлургия редких и благородных металлов

- 23 Будин О.Н., Кропачев А.Н., Агафонов Д.Г., Черепов В.В.**
Изучение карботермического способа вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита

Литейное производство

- 31 Петрова А.В., Баженов В.Е., Колтыгин А.В.**
Прогнозирование недоливов в отливке из сплава МЛ5 и жидкотекучести сплава с использованием компьютерного моделирования
- 39 Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Никитин В.И.**
Исследование структуры и свойств припоев на основе алюминия и цинка в виде литых прутков малых сечений

Обработка металлов давлением

- 48 Каргин В.Р., Дерябин А.Ю.**
Моделирование заключительной стадии прямого прессования крупногабаритных прутков при малых вытяжках

Металловедение и термическая обработка

- 56 Чернышов Е.А., Романов А.Д., Мыльников В.В.**
Некоторые аспекты влияния природы масштабного эффекта при циклических испытаниях на эксплуатацию и надежность изделий из алюминиевых сплавов
- 66 Чурюмов А.Ю., Спасенко В.В., Хажина Д.М., Михайловская А.В., Солонин А.Н., Просвирыков А.С.**
Исследование эволюции структуры двухфазного титанового сплава в процессе термомеханической обработки

Хроника

- 72** К 100-летию со дня рождения Сергея Ивановича Кузнецова

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V.**
Effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth floatation
Part 6. Informativity of bubble spreading curves

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 16 Nechvoglod O.V., Sergeeva S.V., Pikulin K.V., Selivanov E.N.**
Electrolysis of granulated copper-nickel matte

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 23 Budin O.N., Kropachev A.N., Agafonov D.G., Cherepov V.V.**
Study into carbothermic method of titanium raw material decomposition in case of artificially synthesized perovskite

Foundry

- 31 Petrova A.V., Bazhenov V.E., Koltynin A.V.**
Prediction of AZ91 casting misruns and alloy fluidity using numerical simulation
- 39 Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Nikitin V.I.**
Study into structure and properties of solders based on aluminum and zinc in the form of small-section cast bars

Pressure Treatment of Metals

- 48 Kargin V.R., Deryabin A.Yu.**
Simulation of final direct extrusion stage for large rods with low extrusion ratio

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 56 Chernyshov E.A., Romanov A.D., Mylnikov V.V.**
Some aspects of influence exerted by large-scale effect nature at cyclic tests on operation and reliability of aluminum alloy products
- 66 Churyumov A.Yu., Spasenko V.V., Hazhina D.M., Mikhaylovskaya A.V., Solonin A.N., Prosviryakov A.S.**
Study into structural evolution of two-phase titanium alloy during thermal deformation processing

Chronicle

- 72** To the 100th anniversary of the birth of Sergei Ivanovich Kuznetsov

ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ДАВЛЕНИЯ В НАНОПУЗЫРЬКАХ НА ИХ ПРИЛИПАНИЕ К ЧАСТИЦАМ ПРИ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ

Часть 6. Информативность кривых растекания пузырьков¹

© 2018 г. В.И. Мелик-Гайказян, Н.П. Емельянова, Д.В. Долженков

Юго-Западный государственный университет (ЮЗГУ), г. Курск

Статья поступила в редакцию 13.10.17 г., подписана в печать 12.02.18 г.

Рассчитаны кривые растекания (КР) для пузырьков диаметрами (d_e) 1 мм и 1 мкм на подложках с различной смачиваемостью: от предельно гидрофобной (Γ) до предельно гидрофильной (Φ), а также с неполной смачиваемостью (H_x), где $x = 0,8; 0,6; 0,4$ и $0,2$ — доля монослоя ионогенного собирателя под пузырьком. Расчеты проводились на основе результатов численного решения уравнения Лапласа в виде 12-значных таблиц типа таблиц Башфорта и Адамса. Они показали, что, во-первых, полученные КР тождественны рассчитанным ранее для пузырьков с $d_e = 20$ и 10 нм и, таким образом, форма КР неизменна в диапазоне 10^5 , т.е. практически для всех флотационных пузырьков, а во-вторых, что формы КР и их взаимное расположение зависят от смачиваемости подложки. Кривые растекания четко иллюстрируют преимущества прилипания к пузырьку подложки Γ по сравнению с подложкой Φ , а в случае H_x — преимущество подложки с большей долей x . Количественно показано, что даже при малом растекании прилипших к частице нанопузырьков сила их прилипания возрастает в миллиарды раз и на их возросших периметрах могут закрепиться крупные пузырьки и привести частицу к флотации. Если же прилипание крупных пузырьков к нанопузырькам произойдет до растекания последних, то они вместе оторвутся и частица не сфлотирует. По такому механизму флотировались частицы в процессах братьев Бессель, Поттера—Дельпра и двух процессах Φ . Эльмора в конце XIX и начале XX столетий. Рассмотрена перспектива повышения эффективности и экономичности современной пенной флотации путем активации флотации частиц не только нанопузырьками, но и более крупными пузырьками.

Ключевые слова: кривые растекания, уравнение Лапласа, смачиваемость твердой поверхности, нанопузырьки, подложка с предельной гидрофобностью, подложка с предельной гидрофильностью, подложка с неполной смачиваемостью.

Мелик-Гайказян В.И. — докт. хим. наук, проф., рук-ль лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94). E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Емельянова Н.П. — канд. хим. наук, доцент, сотр. лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ.

Долженков Д.В. — аспирант кафедры вычислительной техники ЮЗГУ. E-mail: dmitridolz@mail.ru.

Для цитирования: Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть 6. Информативность кривых растекания пузырьков // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 4–15.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-4-15.

Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V.

Effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth floatation.

Part 6. Informativity of bubble spreading curves

Spreading curves (SCs) are calculated for bubble diameters (d_e) 1 mm and 1 μ m on substrates with different wettability: from maximum-hydrophobicity (Γ) to maximum-hydrophilicity (Φ) as well as incompletely wettable (H_x) ones, where $x = 0,8; 0,6; 0,4$ and $0,2$ is the fraction of an ionized collector monolayer under the bubble. The calculations were based on the results of a numerical solution of the Laplace equation in the form of 12-figure tables such as Bashforth and Adams tables. They demonstrate firstly that the SCs obtained are identical to those calculated for bubbles with $d_e = 20$ and 10 nm, and thus SC shapes are unchanged in the 10^5 range, i.e. virtually for all flotation bubbles, and secondly that SC shapes and their mutual arrangement depend on substrate wettability. Spreading curves clearly illustrate the advantages of substrate Γ adhesion to the bubble in comparison with substrate Φ , and for H_x an advantage of the substrate with a larger fraction of x . It is quantitatively shown that even with small spreading of nanobubbles adhered to the particle, their adherence force increases billion times so that large bubbles can fix on their increased perimeters and lead the particle to flotation. If, however, the adhesion of large bubbles to nanobubbles occurs before spreading of the latter, they will come off together, and the

Публикуется в порядке обсуждения. Части 1–5 опубликованы соответственно в [1–5].

particle will not float. This mechanism was used for particle flotation in the processes of the Bessel brothers, Potter-Delpira and two processes of F. Elmor in the late 19th and early 20th centuries. The prospect of increasing the productivity and cost-efficiency of modern froth flotation by activating particle flotation not only with nanobubbles but also with larger bubbles is considered.

Keywords: spreading curves, Laplace equation, solid surface wettability, nanobubbles, maximum-hydrophobicity substrate, maximum-hydrophilicity substrate, incompletely wettable substrate.

Melik-Gaikazyan V.I. — Dr. Sci. (Chem.), prof., head of the Laboratory of surface phenomena and flotation, South-West State University (SWSU) (305040, Russia, Kursk, 50 let Oktyabrya str., 94). E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Emel'yanova N.P. — Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Laboratory of surface phenomena and flotation, SWSU.

Dolzhenkov D.V. — graduate student, Department of computer science, SWSU. E-mail: dmitridolz@mail.ru.

Citation: Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 6. Informativnost' krivyykh rastekaniya puzyr'kov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 5. P. 4–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-4-15.

10. Возрастание в миллиарды раз силы прилипания к подложке растекшегося нанопузырька

Справедливость этого утверждения подтверждается приведенным ниже прецизионным расчетом, выполненным на основе трех обстоятельств.

1. Теоретическое уравнение Лапласа (1806 г.), позволившее после его преобразования Дж.К. Адамсом (в 1855 г.) связать форму β симметричного пузырька с его параметрами в виде точных безразмерных таблиц Башфорта и Адамса (ТБА), опубликованных в 1883 г. [6].

Образец современной таблицы типа ТБА, дополненной графой с безразмерным параметром P/b^2 (площадь криволинейной поверхности пузырька), приведен в [1] для пояснения числового примера расчета энергетической возможности самопроизвольного (т.е. с убылью энергии) перехода свободного пузырька A в прилипший к частице пузырек M , или элементарного акта флотации, названного так в 1933 г. акад. А.Н. Фрумкиным [7].

2. Фактор интенсивности, так же как и фактор экстенсивности (он в упомянутом расчете не применяется), сформулированные философом Г.В.Ф. Гегелем в 1812 г. в его труде «Наука логики» [8]. В конце XIX столетия эти понятия были использованы Дж.У. Гиббсом в созданной им термодинамике [9–12].

Фактор интенсивности позволил в представленном ниже расчете выбрать рациональную последовательность форм β , соответствующих процессу растекания пузырька по твердой подложке.

3. Уравнение Фрумкина—Кабанова (1933 г.) [13, 14]. Оно явилось результатом экспериментального исследования вопроса о природе сил, действующих между подложкой и прилипшим к ней пузырьком.

Их оказалось три: капиллярные силы прилипания (F_1) и отрыва (F_3), а также гравитационная сила отрыва (F_2), равная архимедовой силе пузырька.

Силы связаны уравнением

$$F_1 = F_2 + F_3, \quad (1)$$

или в развернутом виде:

$$\pi a \sigma \sin \theta = V_M \delta g + \frac{1}{4} P_K \pi a^2, \quad (2)$$

где a — диаметр периметра основания пузырька; σ — поверхностное натяжение на поверхности пузырька; θ — краевой угол; V_M — объем пузырька; δ — разность плотностей жидкости и газа; g — ускорение свободного падения; P_K — капиллярное давление газа в пузырьке.

Рассмотрим теперь, каким образом нанопузырьки, прилипнув к частицам, способствуют их флотации. Эта задача возникла в конце XIX — начале XX столетий, когда исследователи тщетно пытались понять причину успешности первых 4-х процессов пенной флотации — братьев Бессель, Поттера—Дельпра и двух процессов Эльмора [15, 16]. Примерами таких попыток могут служить статьи [17] и некоторые библиографические источники к ней.

Общим у этих 4-х процессов с позиций сегодняшнего дня являются:

1) применение пузырьков зародышевого размера, разных по своей природе (пузырьки пара, воздуха, углекислоты, продуктов электролиза), приводит к селективному разделению частиц минералов (почему?);

2) неиспользование реагентов, способных избирательно изменять смачиваемость поверхности твердых частиц, указывает, что, возможно, микропузырьки, по-разному растекаясь по поверхности разделяемых частиц, создают условия для их селекции;

3) продолжительное применение этих процессов в промышленности (от года до многих лет) свидетельствует, что в их основе лежат определенные свойства маленьких пузырьков, выяснение которых важно для повышения эффективности и экономичности современного процесса пенной флотации.

Ранее [3, с. 8] эти вопросы решались в какой-то мере вербально, а сейчас стало возможно их количественное решение на основе 12-значных таблиц типа ТБА. В итоговых таблицах результаты проведенных расчетов представлены со значительно меньшим числом значащих цифр, чтобы уместить все результаты расчета, не увеличивая размер таблицы.

На рис. 1 в соответствии с фактором интенсивности приведены 4 формы растекающегося нанопузырька ($\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$; $-2,001 \cdot 10^{-11}$; $-2,1 \cdot 10^{-11}$ и $-6,0 \cdot 10^{-11}$), построенные компьютером, через которые при растекании проходит меридиональный контур пузырька, причем второе β больше первого по модулю всего на 0,001, третье больше первого на 0,1, а четвертое в 3 раза больше первого. Допустим

условно, что это три стадии растекания нанопузырька: *I*, *II*, *III*.

В табл. 1 в графах 4–10 содержатся вычисленные на основе ТБА значения параметров пузырька *M* для указанных форм β : капиллярное давление газа в пузырьке (P_{KM}), объем пузырька (V_M), диаметр (a) периметра его основания, краевой угол (θ) и силы F_1 , F_2 и F_3 , для расчета которых использовались перечисленные выше параметры.

В графе *II* табл. 1 показан рост силы прилипания F_1 — более чем в миллиард раз — даже на начальном этапе (стадия *I*) весьма малого самопроизвольного растекания пузырька:

$$\frac{(F_1)_I}{(F_1)_0} = \frac{2,688 \cdot 10^{-10}}{1,869 \cdot 10^{-19}} = 1,44 \cdot 10^9. \quad (3)$$

Дальнейшее растекание пузырька увеличивает это соотношение до $13,2 \cdot 10^9$ и $46,2 \cdot 10^9$, и это, казалось, означает, что на периметре растекшегося нанопузырька может закрепиться значительно больший транспортный пузырек и привести к флотации частицы. Проверим это расчетом.

Необходимо заметить, что, согласно уравне-

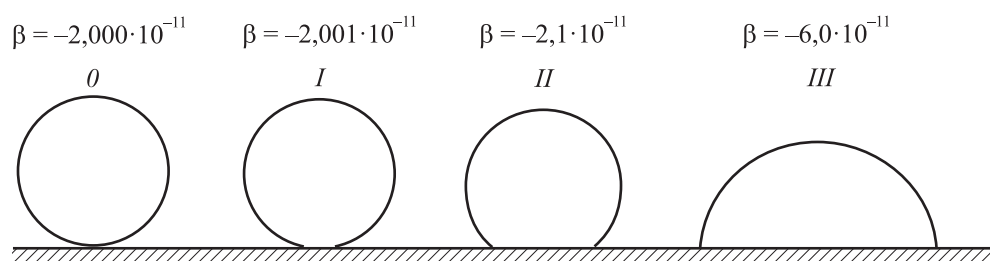


Рис. 1. Стадии растекания нанопузырька (0, *I*, *II*, *III*) от начальной формы $\beta = -2,000 \cdot 10^{-11}$

Таблица 1

Параметры растекающегося нанопузырька *M* с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$, диаметром $d_e = 24$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м, а также соответствующие стадиям растекания значения сил, входящих в уравнение Фрумкина–Кабанова

№ п/п	Стадия	$-\beta \cdot 10^{11}$	$P_{KM}, 10^6 \text{ Н/м}^2$	$V_M, 10^{-24} \text{ м}^3$	$a, \text{ м}$	$\theta, \text{ град}$	$F_1, \text{ Н}$	$F_2, 10^{-19} \text{ Н}$	$F_3, \text{ Н}$	$(F_1)_n/(F_1)_0$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0	2,0	11,71	7,15	$1,112 \cdot 10^{-13}$	0,00044	$1,869 \cdot 10^{-19}$	0,701	$1,138 \cdot 10^{-19}$	—
2	<i>I</i>	2,001	11,71	7,15	$5,406 \cdot 10^{-9}$	13,07	$2,688 \cdot 10^{-10}$	0,701	$2,688 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^9$
3	<i>II</i>	2,1	11,43	7,33	$1,658 \cdot 10^{-8}$	42,59	$2,467 \cdot 10^{-9}$	0,718	$2,467 \cdot 10^{-9}$	$13,2 \cdot 10^9$
4	<i>III</i>	6,0	6,763	12,39	$4,028 \cdot 10^{-8}$	103,11	$8,626 \cdot 10^{-9}$	1,214	$8,616 \cdot 10^{-9}$	$46,2 \cdot 10^9$
Примечание. P_{KM} — капиллярное давление в прилипшем пузырьке <i>M</i> ; V_M — объем пузырька; a — диаметр периметра контакта пузырька с подложкой; θ — краевой угол; F_1 — капиллярная сила прилипания пузырька к подложке; F_2 — архимедова сила отрыва; F_3 — капиллярная сила отрыва пузырька; $(F_1)_n/(F_1)_0$ — кратность роста силы прилипания при растекании по сравнению с начальным ее значением.										

нию (1), при малом объеме пузырька (нанопузырька) силы F_1 и F_3 практически должны быть одинаковыми. Однако с ростом объема пузырька соотношение между этими силами меняется из-за уменьшения F_3 . В точке перегиба на меридиональном контуре пузырька сила F_3 станет равной F_2 и при дальнейшем увеличении объема пузырька продолжит быстро убывать [18, с. 9, 10, рис. 7].

10.1. К механизму активации флотации растекающимися нанопузырьками

В реальности растекающийся нанопузырек, по-видимому, с самого начала коалесцирует с мелкими пузырьками, находящимися в окружающей его среде. При этом его объем, форма и другие параметры непрерывно изменяются, и рассчитать что-либо невозможно. В связи с этим для расчета рационально допустить, что начальный пузырек растекается до стадий *I*, *II*, *III* (см. рис. 1 и табл. 1) и только после этого в каждой стадии начинается

коалесценция, причем не с маленькими пузырьками среды, а со значительно большими его собственными объемами на 1–2 порядка. Далее уже этот пузырек занимает место начального растекшегося пузырька на поверхности частицы. Затем с ним коалесцирует другой еще более крупный пузырек с известными параметрами, и уже он заменит на подложке своего предшественника.

Для этих больших пузырьков известны их β , V и прочие параметры. Неизменным для каждой стадии остается диаметр a периметра основания растекшегося пузырька. Тогда на всех этапах растекания и коалесценции формы пузырьков и их параметры будут известными.

Результаты расчета представлены в табл. 2. В нулевой строке табл. 2 повторена первая строка табл. 1, содержащая параметры исходного пузырька, а затем последовательно рассматриваются результаты коалесценции на стадиях *I* (строки 1–5), *II* (строки 6–10) и *III* (строки 11–15). Причем стро-

Таблица 2

Параметры растекающегося нанопузырька с начальной формой $\beta = -2,0 \cdot 10^{-11}$ и диаметром $d_e = 24$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м, а затем коалесцирующего с пузырьками среды на *I*, *II* и *III* стадиях растекания

№ п/п	Стадия	$-\beta$	$\frac{P_{KM}}{10^6 \text{ Н/м}^2}$	$V_M, \text{ м}^3$	$a, \text{ м}$	$\theta, \text{ град}$	$F_1, \text{ Н}$	$F_2, \text{ Н}$	$F_3, \text{ Н}$	$(F_1)_n/(F_1)_o$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	0	$2,0 \cdot 10^{-11}$	11,71	$7,15 \cdot 10^{-24}$	$1,112 \cdot 10^{-13}$	0,00044	$1,869 \cdot 10^{-19}$	$0,701 \cdot 10^{-19}$	$1,138 \cdot 10^{-19}$	—
Параметры коалесцирующего нанопузырька после <i>I</i> стадии растекания										
1	<i>I</i>	$2,001 \cdot 10^{-11}$	11,71	$7,15 \cdot 10^{-24}$	$5,406 \cdot 10^{-9}$	13,07	$2,688 \cdot 10^{-10}$	$0,701 \cdot 10^{-19}$	$2,688 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^9$
2		$3,5 \cdot 10^{-10}$	2,80	$5,24 \cdot 10^{-22}$	—	3,10	$6,428 \cdot 10^{-11}$	$5,131 \cdot 10^{-18}$	$6,426 \cdot 10^{-11}$	$0,34 \cdot 10^9$
3		$1,4 \cdot 10^{-9}$	1,40	$4,19 \cdot 10^{-21}$	—	1,55	$3,213 \cdot 10^{-11}$	$4,105 \cdot 10^{-17}$	$3,213 \cdot 10^{-11}$	$0,17 \cdot 10^9$
4		$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,14	$4,19 \cdot 10^{-18}$	—	0,16	$3,255 \cdot 10^{-12}$	$4,105 \cdot 10^{-14}$	$3,213 \cdot 10^{-12}$	$0,02 \cdot 10^9$
5		$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,03	—	—	—	—	—	—	—
Параметры коалесцирующего нанопузырька после <i>II</i> стадии растекания										
6	<i>II</i>	$2,1 \cdot 10^{-11}$	11,43	$7,33 \cdot 10^{-24}$	$1,658 \cdot 10^{-8}$	42,59	$2,467 \cdot 10^{-9}$	$0,718 \cdot 10^{-19}$	$2,467 \cdot 10^{-9}$	$13,2 \cdot 10^9$
7		$3,5 \cdot 10^{-10}$	2,80	$5,24 \cdot 10^{-22}$	—	9,55	$6,046 \cdot 10^{-10}$	$5,130 \cdot 10^{-18}$	$6,044 \cdot 10^{-10}$	$3,23 \cdot 10^9$
8		$3,5 \cdot 10^{-8}$	0,28	$5,24 \cdot 10^{-19}$	—	0,95	$6,044 \cdot 10^{-11}$	$5,131 \cdot 10^{-15}$	$6,044 \cdot 10^{-11}$	$0,32 \cdot 10^9$
9		$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,03	$5,24 \cdot 10^{-16}$	—	0,18	$1,126 \cdot 10^{-11}$	$5,131 \cdot 10^{-12}$	$6,044 \cdot 10^{-12}$	$0,06 \cdot 10^9$
10		$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,01	—	—	—	—	—	—	—
Параметры коалесцирующего нанопузырька после <i>III</i> стадии растекания										
11	<i>III</i>	$6,0 \cdot 10^{-11}$	6,76	$12,39 \cdot 10^{-24}$	$4,028 \cdot 10^{-8}$	103,11	$8,626 \cdot 10^{-9}$	$1,214 \cdot 10^{-19}$	$8,616 \cdot 10^{-9}$	$46,2 \cdot 10^9$
12		$1,4 \cdot 10^{-9}$	1,40	$4,19 \cdot 10^{-21}$	—	11,62	$1,784 \cdot 10^{-9}$	$4,104 \cdot 10^{-17}$	$1,784 \cdot 10^{-9}$	$9,55 \cdot 10^9$
13		$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,14	$4,19 \cdot 10^{-18}$	—	1,15	$1,784 \cdot 10^{-10}$	$4,105 \cdot 10^{-14}$	$1,784 \cdot 10^{-10}$	$0,96 \cdot 10^9$
14		$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,02	$1,81 \cdot 10^{-15}$	—	0,27	$4,145 \cdot 10^{-11}$	$1,773 \cdot 10^{-11}$	$2,359 \cdot 10^{-11}$	$0,22 \cdot 10^9$
15		$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,01	—	—	—	—	—	—	—

ки I, 6 и II повторяют строки 2, 3 и 4 табл. 1, поскольку в них приведены характеристики пузырьков на начальном этапе каждой стадии.

В графе 3 табл. 2 указаны формы β пузырьков, последовательно коалесцирующих с растекающимся пузырьком, в графе 4 — уменьшающееся капиллярное давление P_{KM} на каждой стадии растекания и коалесценции, в графе 5 — растущий объем V_M пузырька, в графе 6 — величина сохраняющегося неизменным диаметра a , в графе 7 — уменьшающийся после каждой коалесценции угол θ вплоть до его значения, при котором пузырек отрывается (если он не привел до этого частицу к флотации), в графах 8–10 — растущие значения сил F_1 , F_2 и F_3 , а в графе 11 — отношение сил F_1 , отвечающих данной стадии растекания и коалесценции, к начальному значению F_1 в нулевой строке.

Подытожим результаты, полученные в табл. 2.

В графе 5 показано, что на периметре растекающегося нанопузырька в результате коалесценции действительно может закрепиться больший по объему пузырек: в I стадии — на шесть порядков, во II — на восемь, в III — на девять порядков (или, соответственно, в миллион, в 100 миллионов и в миллиард раз), чем исходный растекавшийся нанопузырек.

Отсюда вывод — именно самопроизвольное растекание прилипших к частицам нанопузырьков создает условия для их флотации в процессах Бесселя, Поттера—Дельпра и в обоих процессах Эльмора.

Если коалесценция большого пузырька с прилипшим нанопузырьком состоится до растекания последнего, то они вместе оторвутся от частицы и флотации не произойдет.

11. Зависимость формы кривых растекания от крупности пузырьков и смачиваемости подложки

Расчет предпринимается для оценки влияния каждого из указанных параметров на форму кривых растекания (КР). Рассмотрим это детально.

11.1. Влияние размера пузырьков на форму КР

Расчет КР рационально проводить поначалу на предельно гидрофобной подложке (Γ), поскольку это проще [3–5]. При расчете используются следующие 8 параметров пузырька: форма (β), радиус кривизны в куполе (b), капиллярное давление (P_K) газа в пузырьке, его объем (V_M), площадь его

криволинейной поверхности (Π_M), их приращения (ΔV_M и $\Delta \Pi_M$), а также диаметр (a) периметра контакта пузырька и подложки. Кроме того, для оценки начального размера пузырька применяется его экваториальный диаметр $d_e \approx 2b$, но в расчетах d_e не участвует. Вместо него используется радиус b , который входит в уравнение Лапласа.

Заметим также, что в процессе растекания все 8 параметров пузырька непрерывно меняются, а площадь (Π_0) его контакта с подложкой и ее изменение ($\Delta \Pi_0$) при растекании на подложке Γ вообще не должны учитываться [5].

Кривые растекания представлены двумя энергетическими зависимостями. Первая отражает работу расширения газа $\Sigma P_K \cdot \Delta V_M$ в растекающемся пузырьке, а вторая — изменение поверхностной энергии $\Sigma \sigma \cdot \Delta \Pi_M$ того же пузырька. Первая работа обеспечивает энергетически процесс растекания и изменение $\Sigma \sigma \cdot \Delta \Pi_M$, пока площадь криволинейной поверхности Π_M не станет уменьшаться ($-\Delta \Pi_M$) на некотором этапе растекания. Тогда величина выделяющейся поверхностной энергии $-\Sigma \sigma \cdot \Delta \Pi_M$ станет вторым, более мощным (см. на ординаты точек кривых), хотя и временным, источником энергетического обеспечения процесса растекания пузырька.

На рис. 2 приведены КР, рассчитанные для пузырьков с начальным диаметром $d_e = 3,0; 2,0; 1,0; 0,1; 0,01$ и $0,001$ мм с соответствующими им формами $\beta = -3,15 \cdot 10^{-1}; -1,4 \cdot 10^{-1}; -3,5 \cdot 10^{-2}; -3,5 \cdot 10^{-4}; -3,5 \cdot 10^{-6}$ и $-3,5 \cdot 10^{-8}$, растекающихся по гидрофобной подложке Γ . Формы кривых практически одинаковы и совпадают с опубликованными ранее [5, рис. 3, а для $d_e = 20$ нм и рис. 4, а для $d_e = 10$ нм], а также [4, рис. 1, а для $d_e = 20$ нм и рис. 1, б для $d_e = 200$ нм]. Отличие имеется только в случае [4, рис. 1, в] для пузырька с $d_e = 2,0$ мм. К сожалению, эти КР ошибочные. Ошибка обусловлена погрешностями, допущенными при расчете безразмерных объема и площади криволинейной поверхности (V/b^3 и Π/b^2) в ТБА. В подтверждение того, что новая форма КР для $d_e = 2,0$ мм правильна, приведены КР для пузырьков соседних размеров диаметром 3,0 и 1,0 мм.

Таким образом, формы кривых растекания, рассчитанные для подложки Γ , практически неизменны для пузырьков диаметром от 3,0 мм до 10 нм, т.е. в диапазоне, когда размер пузырьков изменяется в $3,0 \cdot 10^{-3}/10 \cdot 10^{-9} = 3 \cdot 10^5$ раз.

Надо заметить, что теоретическая возможность расчета растекания пузырьков на гидрофобной

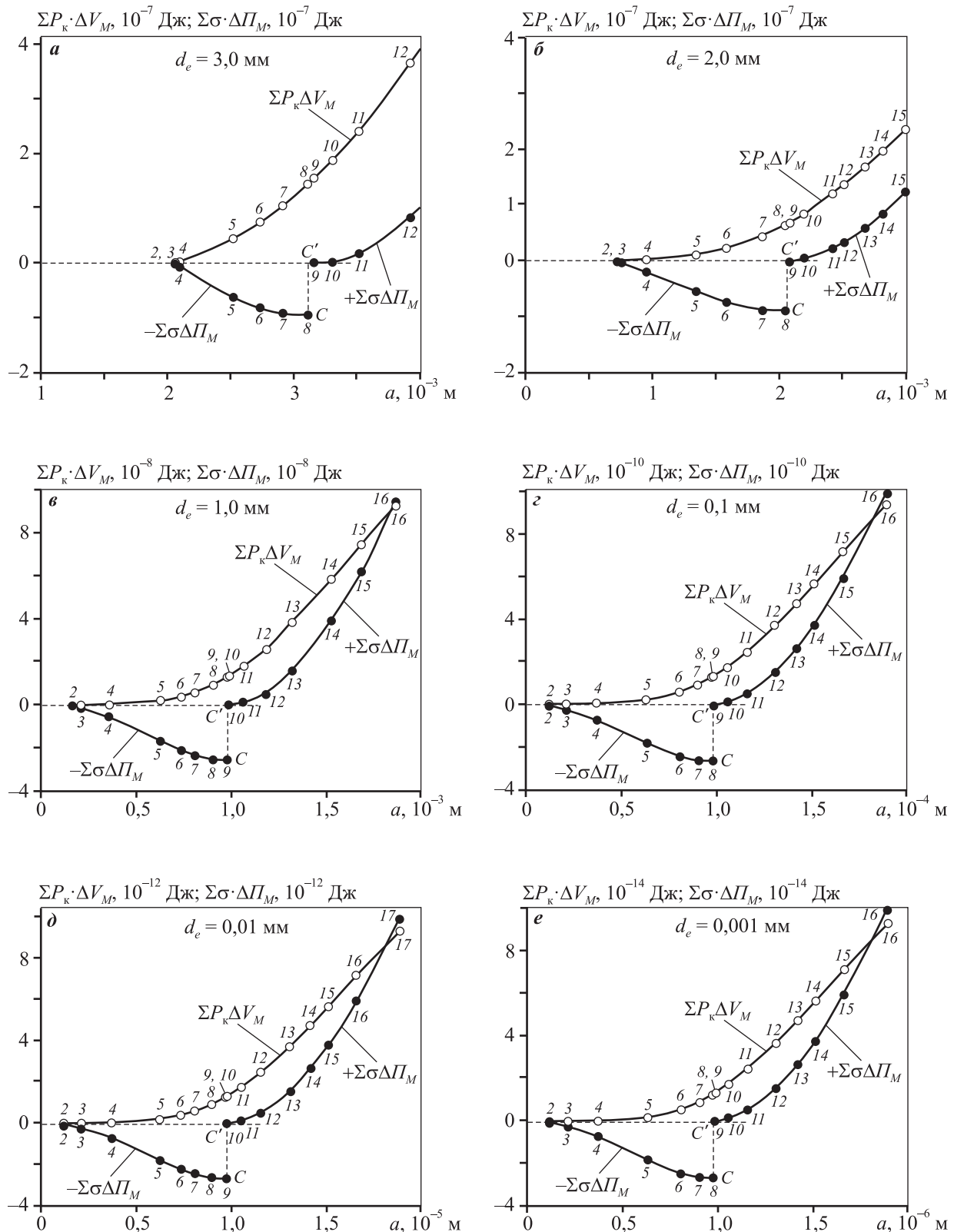


Рис. 2. Кривые растекания, рассчитанные для сидящих на гидрофобной поверхности Γ пузырьков разной крупности с начальными диаметрами d_e и формами β : 3,0 мм и $-3,15 \cdot 10^{-1}$ (а); 2,0 мм и $-1,4 \cdot 10^{-1}$ (б); 1,0 мм и $-3,5 \cdot 10^{-2}$ (в); 0,1 мм и $-3,5 \cdot 10^{-4}$ (г); 0,01 мм и $-3,5 \cdot 10^{-6}$ (д); 0,001 мм и $-3,5 \cdot 10^{-8}$ (е) соответственно. Буквами С и С' обозначены точки кажущегося разрыва кривых

поверхности не означает, что они действительно будут растекаться и активировать флотацию. Но они могут растечься, если будут устранены препятствия к растеканию, например, посредством реагентов.

11.2. К контролю точности значений V/b^3 и Π/b^2 , вводимых в таблицы типа ТБА

Дж.К. Адамс при разработке метода численного решения уравнения Лапласа в 1855 г. [6] предусмотрел эффективный способ контроля точности всех вычисляемых параметров (b/ρ ; x/b ; z/b и ϕ), входящих в это уравнение. Однако контроля точности расчета безразмерных значений объемов (V/b^3) формы не производилось. Не был он предусмотрен и для вводимых в ТБА безразмерных значений криволинейной поверхности (Π/b^2) формы.

Неизменность формы КР на подложках Γ , рассчитанных для пузырьков в широком диапазоне

их размеров (п. 11.1), позволяет рекомендовать в качестве контроля точности значений V/b^3 и Π/b^2 расчет КР, поскольку при ошибочности этих значений формы КР получаются искаженными.

11.3. Влияние смачиваемости подложки на форму КР

Методика расчета кривых растекания на подложках Γ , Φ и H_x была подробно описана в [4, 5].

В табл. 3 приведены расчеты КР для пузырька с начальным диаметром $d_e = 1,0$ мм и формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-2}$ на подложках Γ , Φ и H_x , а сами КР представлены на рис. 3.

В табл. 4 приведены расчеты КР для пузырька с начальным диаметром $d_e = 1,0$ мкм и формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-8}$ на подложках Γ , Φ и H_x , а сами КР — на рис. 4.

Форма кривых растекания очень зависима от смачиваемости подложки, но для одинаковых но-

Таблица 3

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-2}$ и $d_e = 1$ мм при $\sigma = 0,070$ Н/м по подложкам Γ , Φ и H_x

№ п/п	$-\beta \cdot 10^2$	$a, 10^{-3}$ м	$\Sigma P_k \cdot \Delta V_M, 10^{-8}$ Дж	$\Sigma \sigma [\Delta \Pi_M + (1-x) \Delta \Pi_a] \cdot 10^8$, Дж						$K_a = a_n/a_1$	$K_\theta = \theta_n/\theta_1$	θ , град
				$x = 1,0$	$x = 0,8$	$x = 0,6$	$x = 0,4$	$x = 0,2$	$x = 0$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	3,5	0,1584										17,78
2	3,5001	0,1648	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-0,0114	-0,0091	-0,0068	-0,0045	-0,0022	$6,0 \cdot 10^{-5}$	1,0	1,0	17,79
3	3,501	0,2073	0,0021	-0,0970	-0,0774	-0,0577	-0,0380	-0,0183	0,0014	1,3	1,0	18,46
4	3,51	0,3532	0,0210	-0,5202	-0,4106	-0,3010	-0,1914	-0,0818	0,0278	2,2	1,4	24,13
5	3,6	0,6238	0,2060	-1,6482	-1,2480	-0,8477	-0,4474	0,0347	0,3531	3,9	2,2	39,34
6	3,7	0,7334	0,4062	-2,0939	-1,5301	-0,9662	0,0451	0,2434	0,7255	4,6	2,6	46,4
7	3,8	0,8050	0,6012	-2,3289	-1,6439	0,0072	0,1735	0,4928	1,0960	5,1	2,9	51,2
8	4,0	0,9042	0,9741	-2,5284	-1,6570	0,1805	0,5332	1,0389	1,8285	5,7	3,3	57,9
9	4,2	0,9761	1,3293	-2,5542	0,1229	0,4521	0,9534	1,6078	2,5461	6,2	3,5	62,9
10	4,22	0,9823	1,3638	0,0035	0,1397	0,4821	0,9967	1,6644	2,6158	6,2	3,6	63,3
11	4,5	1,0589	1,8295	0,1210	0,4291	0,9435	1,6300	2,4696	3,5930	6,7	3,9	68,5
12	5,0	1,1810	2,5873	0,5165	1,1254	1,9405	2,9278	4,0682	5,4924	7,5	4,2	75,3
13	6,0	1,3161	3,8769	1,5801	2,5599	3,7461	5,1043	6,6157	8,4109	8,3	4,7	84,4
14	8,0	1,5260	5,8689	3,9239	5,5598	7,4020	9,4163	11,5837	14,0349	9,6	5,4	95,2
15	10,0	1,6813	7,4504	6,2114	8,3949	10,785	13,3466	16,0616	19,0605	10,6	5,7	101,8
16	13,0	1,8631	9,3082	9,4131	12,3051	15,4034	18,6739	22,0974	25,8048	11,8	6,1	108,5
				Γ	H_x				Φ			

Примечание. 1. Смачиваемость поверхности в графах 5 и 10 соответствует подложкам Γ и Φ , а в графах 6÷9 — подложкам H_x .

2. Сплошная ступенчатая линия ограничивает область безусловного растекания пузырька по подложке, а пунктирная — область энергетически невозможного растекания.

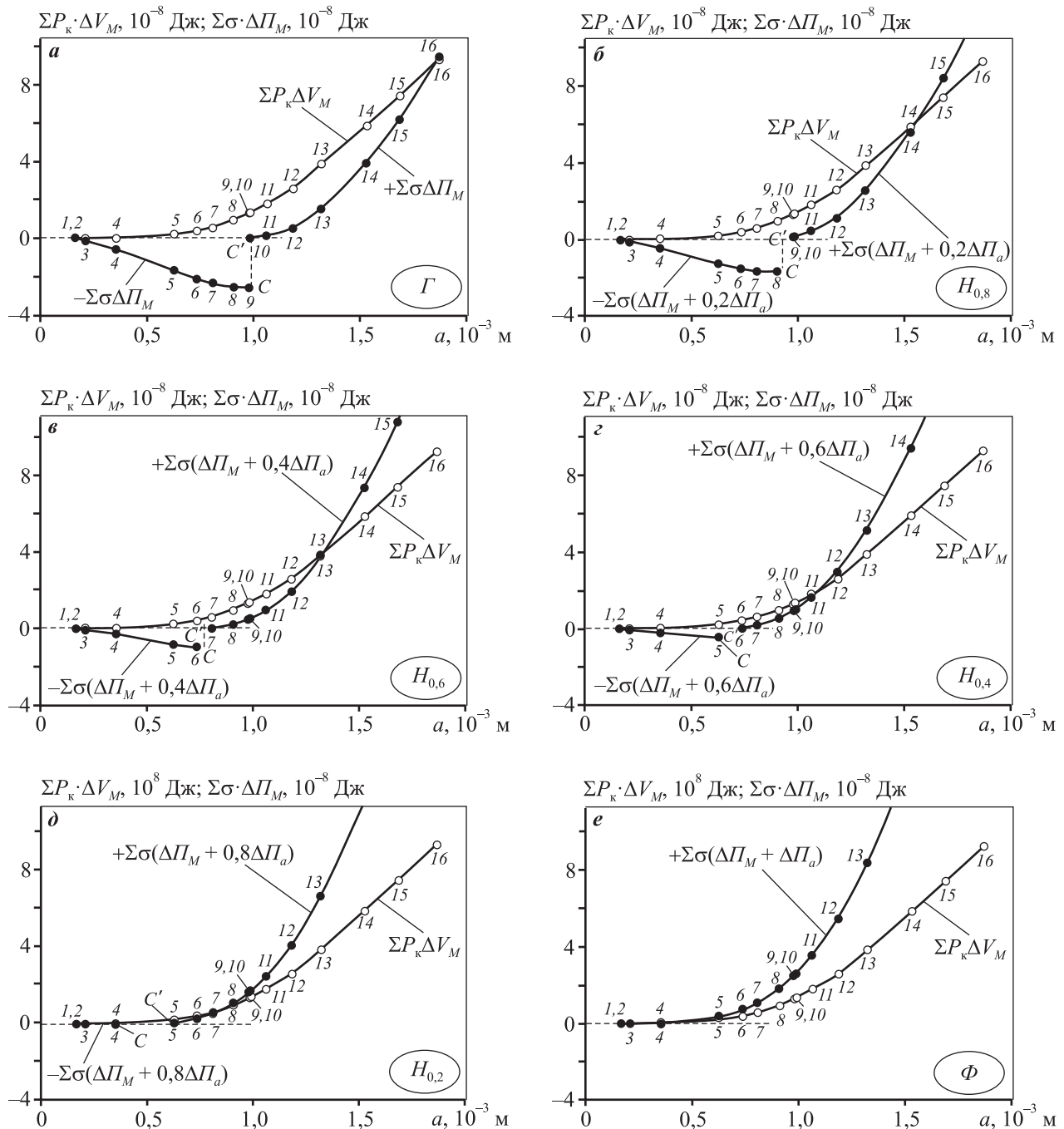


Рис. 3. Кривые растекания пузырьков с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-2}$ и диаметром $d_e = 1$ мм на подложках с различной смачиваемостью (указана в овалах в правом нижнем углу графиков): Γ (а); $H_{0,8}$ (б); $H_{0,6}$ (в); $H_{0,4}$ (г); $H_{0,2}$ (д) и Φ (е)

Буквами С и С' обозначены точки кажущегося разрыва кривых

минаций по смачиваемости она практически неизменна как для приведенных пузырьков диаметром 1 мм и 1 мкм, так и для пузырьков диаметром 20 и 10 нм, опубликованных ранее [5].

Необходимо отметить, что принятую в [3, 5] классификацию поверхности разделяемых частиц

по номинациям смачиваемости Γ , Φ и H_x вместо краевых углов θ , позволившую провести расчеты КР, можно считать оправданной.

Представление о подложках Γ и Φ было экспериментально обосновано в [19], а случаи с неполной смачиваемостью и H_x отражают все много-

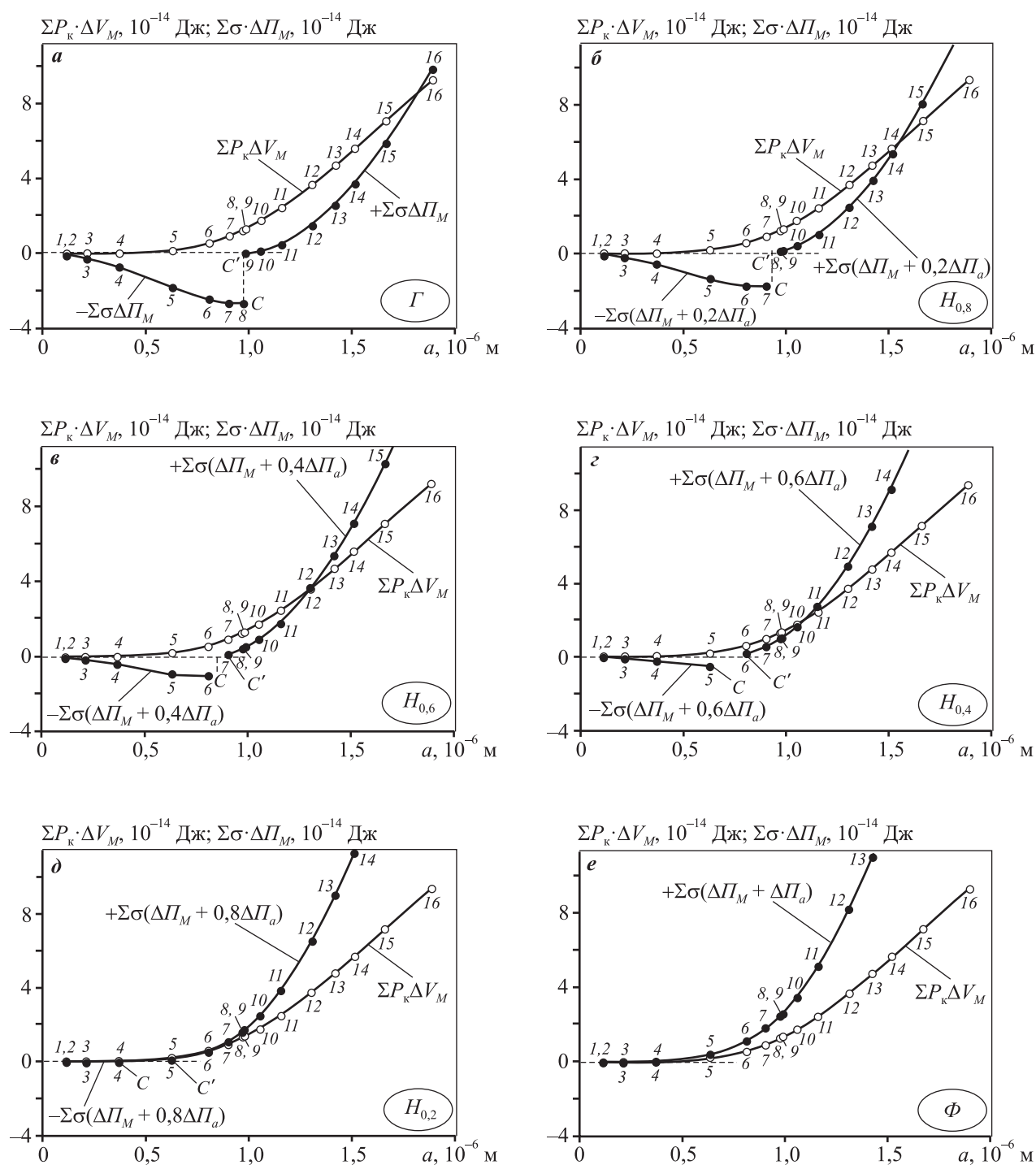


Рис. 4. Кривые растекания пузырьков с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-8}$ и диаметром $d_e = 1 \text{ мкм}$ на подложках с различной смачиваемостью (указана в овалах в правом нижнем углу графиков): Γ (а); $H_{0,8}$ (б); $H_{0,6}$ (в); $H_{0,4}$ (г); $H_{0,2}$ (д) и Φ (е)

Буквами С и С' обозначены точки кажущегося разрыва кривых

образе поверхностей частиц, поступающих для разделения на пенную флотацию, и многообразие расхода реагентов в пульпе, когда x в адсорбционном слое на поверхности частиц может быть

$1 \geq x \geq 0$ и когда $x > 1$ (перерасход реагента-собирателя).

Трактовка последнего случая возможна на основе классических работ И. Лэнгмюра по исследованию

Таблица 4

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-8}$ и $d_e = 1$ мкм при $\sigma = 0,070$ Н/м по подложкам Γ , Φ и H_x

№ п/п	$-\beta \cdot 10^8$	$a, 10^{-6}$ м	$\Sigma P_k \cdot \Delta V_M, 10^{-14}$ Дж	$\Sigma \sigma [\Delta \Pi_M + (1-x)\Delta \Pi_a] \cdot 10^{14}$, Дж						$K_a = a_n/a_1$	$K_\theta = \theta_n/\theta_1$	θ , град
				$x = 1,0$	$x = 0,8$	$x = 0,6$	$x = 0,4$	$x = 0,2$	$x = 0$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	3,50	$1,6 \cdot 10^{-4}$										$1,75 \cdot 10^{-2}$
2	3,5001	0,1116	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-0,0681	-0,0544	-0,0407	-0,0270	-0,0133	$4,1 \cdot 10^{-4}$	686	365	6,41
3	3,501	0,2113	0,0020	-0,2420	-0,1929	-0,1438	-0,0947	-0,0456	0,0034	1298	695	12,20
4	3,51	0,3677	0,0201	-0,7077	-0,5590	-0,4103	-0,2616	-0,1129	0,0324	2260	1228	21,54
5	3,6	0,6275	0,1973	-1,7968	-1,3638	-0,9308	-0,4978	0,0481	0,3648	3857	2179	38,23
6	3,8	0,8027	0,5732	-2,4418	-1,7333	-1,0248	0,1816	0,5052	1,0974	4934	2873	50,39
7	4,0	0,8992	0,9300	-2,6279	-1,7389	0,1748	0,5369	1,0410	1,8136	5526	3265	57,26
8	4,2	0,9693	1,2696	-2,6488	0,1231	0,4420	0,9480	1,5962	2,5128	5957	3548	62,23
9	4,23	0,9784	1,3196	0,0054	0,1481	0,4866	1,0123	1,6800	2,6163	6013	3585	62,88
10	4,5	1,0502	1,7489	0,1195	0,4223	0,9209	1,6067	2,4346	3,5310	6455	3870	67,87
11	5,0	1,1527	2,4720	0,5044	1,0555	1,8024	2,7365	3,8126	5,1572	7084	4260	74,72
12	6,0	1,3013	3,6997	1,5301	2,4823	3,6302	4,9654	6,4426	8,1883	7998	4780	83,84
13	7,0	1,4142	4,7450	2,6481	3,9374	5,4223	7,0945	8,9087	10,9914	8692	5132	90,00
14	8,0	1,5067	5,6551	3,7705	5,3567	7,1386	9,1077	11,2188	13,5986	9260	5394	94,61
15	10,0	1,6572	7,1427	5,9386	8,0485	10,3541	12,8470	15,4819	18,3854	10185	5774	101,3
16	14,0	1,8837	9,3246	9,8992	12,8908	16,0781	19,4527	22,9693	26,7544	11577	6248	109,6
				Γ	H_x				Φ			

Примечание. 1. Смачиваемость поверхности в графах 5 и 10 соответствует подложкам Γ и Φ , а в графах 6÷9 – подложкам H_x .
2. Сплошная ступенчатая линия ограничивает область безусловного растекания пузырька по подложке, а пунктирная – область энергетически невозможного растекания.

дованию строения адсорбционных полислоев [20, 21] и исследований К. Блуджетт, проведенных ею в лаборатории Лэнгмюра [22, 23].

Выводы

1. Расчетами установлено, что с растеканием нанопузырька сила его прилипания к подложке возрастает в миллиарды раз, т.е. на периметре растекшихся нанопузырьков в результате коалесценции могут закрепиться значительно большие пузырьки и привести частицы к флотации.

2. Показано, что самопроизвольное растекание пузырьков на твердой поверхности частиц является необходимым и, возможно, частым элементом механизма пенной флотации, подтвержденного первыми четырьмя процессами флотации в конце XIX и начале XX столетий.

3. Кривые растекания пузырьков, рассчитанные для подложек с различной смачиваемостью, указали на причины ухудшения флотиремости частиц с переходом от предельно гидрофобной поверхности (Γ) к предельно гидрофильной поверхности (Φ). Причин две: снижение энергетического обеспечения процесса растекания пузырьков и сокращение диапазона растекания от максимально возможного на подложке Γ до практически нулевого на подложке Φ .

4. Кривые растекания пузырьков, рассчитанные для подложек с неполной смачиваемостью (H_x), отражают не только положительное влияние на результаты флотации роста расхода собирателя до образования на поверхности частиц гидрофобизирующего монослоя, но и отрицательное влияние перерасхода собирателя, когда в результате адсорбционном слое на поверхно-

сти частиц возрастает число молекул с обратной ориентацией.

Литература

1. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 1 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 1. С. 3—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-1-3-12>.
2. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 2 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 3. С. 7—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-3-7-12>.
3. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 3 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 3. С. 3—10. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2014-3-3-10>.
4. Мелик-Гайказян В.И., Титов В.С., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 4. Растекающиеся нанопузырьки — природные фракталы // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 4—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12>.
5. Мелик-Гайказян В.И., Титов В.С., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 5. Кривые растекания нанопузырьков на поверхности с различной смачиваемостью // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 11—22. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-11-22>.
6. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. Cambridge: University Press, 1883.
7. Фрумкин А.Н. Физико-химические основы теории флотации // Успехи химии. 1933. Т. 2. No. 1. С. 1—15.
8. Гегель Г.В.Ф. Наука логики. Ч. 1. Объективная логика. Кн. 1. Учение о бытии. М.: Профком слушателей Института Красной профессуры, 1929. URL: https://royallib.com/read/gegel_georg_vilgelm_fridrih/uchenie_o_bitii.html#0. (дата обращения: 30.09.2017).
9. Гуггенгейм Э.А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. М.-Л.: Госхимиздат, 1941.
10. Guggenheim E.A. Modern thermodynamics by the methods of Willard Gibbs. London: Methuen & Co. Ltd., 1933.
11. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. М.: Мир, 2002. URL: <http://mexalib.com/view/48445>.
12. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. N.Y.: John Wiley & Sons, 2014.
13. Кабанов Б., Фрумкин А. Величина пузырьков газа, выделяющихся при электролизе // Журн. физ. химии. 1933. Т. 4. No. 5. С. 538—548.
14. Kabanow B., Frumkin A. Nachtrag zu der Arbeit: «Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen» // Z. Phys. Chem. A. 1933. Bd. 166. No. 3/4. S. 316—317; 1933. Bd. 164. No. 1/2. S. 121—133.
15. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
16. Сазерленд К.Л., Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Металлургиздат, 1958.
17. Edser E. The concentration of minerals by flotation // Forth report of colloid chemistry and its general and industrial applications. London: Majesty's Stationery Office, 1922. P. 263—326.
18. 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—21. URL: <http://cvmnet.misis.ru/jour/issue/view/41>.
19. Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н., Некрасов Н.И. Электрокапиллярные явления и смачиваемость металлов электролитами // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3. No. 5—6. С. 351—367.
20. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids // J. Am. Chem. Soc. 1917. Vol. 39. No. 9. P. 1848—1906.
21. Langmuir I. The mechanism of the surface phenomena of flotation // Trans. Faraday Soc. 1920. Vol. 25. No. 6. P. 62—74.
22. Blodgett K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface // J. Am. Chem. Soc. 1935. Vol. 57. No. 6. P. 1007—1022.
23. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.-Л.: ОГИЗ, 1947.

References

1. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyaniye kapillyarnogo davleniya v puzyr'karkh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 1 [In-

- fluence effect of capillary pressure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 1]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2013. No. 1. P. 3—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-1-3-12>.
2. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 2 [Influence effect of capillary pressure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 2]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2013. No. 3. P. 7—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-3-7-12>.
 3. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'karkh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 3 [Influence effect of capillary pressure in nanobubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 3]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2014. No. 3. P. 3—10. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2014-3-3-10>.
 4. Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'karkh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 4. Rastekayushchiesya nanopuzyr'ki — prirodnye fraktaly [Influence effect of capillary pressure in nanobubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 4. Spreading nanobubbles — natural fractals]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 4—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12>.
 5. Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'karkh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 5. Krivye rastekaniya nanopuzyr'kov na poverkhnosti s razlichnoi smachivaemost'yu [The effect of capillary pressure in nanobubbles on their adhesion to particles during froth flotation. Pt. 5. Curves of nanobubble spreading upon a surface with various wettability]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 11—22. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-11-22>.
 6. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. Cambridge: University Press, 1883.
 7. Frumkin A.N. Fiziko-khimicheskie osnovy teorii flotatsii [Physico-chemical principles of the flotation theory]. *Uspekhi khimii*. 1933. Vol. 2. No. 1. P. 1—15.
 8. Gegel' G.V.F. Nauka logiki. Chast' 1. Ob'ektivnaya logika. Kniga 1. Uchenie o bytii [The science of logic. Pt. 1. Objective logic. Book 1. The doctrine of being]. Moscow: Profkom slushatelei Instituta Krasnoi professury, 1929. URL: https://royallib.com/read/gegel_georg_vilgelm_fridrih/uchenie_o_bitii.html#0 (accessed: 30.09.2017).
 9. Guggenheim E.A. Sovremennaya termodinamika, izlozhennaya po metodu U. Gibbsa [Modern thermodynamics by the methods of W. Gibbs]. Moscow, Leningrad: Goschimizdat, 1941.
 10. Guggenheim E.A. Modern thermodynamics by the methods of Willard Gibbs. London: Methuen & Co. Ltd., 1933.
 11. Prigozhin I., Kondepudi D. Sovremennaya termodinamika [Modern thermodynamics]. Moscow: Mir, 2002. URL: <http://mexalib.com/view/48445>.
 12. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. N.Y.: John Wiley & Sons, 2014.
 13. Kabanov B., Frumkin A. Velichina puzyr'kov gaza, vydeilyayushchikhsya pri elektrolize [The value of gas bubbles released during electrolysis]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1933. Vol. 4. No. 5. P. 538—548.
 14. Kabanow B., Frumkin A. Nachtrag zu der Arbeit: «Über die Grösse elektrolytisch entwickelter Gasblasen». *Z. Phys. Chem. A*. 1933. Bd. 166. No. 3/4. S. 316—317; 1933. Bd. 164. No. 1/2. S. 121—133.
 15. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
 16. Sazerlend K.L., Uork I.V. Printsipy flotatsii [Principles of flotation]. Moscow: Metallurgizdat, 1958.
 17. Edser E. The concentration of minerals by flotation. In: *Forth report of colloid chemistry and its general and industrial applications*. London: Majesty's Stationery Office, 1922. P. 263—326.
 18. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P. Konkurriruyushchie predstavleniya v rabotakh po pennoi flotatsii i perspektivy ikh primeneniya dlya podbora reagentov [Competing views in works on flotation and prospects of their application for the selection of reagents]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2007. No. 4. P. 4—21.
 19. Frumkin A.N., Gorodetskaya A.V., Kabanov B.N., Nekrasov N.I. Elektrokapillyarnye yavleniya i smachivaemost' metallov elektrolitami [Electrocapillary phenomena and wettability of metals with electrolytes]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1932. Vol. 3. No. 5—6. P. 351—367.
 20. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 1917. Vol. 39. No. 9. P. 1848—1906.
 21. Langmuir I. The mechanism of the surface phenomena of flotation. *Trans. Faraday Soc.* 1920. Vol. 25. No. 6. P. 62—74.
 22. Blodgett K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Soc.* 1935. Vol. 57. No. 6. P. 1007—1022.
 23. Adam N.K. The physics and chemistry of surfaces. London: Oxford University Press, 1941.

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ФАЙНШТЕЙНА

© 2018 г. **О.В. Нечвоглов, С.В. Сергеева, К.В. Пикулин, Е.Н. Селиванов**

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 21.12.17 г., доработана 22.03.18 г., подписана в печать 26.03.18 г.

Обоснован способ переработки сульфидно-металлических расплавов, включающий их грануляцию и последующий электролиз гранул. Кристаллизация с высокой скоростью обеспечивает образование ультрадисперсной структуры и стабилизацию нестехиометрических высокотемпературных фаз, что ведет к увеличению реакционной способности гранул при последующей гидрometаллургической переработке. В растворе серной кислоты электролизом гранулированного медно-никелевого файнштейна, имеющего соотношение меди к никелю, равное 1 : 1, на катоде выделен порошок меди, а на аноде – серосульфидный ($\text{NiS}-\text{Cu}_9\text{S}_5-\text{Cu}_7\text{S}_4-\text{S}$) шлам. Оценено влияние плотности тока и продолжительности процесса на показатели электролиза и качество выделяемого медного порошка. Серосульфидный шлам (содержащий более 50 % серы) образует на поверхности гранул пассивирующий слой, препятствующий подводу реагентов и отводу продуктов реакций из зоны взаимодействия. При анодной плотности тока до 100 А/м^2 обеспечен перевод металлов в раствор и формирование на катоде медного порошка, отвечающего марке ПМС-1. Порошок представлен частицами дендритной и осколочной форм размером от 1 до 100 мкм. Качественный медный порошок образован при насыщении электролита по никелю до $28,0 \text{ г/дм}^3$. Анодный выход по току по сере равен 37 %, а катодный по меди – 92,8 %. Процесс рекомендован для разделения меди и никеля при переработке сульфидно-металлических сплавов. Содержание меди в растворе в ходе электролиза колебалось в пределах $0,4-2,0 \text{ г/дм}^3$.

Ключевые слова: файнштейн, грануляция, сульфиды, медь, никель, сера, электролиз, электрохимическое окисление, плотность тока, электролит.

Нечвоглов О.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории пирометаллургии цветных металлов Института металлургии УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).
E-mail: nechvoglodov@mail.ru.

Сергеева С.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: lazarevasv@mail.ru.

Пикулин К.В. – мл. науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: pikulin.imet@gmail.com.

Селиванов Е.Н. – докт. техн. наук, зав. лабораторией пирометаллургии цветных металлов Института металлургии УрО РАН. E-mail: pcmlab@mail.ru.

Для цитирования: Нечвоглов О.В., Сергеева С.В., Пикулин К.В., Селиванов Е.Н. Разделение меди и никеля при электролизе гранулированного файнштейна // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 16–22.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-16-22.

Nechvoglod O.V., Sergeeva S.V., Pikulin K.V., Selivanov E.N.

Electrolysis of granulated copper-nickel matte

The paper justifies the method of processing sulfide-metal melts including their granulation and subsequent electrolysis of granules. High-speed crystallization ensures ultrafine structure formation and stabilizes non-stoichiometric high-temperature phases leading to an increase in the reactivity of granules during subsequent hydrometallurgical processing. Copper powder was isolated at the cathode, and sulfur-sulfide slime ($\text{NiS}-\text{Cu}_9\text{S}_5-\text{Cu}_7\text{S}_4-\text{S}$) was isolated at the anode in a sulfuric acid solution during the electrolysis of granular copper-nickel matte ($\text{Cu} : \text{Ni} = 1 : 1$). The influence of current density and process duration on electrolysis parameters and the quality of copper powder isolated was estimated. Sulfur sulfide slime (containing more than 50 % sulfur) forms a passivation layer on granule surfaces, which prevents reagent feeding and reaction product removal from the interaction zone. Anodic current density of up to 100 А/м^2 ensures metal conversion into a solution and copper powder (PMS-1 grade) formation at the cathode. Powder is represented by 1 to 100 μm particles of dendritic and fragmented shapes. High-quality copper powder isolation was achieved when saturating electrolyte with nickel to $28,0 \text{ g/dm}^3$. In this case, anode efficiency was 37 % with respect to sulfur, and cathode efficiency was 92,8 % for copper. The process is recommended for copper and nickel separation when processing sulfide-metal alloys. Copper content of in the solution during electrolysis ranged from $0,4$ to $2,0 \text{ g/dm}^3$.

Keywords: copper-nickel matte, granulation, sulfides, copper, nickel, sulfur, electrolysis, electrochemical oxidation, current density, electrolyte.

Nechvoglod O.V. — Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RUS) (620016, Russia, Yekaterinburg, Amundsen str., 101). E-mail: nechvoglodov@mail.ru.

Sergeeva S.V. — Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, IMET UB RUS. E-mail: lazarevasv@mail.ru.

Pikulin K.V. — research assistant of the laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, IMET UB RUS. E-mail: pikulin.imet@gmail.com.

Selivanov E.N. — Dr. Sci. (Tech.), head of the laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, IMET UB RUS. E-mail: pcm lab@mail.ru.

Citation: *Nechvoglod O.V., Sergeeva S.V., Pikulin K.V., Selivanov E.N. Razdelenie medi i nikelya pri elektrolize granulirovannogo fainштейna. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 5. P. 16–22.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-16-22.

Введение

Актуальность методов переработки файнштейнов обоснована необходимостью совершенствования производства меди и никеля, вовлечения в процесс материалов различного химического состава и повышения технико-экономических показателей производства. Одним из способов разделения содержащихся в файнштейне металлов является электролиз предварительно гранулированного материала [1–3]. Охлаждение расплава сульфидов с высокой скоростью ведет к формированию ультрадисперсной структуры и стабилизации неравновесных фаз, отличающихся повышенной реакционной способностью при гидрометаллургической переработке [4–10]. Гранулированный материал имеет развитую реакционную поверхность, что повышает эффективность электролиза.

Гранулы медно-никелевого файнштейна обладают ультрадисперсной структурой [4–6], основными фазовыми составляющими которой являются нестехиометрические сульфиды меди и никеля. В условиях поляризации потенциал поверхности гранул увеличивается до значений, соответствующих началу электрохимических реакций. Электрохимическое растворение гранул медно-никелевого файнштейна сопровождается окислением сульфидных и металлических составляющих, переходом катионов меди и никеля в раствор и осаждением меди на катоде в виде порошка [7], а также образованием на аноде элементной серы.

Целью работы являлась оценка параметров и качества продуктов при электролизе гранулированного медно-никелевого (Cu/Ni ~ 1) файнштейна.

Методика экспериментов

Исходный образец готовили путем водной грануляции [2, 5] расплавленного (1200 °C) файн-

штейна. Гранулы файнштейна имели диаметр 0,5–5,0 мм и содержали, %: 39,1Cu, 36,4Ni, 2,1Fe, 0,65Co, 21,9S.

Электролизер (рис. 1) представлял собой ячейку из оргстекла с катодной и анодной камерами [3–7], подключенную к источнику питания Б5-21. Анодная камера имела токоподвод из пластины платинированного титана, закрепленный в жестком каркасе и изолированный фильтровальной тканью от остального объема ячейки. Гранулированный файнштейн помещали в прианодное пространство таким образом, чтобы гранулы, примыкающие к токоподводу, образовывали пористый слой. Катодная камера представляла собой пластину из нержавеющей стали, закрепленную в жестком каркасе и ограниченную фильтровальной тканью для предотвращения загрязнения объема электролита катодным осадком (порошком металла). Площади токоподводов катода и анода составляли по 0,012 м². Расчет анодной плотности тока выполнен исходя из гранулометрического состава файнштейна и определен как отношение силы тока к общей площади поверхности гранул. Принимая, что все гранулы имеют форму шара, общая площадь поверхности гранул составила 0,07 м².

Перед пуском в электролизер заливали 1 дм³ электролита (100 г/дм³ H₂SO₄). Электролиз проведен при анодной плотности тока 100 А/м². Начальная масса файнштейна — 200 г. Эксперимент сопровождался постоянным перемешиванием электролита магнитной мешалкой «Biosan MMS-3000» (Латвия). Общая продолжительность эксперимента составила 48 ч. Отбор проб из электролита (аликвота — 5 мл) осуществляли через каждые 4 ч, а катодного осадка — через каждые 8 ч. Постоянный уровень электролита в ячейке поддержи-

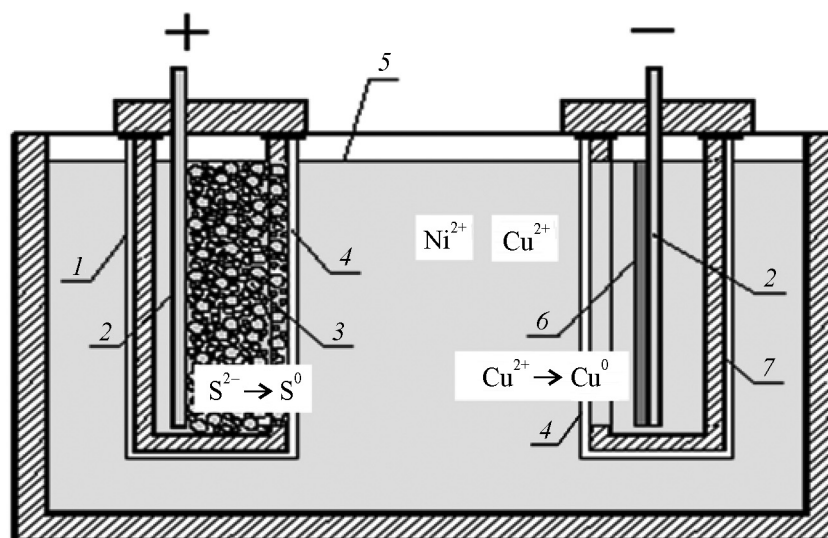


Рис. 1. Схема электролитической ячейки

1 – анодная камера, 2 – токоподводы, 3 – гранулированный файнштейн, 4 – ткань фильтровальная, 5 – уровень электролита, 6 – порошок катодной меди, 7 – катодная камера

вали добавками водного раствора серной кислоты (100 г/дм³).

По завершении эксперимента с использованием спектрометров «Spectroflame Modula S» (Германия), «Solar M6» (США), «S4 Explorer» (Германия) определяли массы и составы продуктов электролиза — анодного шлама, электролита, катодного осадка. Оценка крупности порошка выполнена методом динамической обработки изображений на анализаторе «Camsizer XT» (Германия). Структуру порошка оценивали методами сканирующей электронной микроскопии на приборе «Carl Zeiss EVO 40» (Германия).

Результаты эксперимента

В ходе электролиза файнштейна на аноде происходит [11, 12] переход сульфидной серы в элементное состояние ($S^{2-} \rightarrow S^0$), металлов — в ионную форму ($Ni^0 \rightarrow Ni^{2+}$ и $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$), а также разложение воды ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+$). Если окислению подвергать сульфиды металлов, то анодный выход по току (η_a) равен сумме этих показателей для серы (η_a^S) и кислорода ($\eta_a^{O_2}$):

$$\eta_a = \eta_a^S + \eta_a^{O_2} = 100 \%. \quad (1)$$

Значение η_a^S можно рассчитать по количеству масс меди и никеля в продуктах электролиза (катодный осадок и электролит), пересчитанных на количество серы в сульфидах и отнесенных к теоретически возможным по закону Фарадея.

На катоде возможны реакции восстановления металлов и водорода. Полагая, что никель в ходе электролиза не восстанавливается и остается в растворе, катодный выход по току равен сумме этих показателей для меди и водорода:

$$\eta_k = \eta_k^{Cu} + \eta_k^{H_2} = 100 \%. \quad (2)$$

Значение η_k^{Cu} определяется по массе выделившейся на катоде меди, отнесенной к теоретически возможной по закону Фарадея при известном количестве электричества, пропущенного через электролитическую ячейку.

Из гистограммы эксперимента, включающего загрузку и выгрузку материалов (рис. 2), следует,

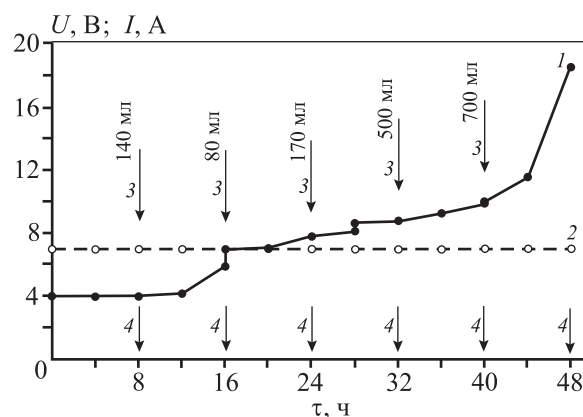


Рис. 2. Гистограмма электролиза файнштейна

1 – напряжение, 2 – сила тока, 3 – добавки раствора серной кислоты, 4 – выгрузка меди

Таблица 1
Показатели электролиза файнштейна

τ, ч	Содержание в электролите, г/дм ³		Масса катодного осадка, г	Содержание в катодном осадке, %					Извлечение из файнштейна в раствор, %	
	Ni	Cu		Ni	Fe	S	Co	Cu	Ni	Cu
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	12,3	1,5	28,9	0,01	0,002	0,15	0,000	99,8	13,7	39,6
16	28,0	2,0	48,8	0,03	0,001	0,09	0,000	99,9	27,5	66,8
24	56,5	0,7	60,6	0,64	0,014	0,07	0,008	99,3	40,2	82,3
32	75,8	0,7	65,7	3,62	0,103	0,08	0,081	96,1	43,2	88,8
40	39,2	0,4	67,6	0,27	0,038	0,14	0,002	99,6	43,2	91,4
48	80,3	0,4	68,3	1,14	0,104	0,06	0,012	98,7	43,3	92,3

что в начальный период (до 12 ч) напряжение на ванне практически не изменяется, но затем оно увеличивается. После 28 ч эксперимента повышается интенсивность газообразования на электродах и практически прекращается выделение катодного осадка. Таким образом, по изменению электрохимических параметров процесс электролиза можно разделить на три периода: 0—12 ч — статичный; 12—28 ч — замедленный; свыше 32 ч — интенсивное выделение кислорода и водорода.

По завершении электролиза файнштейна получен раствор, содержащий, г/дм³: 80,3Ni, 0,4Cu, 9,3Fe, 3,5Co, 57,0S. Изменение концентраций элементов в ходе эксперимента (табл. 1) указывает на накопление никеля в электролите. Содержание меди в электролите в период электролиза колеблется в пределах 0,4—2,0 г/дм³. Уменьшение количества меди в электролите в конце эксперимента и практически полное прекращение ее осаждения на катоде вызваны прекращением растворения сульфида меди на аноде.

Образовавшийся на аноде серосульфидный шлам после электролиза (масса 71 г) содержал, %: 8,0Cu, 24,1Ni, 1,3Fe, 52,0S, 0,5Co. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3), основными составляющими шлама являются элементная сера и сульфиды — NiS, Cu₉S₅ и Cu₇S₄.

Осаждение меди происходит с большей интенсивностью в начальный период электролиза, а через 32 ч практически прекращается. Осаждаемый порошок меди содержит примеси Ni, Fe, Co и S, количество которых возрастает по ходу электролиза. Повышенное содержание серы можно пояснить сложностью отмывки дисперсного порошка меди

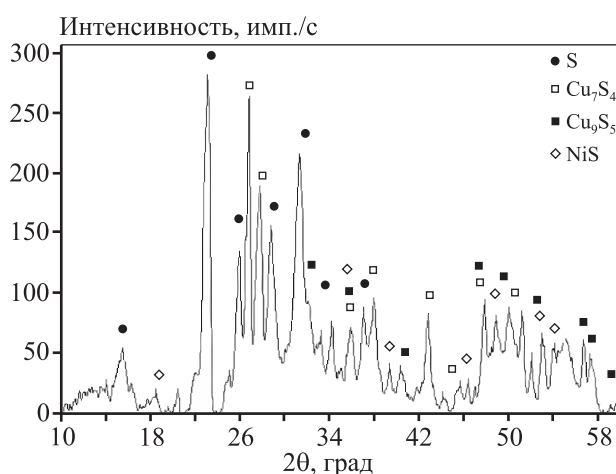


Рис. 3. Рентгенограмма анодного серосульфидного шлама

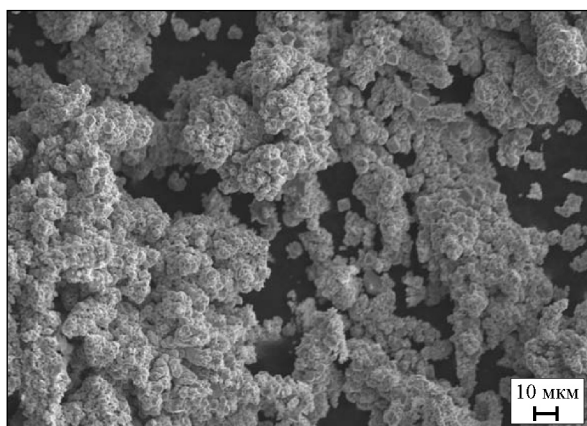
от электролита. Содержание примесей в осадках меди соответствует [13] марке порошка меди ПМС-1 по ГОСТ 4960-75. Порошок меди представлен кристаллами размером около 1 мкм, сросшимися в дендриты крупностью до 100 мкм (рис. 4).

Через 24 ч электролиза напряжение на электродах увеличивается, повышается потенциал на поверхности гранул, что свидетельствует о пассивации растворяемого материала. При этом на аноде начинает выделяться кислород, а на катоде — водород. Используя известные методы [14] отделения элементной серы из серосульфидных материалов, представляется возможным выделить обогащенный по никелю продукт, представляющий собой смесь высших сульфидов никеля и меди. Дальнейшая переработка такого материала возможна по известным технологиям обжига с последующими плавкой на металл и электролизом [1, 5, 9, 10, 12]

Таблица 2

Материальный баланс электролиза гранулированного файнштейна

Материал	Масса, г	Объем, дм ³	Масса, г				
			Cu	Ni	Fe	Co	S
Поступило:							
электролит		1,0					35,2
файнштейн	200,0		78,2	72,9	4,18	1,30	43,8
добавки электролита		0,39					12,7
Итого	200,0	1,39	78,2	72,9	4,18	1,30	91,7
Получено:							
катодный осадок	61,9		61,4	0,35	0,01	0,01	0,1
электролит	47,9	1,0	5,1	62,4	2,83	1,07	47,9
серосульфидный шлам	67,1		11,7	10,1	1,34	0,22	43,7
разложение и испарение воды (газ)		0,39					
Итого	176,9	1,39	78,2	72,85	4,18	1,30	91,7

**Рис. 4.** Микрофотография катодного порошка меди

или автоклавным выщелачиванием [15–23] с разделением всех целевых металлов. Материальный баланс процесса (табл. 2) составлен на статичный и замедленный периоды (28 ч). Для этого временного интервала анодный выход по току по сере составил 37 %, а катодный по меди — 92 %.

В результате электролиза гранулированного файнштейна получены никелевый электролит, содержащий, г/дм³: 80,3Ni, 0,38Cu, 9,28Fe, 3,51Co, 57,0S, катодный осадок в виде медного порошка с содержанием до 0,8 % примесей и серосульфидный шлам, %: 24,1Cu, 1,3Ni, 1,28Fe, 52,0S, 0,51Co. Анодный шлам образован фазами труднорастворимых сульфидов и элементной серой. Извлечение меди в порошок составило 92,3 %. В серосульфидном шламе отношение Ni/Cu достигло 0,3 против 1,0 в исходном файнштейне.

Выводы

1. Подтверждена возможность электролиза гранулированного медно-никелевого файнштейна. Предложен метод разделения меди и никеля файнштейна с получением медного порошка переводом никеля в раствор электролита и концентрированием серы в шламе в элементном виде.

2. Определены качественные характеристики катодного медного порошка как соответствующего марке ПМС-1 по ГОСТ 4960-75.

3. Определены пределы накопления примесей в электролите (Ni, Fe, Co). Так, качественный катодный металл (порошок) может быть выделен при концентрации никеля в электролите 28,0 г/дм³.

4. Серосульфидный шлам, образованный труднорастворимыми сульфидами и элементной серой, предполагается перерабатывать известными методами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0082 (регистрационный номер АААА-А16-116022610056-0).

Литература

1. Чижиков Д.М., Гуляницкая З.Ф., Плигинская Л.В., Субботина Е.А. Электрометаллургия медно-никелевых сульфидных сплавов в водных растворах. М.: Наука, 1977.
2. Nechvoglod O.V., Selivanov E.N., Mamyachenkov S.V. The electrolysis of granulated copper-nickel matte // Metals and materials processing in clean environment. Aqueous,

- low temperatures and electrochemical processing: Fray Intern. Symp. (Cancun, 27 Nov. — 1 Dec. 2011). Wilmington: FLOGEN Technologies Inc., 2012. Vol. 6. P. 601—620.
3. Selivanov E.N., Nechvoglod O.V., Lobanov V.G. The effect of the nickel sulphide alloys structure on their electrochemical oxidation parameters // 15th IFAC Symp. on control, optimization and automation in mining, minerals and metal processing proceedings (San-Francisco, 25—28 Aug. 2013). Wilmington: FLOGEN Technologies Inc., 2013. P. 259—262.
 4. Фокеева И.Г., Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н., Нафталъ М.Н., Фомичев В.Б. Выбор оптимального режима охлаждения фанштейна с повышенным содержанием меди // Цвет. металлы. 2005. No. 7. С. 42—45.
 5. Selivanov E.N., Nechvoglod O.V., Udova L.Yu., Lobanov V.G., Mamyachenkov S.V. Electrochemical oxidation of copper-nickel metal-sulfide alloys // Metall. Nonferr. Met. 2009. Vol. 6. P. 577—581.
 6. Ерцева Л.Н., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б., Фомичев В.Б. О строении твердых штейнов никелевого производства // Цвет. металлы. 2008. No. 3. С. 21—23.
 7. Нафталъ М.Н., Шестакова Р.Д., Петров А.Ф. Особенности технологии выщелачивания высокомедистого фанштейна // Цвет. металлы. 2000. No. 6. С. 44—49.
 8. Ремень Т. Ф., Рябко А.Г., Кострицын В.Н., Иванова А.Ф. Способы переработки медно-никелевых фанштейнов // Цвет. металлургия (Бюл. ЦИИН). Сер. Пр-во тяжелых цветных металлов. 1982. Вып. 7. С. 1—36.
 9. Nechvoglod O.V., Selivanov E.N., Mamyachenkov S.V. Effect of structure on the electrochemical oxidation rate of copper and nickel sulfides // Defect Diffus. Forum. 2012. Vol. 326—328. P. 383—387.
 10. Травничек М.И., Масляницкий И.Н. Изменение структуры медно-никелевых фанштейнов в зависимости от режима их охлаждения // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1970. No. 1. С. 31—34.
 11. Ayers M.D. Production of powders, strip and other metal products from refined molted: Pat. 3502446 (USA). 1967.
 12. Tsantrizos P.G., Francois A., Ehtezarian M. Method and apparatus for production metal powders: Pat. 08515425 (USA). 1995.
 13. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008.
 14. Каковский И.А., Набойченко С.С. Кинетика окисления и растворения халькогенидов цветных металлов. М.: Наука, 1986.
 15. Peters E. Direct leaching of sulfides: chemistry and application // Metall. Trans. B. 1976. Vol. 7B. P. 505—517.
 16. Ghali E., Maruejous A., Deroo D. Electrodisolution de la millerite en milieu chlorhydrique // J. Appl. Electrochem. 1980. Vol. 10. P. 709—719.
 17. Price D.C., Davenport W.G. Anodic reactions of Ni₃S₂, β-NiS and nickel matte // J. Appl. Electrochem. 1982. Vol. 12. P. 281—290.
 18. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 91. Iss. 1—4. P. 70—88.
 19. Durga I.K., Srinivasa S.R., Reddy A.E., Chandu V., Gopi M., Kim H. Achieving copper sulfide leaf like nanostructure electrode for high performance super capacitor and quantum-dot sensitized solar cells // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 435. P. 666—675.
 20. Набойченко С.С. Порошки цветных металлов. М.: Металлургия, 1997.
 21. Кляйн С.Э., Селиванов Е.Н., Воронов В.В., Нечвоглов О.В., Набойченко С.С. Способ извлечения элементной серы из серосодержащих материалов: Пат. 2427529 (РФ). 2011.
 22. Frank K.C., Michael S.M., Venkoba R., Timothy G.R., William G.D. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2011.
 23. Schlesinger M.E., Matthew J.K., Kathryn C.S., Davenport G.W. Extractive metallurgy of copper. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2011.

Reference

1. Chizhikov D.M., Gulyanitskaya Z.F., Pliginskaya L.V., Subbotina E.A. Elektrometallurgiya medno-nikelevykh sul'fidnykh splavov v vodnykh rastvorakh [Electrometallurgy of copper-nickel sulphide alloys in aqueous solutions. Moscow: Nauka, 1977.
2. Nechvoglod O.V., Selivanov E.N., Mamyachenkov S.V. The electrolysis of granulated copper-nickel matte. In: *Metals and materials processing in clean environment. Aqueous, low temperatures and electrochemical processing: Fray Intern. Symp. (Cancun, 27 Nov. — 1 Dec. 2011)*. Wilmington: FLOGEN Technologies Inc., 2012. Vol. 6. P. 601—620.
3. Selivanov E.N., Nechvoglod O.V., Lobanov V.G. The effect of the nickel sulphide alloys structure on their electrochemical oxidation parameters. In: *15th IFAC Symp. on control, optimization and automation in mining, minerals and metal processing proceedings (San-Francisco, 25—28 Aug. 2013)*. Wilmington: FLOGEN Technologies Inc., 2013. P. 259—262.
4. Fokeeva I.G., Tsymbulov L.B., Ertseva L.N., Naftal M.N., Fomichev V.B. Vybora optimal'nogo rezhima okhlazhdeniya fainштейна s povyshennym soderzhaniem medi

- [Choice of the optimal cooling regime for a finshtein with an increased copper content.]. *Tsvetnye metally*. 2005. No. 7. P. 42—45.
5. *Selivanov E.N., Nechvoglod O.V., Udoeva L.Yu., Lobanov V.G., Mamyachenkov S.V.* Electrochemical oxidation of copper-nickel metal-sulfide alloys. *Metall. Nonferr. Met.* 2009. Vol. 6. P. 577—581.
 6. *Ertseva L.N., Tsemekhman L.Sh., Tsybulov L.B., Fomichev V.B.* O stroenii tverdykh shteynov nikelovogo proizvodstva [On the structure of solid mattes of nickel production]. *Tsvetnye metally*. 2008. No. 3. P. 21—23.
 7. *Naftal M.N., Shestakova R.D., Petrov A.F.* Osobennosti tekhnologii vyshchelachivaniya vysokomedistogo fainshteina [Features of the leaching technology of high-mediated filesteina]. *Tsvetnye metally*. 2000. No. 6. P. 44—49.
 8. *Remen T.F., Ryabko A.G., Kostitsyn V.N., Ivanova A.F.* Sposoby pererabotki medno-nikelevykh fainshteynov [Methods of processing copper-nickel fivessteins]. *Tsvetnaya metallurgiya. Ser. Proizvodstvo tyazhelykh tsvetnykh metallov*. 1982. Iss. 7. P. 1—36.
 9. *Nechvoglod O.V., Selivanov E.N., Mamyachenkov S.V.* Effect of structure on the electrochemical oxidation rate of copper and nickel sulfides. *Defect Diffus. Forum*. 2012. Vol. 326—328. P. 383—387.
 10. *Travnichek M.I., Maslyanitskii I.N.* Izmenenie struktury medno-nikelevykh fainshteynov v zavisimosti ot rezhima ikh okhlazhdeniya [Changing the structure of copper-nickel fiveshteynov depending on the mode of their cooling]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1970. No. 1. P. 31—34.
 11. *Ayers M.D.* Production of powders, strip and other metal products from refined molted: Pat. 3502446 (USA). 1967.
 12. *Tsantrizos P.G., Francois A., Ehtezarian M.* Method and apparatus for production metal powders: Pat. 08515425 (USA). 1995.
 13. *Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E.* Elektrokhiimiya sul'fidov. Teoriya i praktika flotatsii [Theory and practice of flotation]. Moscow: Ruda i metally, 2008.
 14. *Kakovskii I.A., Naboichenko S.S.* Kinetika okisleniya i rastvoreniya khal'kogenidov tsvetnykh metallov [Kinetics of oxidation and dissolution of non-ferrous metal chalcogenides]. Moscow: Nauka, 1986.
 15. *Peters E.* Direct leaching of sulfides: chemistry and application. *Metall. Trans. B*. 1976. Vol. 7B. P. 505—517.
 16. *Ghali E., Maruejouis A., Deroo D.* Electrodisolution de la millérite en milieu chlorhydrique. *J. Appl. Electrochem*. 1980. Vol. 10. P. 709—719.
 17. *Price D.C., Davenport W.G.* Anodic reactions of Ni_3S_2 , β -NiS and nickel matte. *J. Appl. Electrochem*. 1982. Vol. 12. P. 281—290.
 18. *Walling H.R.* The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 91. Iss. 1—4. P. 70—88.
 19. *Durga I.K., Srinivasa S.R., Reddy A.E., Chandu V., Gopi M., Kim H.* Achieving copper sulfide leaf like nanostructure electrode for high performance super capacitor and quantum-dot sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 435. P. 666—675.
 20. *Naboichenko S.S.* Poroshki tsvetnykh metallov [Powders of non-ferrous metals]. Moscow: Metallurgiya, 1997.
 21. *Klyain S.E., Selivanov E.N., Voronov V.V., Nechvoglod O.V., Naboichenko S.S.* Sposob izvlecheniya elementnoi sery iz sernosoderzhashchikh materialov [Method for recovery of elemental sulfur from sulfur-containing materials]: Pat. 2427529 (RF). 2011.
 22. *Frank K.C., Michael S.M., Venkoba R., Timothy G.R., William G.D.* Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2011.
 23. *Schlesinger M.E., Mattew J.K., Kathryn C.S., Davenport G.W.* Extractive metallurgy of copper. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2011.

ИЗУЧЕНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СПОСОБА ВСКРЫТИЯ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ НА ПРИМЕРЕ ИСКУССТВЕННО СИНТЕЗИРОВАННОГО ПЕРОВСКИТА

© 2018 г. О.Н. Будин, А.Н. Кропачев, Д.Г. Агафонов, В.В. Черепов

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

Статья поступила в редакцию 15.09.17 г., доработана 30.11.17 г., подписана в печать 05.12.17 г.

Указаны преимущества карботермического способа вскрытия перовскитового концентрата в сравнении с гидрометаллургическими методами. Отмечены работы, в которых использовался карботермический способ. Даны сведения о существующих способах переработки перовскита, которые не нашли применения в промышленности. Приведены результаты исследования вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита CaO-TiO_2 . Синтез искусственного перовскита проводили в муфельной печи, при этом смесь оксидов (CaO – 41,2 мас.% и TiO_2 – 58,8 мас.%) предварительно перемешивали в течение 15 мин, затем брикетировали в таблетки с использованием стальной пресс-формы диаметром 15 мм на гидравлическом прессе с усилием 147 МПа. Температура синтеза CaTiO_3 составляла 1300 °С при времени выдержки 4 ч. Проведены опыты с различным избытком углерода (20 и 30 мас.% от стехиометрически необходимого для восстановления компонентов перовскита). Карботермический процесс вскрытия искусственного перовскита (таблетки массой 4 г) осуществлялся в вакуумной печи с графитовым нагревателем в две стадии: при температуре 1500 °С, времени выдержки 1 ч и остаточном давлении 10,1 кПа в атмосфере аргона на первой стадии и $t = 1750$ °С, $\tau = 1$ ч, остаточном давлении в камере 1,3 Па – на второй. Продукты реакций изучали рентгенофазовым анализом на дифрактометре «D8 Advance Bruker AXS». Результаты опытов показали практическую возможность извлечения титана и кальция из перовскита карботермическим способом.

Ключевые слова: перовскит, карбид кальция, карбид титана, карботермическое восстановление, углерод, диссоциация.

Будин О.Н. – аспирант кафедры цветных металлов и золота (ЦМЗ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: o.n.budin@gmail.com.

Кропачев А.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЦМЗ, НИТУ «МИСиС». E-mail: kan@misys.ru.

Агафонов Д.Г. – магистрант кафедры ЦМЗ, НИТУ «МИСиС». E-mail: agafonov-1802@mail.ru.

Черепов В.В. – аспирант кафедры ЦМЗ, НИТУ «МИСиС». E-mail: tcherepovv@gmail.com.

Для цитирования: Будин О.Н., Кропачев А.Н., Агафонов Д.Г., Черепов В.В. Изучение карботермического способа вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 23–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30.

Budin O.N., Kropachev A.N., Agafonov D.G., Cherepov V.V.

Study into carbothermic method of titanium raw material decomposition in case of artificially synthesized perovskite

The article states the advantages of carbothermic perovskite concentrate decomposition in comparison with hydrometallurgical methods. The papers using the carbothermic method are noted. The paper provides information on existing perovskite processing methods that found no industrial application. The results obtained when studying titanium raw material decomposition in case of CaO-TiO_2 artificially synthesized perovskite are given. Artificial perovskite was synthesized in a muffle furnace where a mixture of oxides (CaO = 41,2 wt.% and TiO_2 = 58,8 wt.%) was premixed for 15 minutes and then briquetted into pellets using a 15 mm steel mold on a 147 MPa hydraulic press. The temperature of CaTiO_3 synthesis was 1300 °С with a holding time of 4 hours. Experiments with a different carbon excess (20 and 30 wt.% of the content stoichiometrically required to recover perovskite components) were carried out. The carbothermic process of artificial perovskite decomposition (4 g pellets) was carried out in a vacuum furnace with a graphite heater in two stages: at 1500 °С, 1 hour holding time and 10,1 kPa residual pressure in an argon atmosphere at the first stage, and at $t = 1750$ °С, $\tau = 1$ h, 1,3 Pa residual chamber pressure at the second one. Reaction products were studied by X-ray diffraction analysis on the «D8 Advance Bruker AXS» diffractometer. Experimental results demonstrated the practical possibility of titanium and calcium extraction from perovskite using the carbothermic method.

Keywords: perovskite, calcium carbide, titanium carbide, carbothermic reduction, carbon, dissociation.

Budin O.N. — postgraduate student, Department of non-ferrous metals and gold, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: o.n.budin@gmail.com.

Kropachev A.N. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: kan@misis.ru.

Agafonov D.G. — student, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: agafonov-1802@mail.ru.

Cherepov V.V. — postgraduate student, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: tcherepovv@gmail.com.

Citation: Budin O.N., Kropachev A.N., Agafonov D.G., Cherepov V.V. Izuchenie karbotermicheskogo sposoba vskrytiya titanovogo syr'ya na primere iskusstvenno sintetizovannogo perovskita. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 5. P. 23–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30.

Россия занимает одно из первых мест в мире по запасам редкометалльно-титанового сырья, однако значительная их часть приходится на труднодоступное сырье (перовскит, лопарит, сфен, титаномагнетит и др.). Особенности последнего являются сложный состав и более низкое содержание ценных компонентов. Ввиду этого требуется разработка технологических решений по комплексному извлечению из него ценных компонентов и получению широкого спектра продукции [1].

В настоящей статье рассмотрены перспективы переработки такого редкометалльно-титанового сырья, как перовскит. Результаты анализа ресурсной базы титановой промышленности, приведенного в работах [1–4], показывают неизбежность освоения месторождений с нетрадиционным сырьем, в том числе находящихся на Кольском полуострове и ранее не использовавшихся. Состав перовскитовых руд Африканского месторождения следующий [3], %:

TiO ₂	50,8—56,8	Fe ₂ O ₃	0,43—2,00
CaO	26,30—38,1	MgO	< 0,30
Ln ₂ O ₃	2,18—10,7	Al ₂ O ₃	0,15—1,30
Nb ₂ O ₅	0,64—2,5	SiO ₂	0,12—1,93
Ta ₂ O ₅	0,64—2,5	Na ₂ O	0,10—2,35
Th ₂ O.....	0,07—0,14		

На сегодняшний день известно множество способов переработки перовскита [5–10], которые, однако, не нашли своего применения в промышленности. Авторами [1, 3, 4] широко описаны достоинства и недостатки существующих методов. Главным принципиальным недостатком большинства технологических схем, особенно в свете современных экологических требований, является большое количество отходов — жидких, твердых и газообразных сбросов, необходимость утилизации

которых обуславливает низкую рентабельность всей технологической цепочки.

Как наиболее перспективный и удовлетворяющий большинству экологических требований по комплексной переработке поликомпонентного титансодержащего сырья следует отметить процесс карботермического вскрытия перовскитового концентрата. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с гидрометаллургическими процессами. Карботермический способ комплексной переработки перовскитового концентрата характеризуется пониженным объемом используемых производственных площадей и оборудования на единицу готовой продукции ввиду применения печи и флотационного аппарата вместо большого количества аппаратов для операций растворения, фильтрации, сушки, прокали и др., что также обуславливает более низкие энергетические затраты. Продуктами карботермического процесса являются карбиды и оксиды титана, редкоземельных металлов (РЗМ), тантала, ниобия и др. в смеси с графитом, что служит готовым сырьем для низкотемпературного хлорирования (400 °С). Для отделения графита, как готового ценного продукта, возможно использование флотационного аппарата. В качестве попутно извлекаемого продукта выступает металлический кальций, конденсируемый на охлаждаемой поверхности печи. К преимуществам также можно отнести отсутствие больших объемов жидких отходов, в том числе радиоактивных, требующих особого внимания к их захоронению. Однако в карботермическом способе не снимается вопрос радиоактивности. В процессе последующего низкотемпературного хлорирования торий будет концентрироваться в плаве РЗМ, который, в свою очередь, будет иметь во много раз меньший объем, чем исходный концентрат. Тем самым потребуются более низкое количество реагентов для обработки плава.

Карботермия является широко распространенным способом в металлургии. Так, в работе [11] приведены результаты исследования карботермического восстановления ильменитового концентрата и синтетического рутила. Авторы [12] изучали получение оксикарида титана из синтетического титанового шлака и различных титановых сырьевых материалов. Также карботермический способ нашел применение в производстве различных металлов и исследованиях, направленных на переработку вторичного и низкосортного сырья [13–21].

Для изучения карботермического вскрытия перовскитового концентрата был синтезирован имитационный перовскит. Процесс синтеза перовскита можно представить реакцией



На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{TiO}_2$ [22], из которой видно, что в этой системе возможно образование трех титанатов кальция. Подбор количественного соотношения оксидов кальция и титана по диаграмме состояния и тщательное их перемешивание позволяют получить титанат кальция необходимого состава.

Смесь оксидов (CaO — 41,2 мас.% и TiO_2 — 58,8 мас.%) перемешивали в течение 15 мин в «пьяной бочке» до достижения гомогенного состояния. Затем полученную шихту брикетировали в таблетки ($d = 2$ см, $h = 0,5$ см) при помощи гидравлического пресса с усилием 147 МПа. Таблетки загружали в печь на молибденовую подложку. Процесс спекания проводили в муфельной печи при темпе-

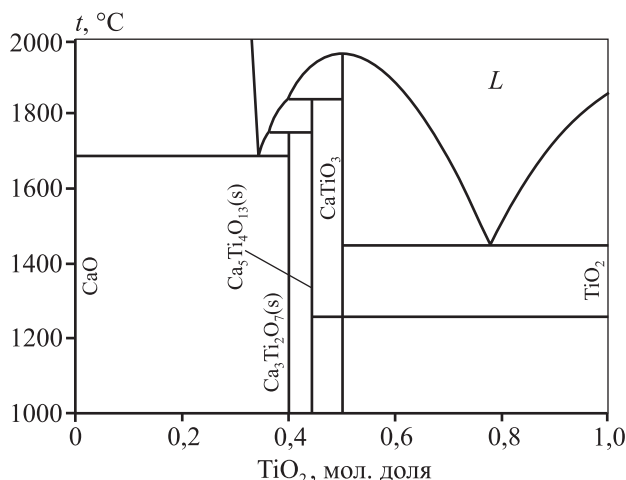


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{TiO}_2$



Рис. 2. Внешний вид искусственного перовскита

ратуре 1300°C и продолжительности процесса 4 ч. Температурный режим спекания был выбран на основе диаграммы состояния (см. рис. 1).

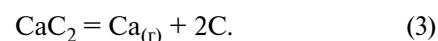
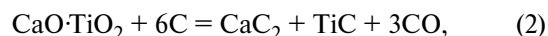
На рис. 2 представлен внешний вид таблетки искусственно синтезированного перовскита после спекания в печи.

Таблетки после спекания имели темно-серый цвет и пористую структуру. Для подтверждения получения искусственного перовскита спек был измельчен и отправлен на рентгенофазовый анализ (РФА).

Проводили РФА с использованием дифрактометра «D8 Advance Bruker AXS» (фирма «Bruker Optik GmbH», Karlsruhe, Германия). Результаты анализа автоматически наносятся на дифрактограмму. Дифрактограмма представляет собой распределение пиков определенной формы и интенсивности в зависимости от энергии характеристического излучения конкретной фазы. При помощи банка данных ICDD на дифрактограмме были идентифицированы пики, соответствующие фазе перовскита CaTiO_3 (рис. 3), другие возможные образующиеся фазы обнаружены не были.

Результаты РФА подтвердили получение искусственного перовскита — исходного модельного сырья для изучения процесса вскрытия в данной работе.

Согласно данным [23], процесс карботермического вскрытия перовскита проходит в 2 этапа в одном аппарате и может быть описан следующими реакциями:



На первом этапе происходит образование карбида кальция и карбида (оксикарида) титана

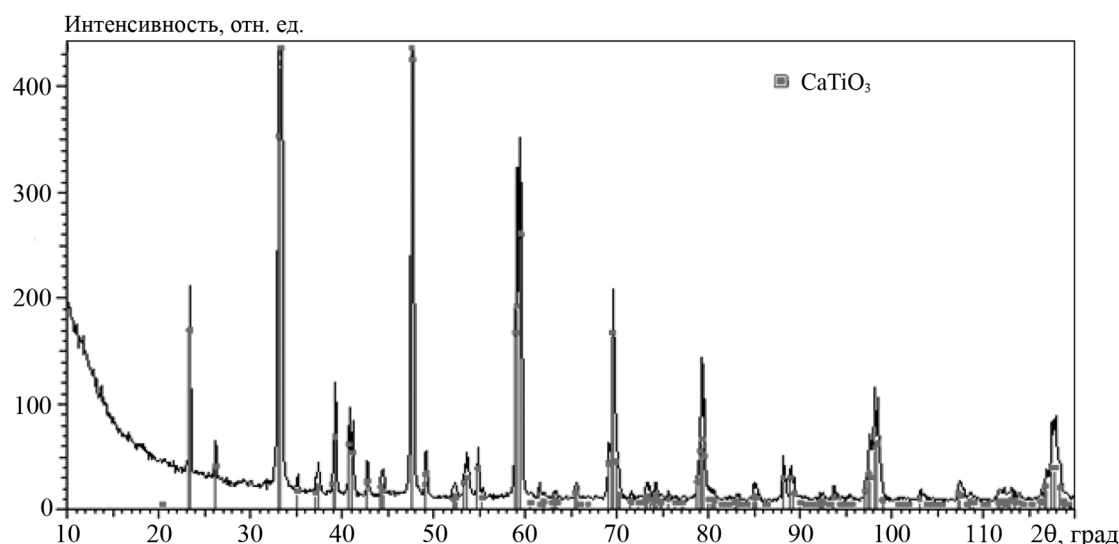


Рис. 3. Дифрактограмма спека

различного состава, на втором — диссоциация полученного карбида кальция с последующими отгонкой и конденсацией паров кальция и получением графита.

Процесс карботермического вскрытия искусственного перовскита проводили в вакуумной печи сопротивления ВД-16-22 фирмы «ВакЭТО» (г. Москва) (рис. 4), технические характеристики которой приведены ниже:

Максимальная температура в печи, °С.....2200

Остаточное давление при откачке, Па:

диффузионным насосом $9 \cdot 10^{-3}$

форвакуумным насосом.....0,1

мембранным насосом 10^4

Остаточное давление при работе в атмосфере инертного газа (избыточное), не более, Па $0,6 \cdot 10^6$

Максимальная загрузка шихты, кг..... 40

Размер рабочего пространства, мм:

ширина..... 200

длина..... 400

высота..... 200

Высокотемпературная установка состоит из следующих 4 блоков: вакуумная печь; вакуумная система; шкаф электроавтоматики; трансформатор. В качестве нагревательного элемента используется блок из углерод-углеродного композиционного материала. Установка позволяет улавливать пары кальция на водоохлаждаемом конденсаторе.

Опыты карботермического вскрытия осуществляли при различном количестве углерода для

реакции (2), а именно при избытке 20 мас.% для образца 1 и 30 мас.% для образца 2. С учетом результатов термодинамических расчетов [23], первую стадию процесса проводили при температуре 1500 °С в защитной атмосфере аргона при давлении 10,1 кПа. Длительность нагрева до рабочей температуры составляла 1,5 ч, а выдержка — 1 ч. Масса таблетки, поступающей на карботермическое восстановление, равная 4 г, была обусловлена небольшим объемом имеющегося графитового тигля. Согласно данным [24], диссоциация карбида кальция, описываемая уравнением (3), проходит при температуре 1750 °С и разрежении в камере печи 1 Па.

Условия проведения второй стадии были следующие: температура процесса — 1750 °С; разрежение в камере — 1,3 Па; продолжительность процесса — 1 ч.

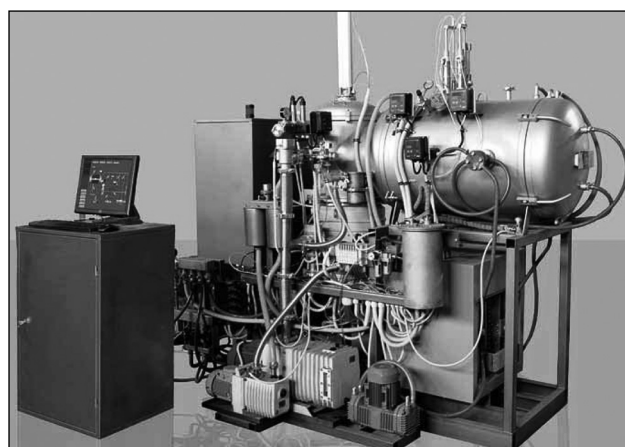


Рис. 4. Вакуумная печь сопротивления ВД-16-22

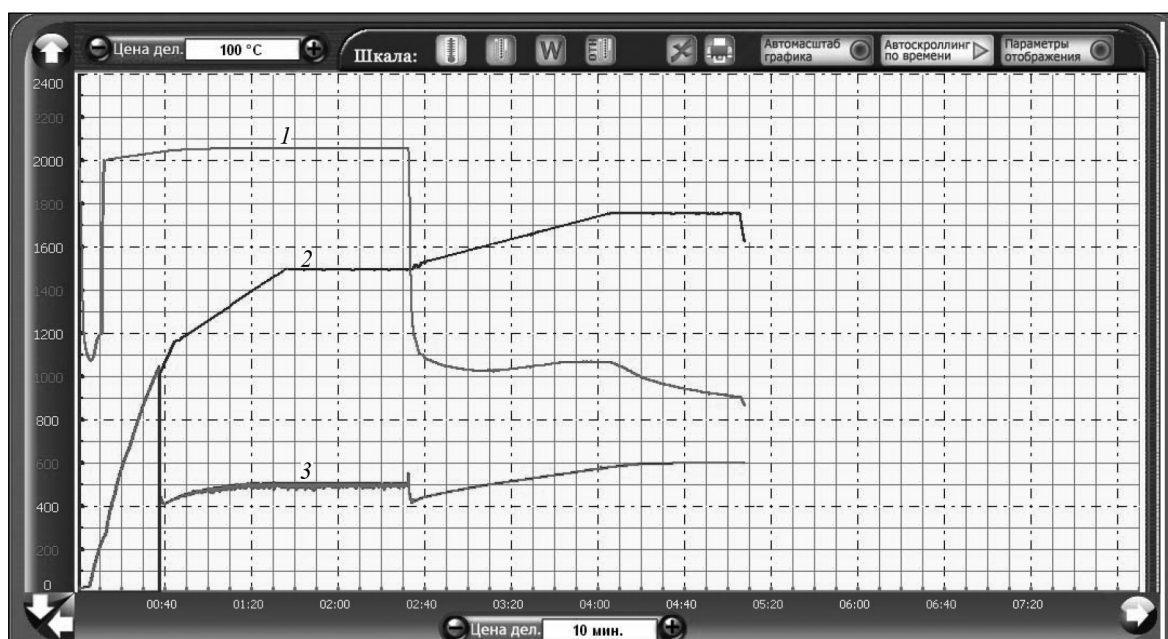


Рис. 5. Графики нагрева образцов

Фазовые составы образцов 1 и 2

Фаза	Формула	Содержание, мас. %	
		Образец 1	Образец 2
Титанат кальция	CaTiO_3	2,3	2,6
Карбид титана	TiC	95,3	94,5
Графит	C	1,2	2,2
Известь	CaO	0,6	0,1
Анатаз	TiO_2	0,7	0,7

На рис. 5 представлены графики двухстадийного нагрева образцов, где верхняя линия 1 показывает остаточное давление в камере, остальные — изменение температуры (средняя линия 2 — измерение термометром, нижняя 3 — термопарой).

Полученные образцы после выгрузки из печи измельчали и отправляли на рентгенофазовый анализ, результаты которого сведены в таблицу.

Результаты РФА показали, что с увеличением содержания избыточного восстановителя возрастает извлечение кальция в конденсированную фазу — это видно по меньшему количеству CaO в продуктах процесса карботермического вскрытия. При этом повышенное содержание избыточного восстановителя сопровождается меньшим выходом карбида титана.

Заключение

Результаты проведенных исследований вскрытия искусственного перовскита показали практическую возможность применения двухстадийного способа извлечения титана и кальция на современном вакуумном оборудовании. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение комплексной переработки перовскита Африкандского месторождения с использованием карботермического вскрытия. Данный способ в наибольшей степени удовлетворяет экологическим требованиям и отличается простотой аппаратного оформления по сравнению с гидрометаллургическими схемами переработки перовскита.

Литература

1. Калинин В.Т., Николаев А.И. Создание базового пакета технологий для формирования национального резерва стратегических материалов на основе рудно-сырьевого потенциала Кольского полуострова // Химико-металлургический комплекс и наукоемкие производства: Сб. ст. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2005. С. 191—206.
2. Калинин В.Т., Николаев А.И., Герасимова Л.Г. Кольский химико-технологический кластер для решения проблем экономики и экологии российской Арктики // Север и рынок: Форми-

- рование экономического порядка. 2014. No. 3. С. 21—24.
3. Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Бидыло А.П. Проблема перовскита — комплексное использование сырья (ч. 1) // Технол. металлов. 2013. No. 3. С. 3—9.
 4. Николаева О.А. Перспективы развития производств по титановому сырью месторождений Кольского полуострова // Национальные интересы: Приоритеты и безопасность. 2012. No. 47. С. 31—36.
 5. Копкова Е.К., Громов П.Б., Щелокова Е.А., Муждабаева М.А., Кадырова Г.И. Сольвометаллургия в переработке нетрадиционного титаноредкометаллического сырья и техногенных продуктов // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: Проекты, технологии, оборудование: Матер. Междунар. науч. конф. в 2 т. (Пермь, 21—25 нояб. 2011 г.). Пермь: Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2011. С. 438—443.
 6. Мотов Д.Л. Технологическое решение проблемы перовскита // Тр. Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2010. No. 7. С. 187—192.
 7. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Петров В.Б., Калинин В.Т., Склокин Л.И., Майоров В.Г. Способ переработки перовскитового концентрата: Пат. 2244726 (РФ). 2005.
 8. Калинин В.Т., Николаев А.И., Коцарь М.Л. Нетрадиционное редкометаллическое сырье Кольского полуострова: Обоснование и перспективы его использования в технологии // Горн. инф.-анал. бюл. (науч.-техн. журн.). 2007. No. 12. С. 13—23.
 9. Герасимова Л.Г., Мельник Н.Т., Николаев А.И., Петров В.Б., Щукина Е.С., Бычяня Ю.Г. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиационная оценка // Экология пром. пр-ва. 2015. No. 1(89). С. 54—58.
 10. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. Комплексная переработка перовскитового концентрата по фторидной технологии // Вестн. Дальневост. отд-ния Российской академии наук. 2015. No. 4 (182). С. 113—117.
 11. Sheikh Abdul Rezan, Guangqing Zhang, Oleg Ostrovski. Carbothermal reduction and nitridation of ilmenite concentrates // ISIJ Int. 2012. No. 3. P. 363—368.
 12. Jiusan Xiao, Bo Jiang, Kai Huang, Shuqiang Jiao, Hongmin Zhu. Selective reduction of TiO_2-SiO_2 in the carbothermal reduction of titanium raw materials for preparation of titanium oxycarbide // The Minerals, Metals & Materials Society: 7th Intern. Symp. on high-temperature metallurgical processing. 2016. P. 419—425. DOI: 10.1002/9781119274643.ch52.
 13. Божко Г.Г., Кулифеев В.К., Елсукова М.А., Кропачев А.Н. Совмещенный карботермический способ получения кальция из карбоната: Пат. 2501871 (РФ). 2013.
 14. Черняховский Л.В., Тиунов Ю.А., Янчевский И.В., Тороев А.А. Способ карботермического восстановления кремния: Пат. 2383493 (РФ). 2010.
 15. Фруэхан Ричард Дж. (US). Способ получения низкоуглеродистого алюминия с использованием карботермического восстановления в одной печи с обработкой и рециклированием отходящих газов: Пат. 2407816 (РФ). 2010.
 16. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 150. No. 2. P. 265—278. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.097.
 17. Qianxu Ye, Hongbo Zhu, Libo Zhang, Peng Liu, Guo Chen, Jinhui Peng. Carbothermal reduction of low-grade pyrolusite by microwave heating // RSC Adv. 2014. Iss. 102. P. 58164—58170. DOI: 10.1039/C4RA08010F.
 18. Lebukhova N.V., Karpovich N.F. Carbothermic reduction of copper, nickel, and cobalt oxides and molybdates // Inorg. Mater. 2008. Vol. 44. No. 8. P. 889—892.
 19. Mudzanapabwe N.T., Chinyamakobvu O.S., Simbi D.J. In situ carbothermic reduction of a ferro-columbite concentrate in the recovery of Nb and Ta as metal matrix composite from tin smelting slag waste dump // Mater. Design. 2004. Vol. 25. Iss. 4. P. 297—302. DOI: 10.1016/j.matdes.2003.10.015.
 20. Ono K., Moriyama J. Carbothermic reduction and electron beam melting of vanadium // J. Less Common Met. 1981. Vol. 81. Iss. 1. P. 79—89. DOI: 10.1016/0022-5088(81)90271-X.
 21. Welham N.J. A parametric study of the mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite // Miner. Eng. 1996. Vol. 9. Iss. 12. P. 1189—1200.
 22. Database Documentation. URL: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/> (дата обращения: 15.04.2017).
 23. Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Бидыло А.П. Проблема перовскита — комплексное использование сырья (ч. 3) // Технол. металлов. 2013. No. 5. С. 3—9.
 24. Фалин В.В., Сухарев А.В. Термические методы получения металлического кальция // Технические науки — от теории к практике. No. 9 (22): Сб. ст. по матер. XXVI междунар. науч.-практ. конф. (Новосибирск, 2 окт. 2013). Новосибирск: Изд-во «СибАК», 2013. С. 101—114.

References

1. Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I. Sozdanie bazovogo paketa tekhnologii dlya formirovaniya natsional'nogo

- rezerva strategicheskikh materialov na osnove rudno-syr'evogo potentsiala Kol'skogo poluostrova [Creating a basic package of technologies for the formation of a national reserve of strategic materials based on the ore resource potential of the Kola Peninsula]. In: *Khimiko-metallurgicheskii kompleks i naukoemkie proizvodstva* [Chemical and metallurgical complex and high-tech industries]. Apatity: Kol'skii nauchnyi tsentr RAN, 2005. P. 191—206.
2. Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I., Gerasimova L.G. Kol'skii khimiko-tekhnologicheskii klaster dlya resheniya problem ekonomiki i ekologii rossiiskoi Arktiki [Kola chemical-technological cluster for solving the problems of the economy and ecology of the Russian Arctic]. In: *Sever i rynek: Formirovanie ekonomicheskogo poryadka* [North and market: Formation of the economic order]. 2014. No. 3. P. 21—24.
 3. Kulifeyev V.K., Kropachev A.N., Bidylo A.P. Problema perovskita — kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya (ch. 1) [The problem of perovskite — complex use of raw materials (part 1)]. *Tekhnologiya metallov*. 2013. No. 3. P. 3—9.
 4. Nikolaeva O.A. Perspektivy razvitiya proizvodstv po titanovomu syr'yu mestorozhdenii Kol'skogo poluostrova [Prospects of development of production facilities for titanium feedstock deposits in the Kola Peninsula]. In: *Natsional'nye interesy: Prioritety i bezopasnost'* [National interests: Priorities and safety]. 2012. No. 47. P. 31—36.
 5. Kopkova E.K., Gromov P.B., Shchelokova E.A., Muzhdabaeva M.A., Kadyrova G.I. Sol'vometallurgiya v pererabotke netraditsionnogo titanoredkometal'nogo syr'ya i tekhnogennykh produktov. In: *Sintez znaniy v estestvennykh naukakh. Rudnik budushchego: Proekty, tekhnologii, oborudovanie: Materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Solvometallurgy in the processing of non-traditional titanium-rare-metal raw materials and technogenic products. In: *Synthesis of knowledge in natural sciences. Mine of the future: Projects, technologies, equipment: Mater. of the Intern. Sci. Conf.* (Perm, 21—25 Nov. 2011)]. Perm State National Research University, 2011. P. 438—443.
 6. Motov D.L. Tekhnologicheskoe reshenie problemy perovskita [Technological solution of perovskite problem]. *Trudy Fersmanovskoi nauchnoi sessii GI KNTs RAN*. 2010. No. 7. P. 187—192.
 7. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Petrov V.B., Kalinnikov V.T., Sklokin L.I., Maiorov V.G. Sposob pererabotki perovskitovogo kontsentrata [Method for processing perovskite concentrate]: Pat. 2244726 (RF). 2005.
 8. Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I., Kotsar' M.L. Netraditsionnoe redkometal'noe syr'e Kol'skogo poluostrova: Obosnovanie i perspektivy ego ispol'zovaniya v tekhnologii [Unconventional rare-metal raw materials of the Kola Peninsula: The rationale and prospects for its use in technology]. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*. 2007. No. 12. P. 13—23.
 9. Gerasimova L.G., Mel'nik N.T., Nikolaev A.I., Petrov V.B., Shchukina E.S., Bychenya Yu.G. Solyanokislottaya tekhnologiya perovskitovogo kontsentrata i ego radiatsionnaya otsenka [Hydrochloric acid technology of perovskite concentrate and its radiation evaluation]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2015. No. 1(89). P. 54—58.
 10. Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A. Kompleksnaya pererabotka perovskitovogo kontsentrata po fluoridnoi tekhnologii [Complex processing of perovskite concentrate by fluoride technology]. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk*. 2015. No. 4 (182). P. 113—117.
 11. Sheikh Abdul Rezan, Guangqing Zhang, Oleg Ostrovski. Carbothermal reduction and nitridation of ilmenite concentrates. *ISIJ Int*. 2012. No. 3. P. 363—368.
 12. Jiusan Xiao, Bo Jiang, Kai Huang, Shuqiang Jiao, Hongmin Zhu. Selective reduction of $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ in the carbothermal reduction of titanium raw materials for preparation of titanium oxycarbide. In: *The Minerals, Metals & Materials Society: 7th Intern. Symp. on high-temperature metallurgical processing*. 2016. P. 419—425. DOI: 10.1002/9781119274643.ch52.
 13. Bozhko G.G., Kulifeyev V.K., Elsukova M.A., Kropachev A.N. Sovmeshchennyi karbotermicheskii sposob polucheniya kal'tsiya iz karbonata [Combined carbothermic method of obtaining calcium carbonate]: Pat. 2501871 (RF). 2013.
 14. Chernyakhovskii L.V., Tiunov Yu.A., Yanchevskii I.V., Toroev A.A. Sposob karbotermicheskogo vosstanovleniya kremniya [Method carbothermic reduction of silicon]: Pat. 2383493 (RF). 2010.
 15. Fruekhan Richard Dzh. (US). Sposob polucheniya nizkouglerodistogo alyuminiya s ispol'zovaniem karbotermicheskogo vosstanovleniya v odnoi pechi s obrabotkoi i retsiklirovaniem otkhodyashchikh gazov [A method of producing low carbon aluminum using a carbothermic reduction in one furnace with processing and recycling of exhaust gases]: Pat. 2407816 (RF). 2010.
 16. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 150. No. 2. P. 265—278. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.097.
 17. Qianxu Ye, Hongbo Zhu, Libo Zhang, Peng Liu, Guo Chen, Jinhui Peng. Carbothermal reduction of low-grade pyrolusite by microwave heating. *RSC Adv*. 2014. Iss. 102. P. 58164—58170. DOI: 10.1039/C4RA08010F.
 18. Lebukhova N.V., Karpovich N.F. Carbothermic reduction

- of copper, nickel, and cobalt oxides and molybdates. *Inorg. Mater.* 2008. Vol. 44. No. 8. P. 889—892.
19. Mudzanapabwe N.T., Chinyamakobvu O.S., Simbi D.J. In situ carbothermic reduction of a ferro-columbite concentrate in the recovery of Nb and Ta as metal matrix composite from tin smelting slag waste dump. *Mater. Design.* 2004. Vol. 25. Iss. 4. P. 297—302. DOI: 10.1016/j.matdes.2003.10.015.
 20. Ono K., Moriyama J. Carbothermic reduction and electron beam melting of vanadium. *J. Less Common Met.* 1981. Vol. 81. Iss. 1. P. 79—89. DOI: 10.1016/0022-5088(81)90271-X.
 21. Welham N.J. A parametric study of the mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite. *Miner. Eng.* 1996. Vol. 9. Iss. 12. P. 1189—1200.
 22. Database Documentation. URL: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/> (accessed: 15.04.2017).
 23. Kulifeyev V.K., Kropachev A.N., Bidylo A.P. Problema perovskita — kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya (ch. 3) [The problem of perovskite — complex use of raw materials (part 3)]. *Tekhnologiya metallov.* 2013. No. 5. P. 3—9.
 24. Falin V.V., Sukharev A.V. Termicheskie metody polucheniya metallichesкого kal'tsiya. In: *Tekhnicheskie nauki — ot teorii k praktike: Mater. XXVI mezhdunar. nauch.-prakt. konf. [Thermal methods of production of metallic calcium. In: Engineering — from theory to practice: Materials of the XXVI Intern. Sci. and Pract. Conf. (Novosibirsk, 2 Oct. 2013)].* Novosibirsk: SibAK, 2013. P. 101—114.

Уважаемые коллеги!

Предлагаем вашему вниманию новую книгу

ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

Автор: Ю.М. Королев

М.: Изд-во «Спутник +», 2018. — 152 с. ISBN 978-5-9973-4806-9



В книге описана принципиально новая технология производства беспористых полуфабрикатов и готовых изделий из вольфрама нелимитированных размеров, что расширяет ассортимент и повышает качество выпускаемой продукции. Фторидный передел в технологии вольфрама базируется на получении гексафторида вольфрама и его газофазном восстановлении водородом при полном кругообороте фторсодержащих компонентов и водорода, что обеспечивает экологическую чистоту производства, а также отсутствие расходимых реагентов и складированных отходов. Приведены методики оптимизации процессов и аппаратурно-технологические решения для производства крупногабаритных заготовок для последующей деформации, а также разнообразных изделий из плотного вольфрама, которые затруднительно или невозможно получить традиционными методами. Предлагаемая технология позволяет значительно снизить себестоимость выпускаемой продукции. Приведены физико-механические свойства получаемого вольфрама.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занятых в области разработки, производства и применения изделий из вольфрама, а также для преподавателей, аспирантов и студентов металлургических и металловедческих специальностей.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НЕДОЛИВОВ В ОТЛИВКЕ ИЗ СПЛАВА МЛ5 И ЖИДКОТЕКУЧЕСТИ СПЛАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2018 г. А.В. Петрова, В.Е. Баженов, А.В. Колтыгин

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

Статья поступила в редакцию 10.11.17 г., доработана 19.04.18 г., подписана в печать 23.04.18 г.

Прогнозирование образования недоливов в тонкостенных отливках из магниевых сплавов является важной задачей для литейного производства. Для ее решения может быть использовано компьютерное моделирование литейных процессов. Адекватных результатов моделирования можно добиться при наличии правильных теплофизических свойств сплава и формы в широком интервале температур, значения коэффициента теплопередачи между отливкой и формой, а также критической доли твердой фазы, при которой происходит остановка течения расплава в форме. В настоящей работе путем сопоставления длин спиральных проб, полученных с помощью моделирования заполнения, и экспериментальных длин при тех же условиях заливки определен коэффициент теплопередачи между магниевым сплавом МЛ5 (AZ91) и формой из холоднотвердеющей смеси (ХТС). Выше температуры ликвидуса его значения равны $h_L = 1500 \text{ Вт/(м}^2\text{·К)}$ для температур заливки 670 и 740 °С и $h_L = 1800 \text{ Вт/(м}^2\text{·К)}$ для 810 °С. Ниже температуры солидуса $h_S = 600 \text{ Вт/(м}^2\text{·К)}$. Также была установлена критическая доля твердой фазы для магниевых сплавов МЛ5 (AZ91) при заливке в форму из ХТС (при скорости охлаждения ~2 К/с) — ее значение составило 0,1–0,15. Путем сопоставления положения недоливов по результатам моделирования и в реальной отливке «Колпак», залитой из сплава МЛ5 (AZ91) в форму из ХТС, было уточнено значение критической доли твердой фазы. Заливку отливок производили при температурах заливки 630 и 670 °С, и в обоих случаях значение критической доли твердой фазы составило 0,1.

Ключевые слова: моделирование жидкотекучести, магниевый сплав, точка когерентности, проба на жидкотекучесть, ProCast, недоливы.

Петрова А.В. — аспирант кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: petrova_an_v@mail.ru.

Баженов В.Е. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

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

Для цитирования: Петрова А.В., Баженов В.Е., Колтыгин А.В. Прогнозирование недоливов в отливке из сплава МЛ5 и жидкотекучести сплава с использованием компьютерного моделирования // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 31–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-31-38.

Petrova A.V., Bazhenov V.E., Koltygin A.V.

Prediction of AZ91 casting misruns and alloy fluidity using numerical simulation

Prediction of the misrun formation in thin-walled castings of magnesium alloys is a crucial task for foundry. The computer simulation of the casting processes can be used to solve this problem. A reasonable simulation results requires the correct thermal properties of the alloy and the mold over a wide range of temperatures and the value of interfacial heat transfer coefficient between the casting and the mold, and the critical solid fraction at which the alloy flow in the mold is choked off. In this paper we determine the interfacial heat transfer coefficient between the magnesium alloy ML5 (AZ91) and the sand mold with a furan binder. It was done by the comparing the simulated spiral test lengths with the experimental spiral test lengths obtained under the same conditions. Above the liquidus temperature the interfacial heat transfer coefficient $IHTC_L = 1500 \text{ W/(m}^2\text{·K)}$ at pouring temperatures 670 and 740 °С and $IHTC_L = 1800 \text{ W/(m}^2\text{·K)}$ at pouring temperature 810 °С. Below the solidus temperature the interfacial heat transfer coefficient $IHTC_S = 600 \text{ W/(m}^2\text{·K)}$. We also determined the critical solid fraction of ML5 (AZ91) magnesium alloy for the casting made in the furan bonded sand mold (at a cooling rate ~2 К/с) and it was 0.1–0.15. We compared the simulated misruns position and the experimental misrun position in the «Protective cup» casting produced from the ML5 (AZ91) alloy into the sand mold with furan binder. The value of the critical solid fraction was clarified. The castings were made at pouring temperatures 630 and 670 °С, and the critical solid fraction was 0.1 in both cases.

Keywords: fluidity simulation, magnesium alloy, coherency point, spiral fluidity test, ProCast, misrun.

Petrova A.V. — postgraduate student, 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: petrova_an_v@mail.ru.

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

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

Citation: Petrova A.V., Bazhenov V.E., Koltygin A.V. Prognostirovanie nedolivov v otlivke iz splava ML5 i zhidkotekuchesti splava s ispol'zovaniem komp'yuternogo modelirovaniya. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2018. No. 5. P. 31–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-31-38.

Введение

Для прогнозирования образования недоливов в отливках широко используется компьютерное моделирование литейных процессов [1, 2]. Моделирование процесса получения тонкостенных отливок из магниевых сплавов является особенно важной задачей, так как из-за широкого интервала кристаллизации литейные магниевые сплавы не обладают высокой жидкотекучестью.

Жидкотекучесть расплавленного металла зависит от многих факторов: состава сплава; перегрева расплава над температурой ликвидуса; размера зерна сплава; наличия модификаторов, измельчающих зерно; теплофизических свойств материала формы и ее температуры; чистоты расплава и его вязкости; наличия покрытий и красок на поверхности формы [3]. В промышленной практике жидкотекучесть измеряется как длина канала известного сечения, который металл заполняет в стандартной испытательной пробе на жидкотекучесть [4]. Используются спиральные, U-образные и другие пробы [5]. Работ, в которых изучалась жидкотекучесть магниевых сплавов, немного [6–8], и это связано со сложностью их плавки и литья.

Течение расплава в форме продолжается и в тот момент, когда расплав находится в твердожидком состоянии. Доля твердой фазы, при которой прекращается течение расплава в форме, называется критической [9]. При ее экспериментальном определении существуют определенные сложности. Близкой к ней и экспериментально определяемой [10, 11] является другая величина, называемая точкой когерентности [12]. Точка когерентности (f_S^{coh}) — это такая доля твердой фазы, по достижении которой сплав начинает приобретать прочность [10].

Значения f_S^{coh} для магниевого сплава МЛ5 (AZ91) представлены в табл. 1 и на рис. 1. По данным [13], повышение скорости охлаждения ($V_{\text{охл}}$) способствует увеличению точки когерентности сплава МЛ5. В других работах [14–18] для сплава МЛ5 при $V_{\text{охл}} = 0,4 \div 1,0$ К/с приводятся более высокие значения f_S^{coh} .

Одним из важных параметров, который необходимо знать для моделирования жидкотекучести и образования недоливов, является коэффициент теплопередачи [3]. Обычно его вычисляют на основании экспериментально определяемых температур в отливке и в форме [19]. Для моделирования наилучшим образом подходит зависимость коэф-

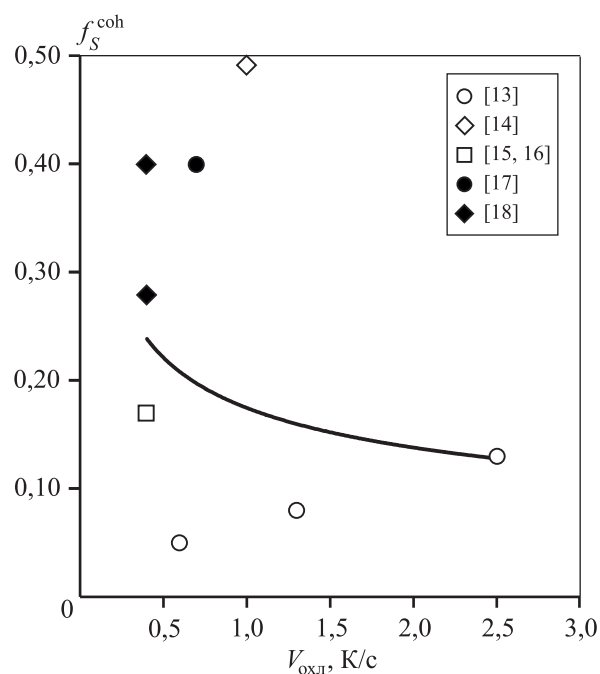


Рис. 1. График зависимости точки когерентности от скорости охлаждения для сплава МЛ5 (AZ91)

Таблица 1

Значения точки когерентности сплава AZ91 (МЛ5)

f_S^{coh}	$V_{\text{охл}}, \text{К/с}$	Метод определения точки когерентности	Источник
0,05	0,6	Термический анализ	[13]
0,08	1,3	Термический анализ	[13]
0,13	2,5	Термический анализ	[13]
0,5	1,0	Термический анализ	[14]
0,17	0,4	Реологический метод и термический анализ	[15, 16]
0,4	0,7	Термический анализ	[17]
0,14–0,28	0,4	Реологический метод	[18]
0,38–0,42	0,4	Термический анализ	[18]

фициента теплопередачи от температуры [20], но чаще в литературе приводится его временная зависимость, которая не может быть использована для моделирования [19]. Величина коэффициента теплопередачи не является постоянной и зависит от многих параметров [21–27].

В работе [20] для магниевого сплава МЛ5 (AZ91) при литье в форму из холоднотвердеющей смеси (ХТС) на фурановой смоле были получены значения коэффициента теплопередачи: выше температуры ликвидуса — $h_L = 600 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ и ниже температуры солидуса — $h_S = 50 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$. Найти другие данные для сравнения не удалось.

В работах [1, 28, 29] для оценки жидкотекучести сплавов и последующего определения значений коэффициента теплопередачи и критической доли твердой фазы путем сравнения результатов моделирования и экспериментальных данных применяли спиральную пробу.

Целью работы являлось нахождение значений коэффициента теплопередачи между магниевым сплавом МЛ5 и формой из ХТС, а также критической доли твердой фазы для сплава МЛ5 при литье в форму из ХТС с использованием методик, опробованных для сплава АК7 [29].

Материалы и методика исследования

В качестве шихты для приготовления сплава использовали следующие шихтовые материалы: магний Мг90, алюминий А99, цинк Ц0 и лигатуру Мг—10 мас.% Мп. Плавку проводили в стальном тигле в печи сопротивления под флюсом на основе карналлита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$). Рафинирование расплава от неметаллических включений осуществляли при температуре 740–760 °С путем замешивания расплавленного карналлита в объем металла. После этого расплав выдерживали 15 мин для удаления флюса и производили заливку. Состав приготовленных сплавов представлен в табл. 2. Химический состав определяли методом мик-

рорентгеноспектрального анализа на площади 1×1 мм с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Tescan Vega SBH3» (компания «Tescan», Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа «Oxford».

Для определения жидкотекучести сплавов использовали спиральную пробу. Форму для ее заливки изготавливали из фурановой ХТС. Температуры заливки составляли $t_3 = 670, 740$ и 810 °С. Для сравнения положения недоливов в реальной отливке с результатами моделирования заливали отливку «Колпак» при $t_3 = 630$ и 670 °С. Методика изготовления форм, заливки спиральной пробы и отливки «Колпак» представлена в работе [29]. Поскольку формы предназначались для заливки магниевого сплава, при их изготовлении дополнительно добавляли ингибитор горения — порошок тетрафторбората калия в количестве 0,5 мас.% от массы песка.

Моделирование производили в программе «ProCast 2016». Процесс моделирования, а также процедура нахождения коэффициента теплопередачи и критической доли твердой фазы описаны в работе [29]. Были использованы теплофизические свойства сплава, рассчитанные с помощью термодинамической базы «PanMg 2014» (компания «CompuTherm», США), встроенной в программу «ProCast 2016», и теплофизические свойства ХТС из работы [30]. Теплофизические свойства графита МПГ-6 (при заливке спиральной пробы применялся графитовый стопор) были взяты из работы [31], а коэффициент теплопередачи между расплавом и графитом — из работы [32].

Результаты и их обсуждение

Результаты заливки и моделирования заливки спиральной пробы из сплава МЛ5

Было проведено моделирование литья спиральных проб при нескольких значениях коэффициента теплопередачи между отливкой и формой при

Таблица 2
Содержание элементов в приготовленных сплавах

Сплав	Основные компоненты, мас.%				Примеси, мас.%			
	Mg	Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Si
Спиральная проба	Ост.	8,13	0,57	0,30	0,01	0,01	0,01	0,04
Отливка «Колпак»	Ост.	8,58	0,65	0,20	0,02	0,01	0,01	0,06
МЛ5 (ГОСТ 2856-79)	Ост.	7,50–9,00	0,20–0,80	0,15–0,50	0,10	0,01	0,06	0,25

температуре выше температуры ликвидуса ($606\text{ }^{\circ}\text{C}$) $h_L = 600 \div 2100\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ через каждые $300\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ и при постоянном значении коэффициента теплопередачи ниже температуры солидуса ($413\text{ }^{\circ}\text{C}$) $h_S = 600\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$. Значение коэффициента теплопередачи ниже температуры солидуса было определено ранее в работе [33]. Между температурами ликвидуса и солидуса значение коэффициента теплопередачи задавалось в виде линейной зависимости между указанными двумя.

Перед заливкой в плоскость разреза формы устанавливали термопару, которая фиксировала температуру сплава в стояке. С помощью моде-

лирования были получены кривые охлаждения для термопары, находящейся в плоскости разреза формы. Наилучшее совпадение кривых охлаждения, полученных с помощью моделирования, и экспериментальных кривых наблюдалось при $h_L = 1500\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ для $t_3 = 670$ и $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $h_L = 1800\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ при $t_3 = 810\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты сопоставления опытных и теоретических кривых охлаждения при вышеуказанных значениях коэффициента теплопередачи представлены на рис. 2. Видно, что данные кривые достаточно близки. Именно эти значения коэффициента теплопередачи использовались в дальнейшем. Они отличаются

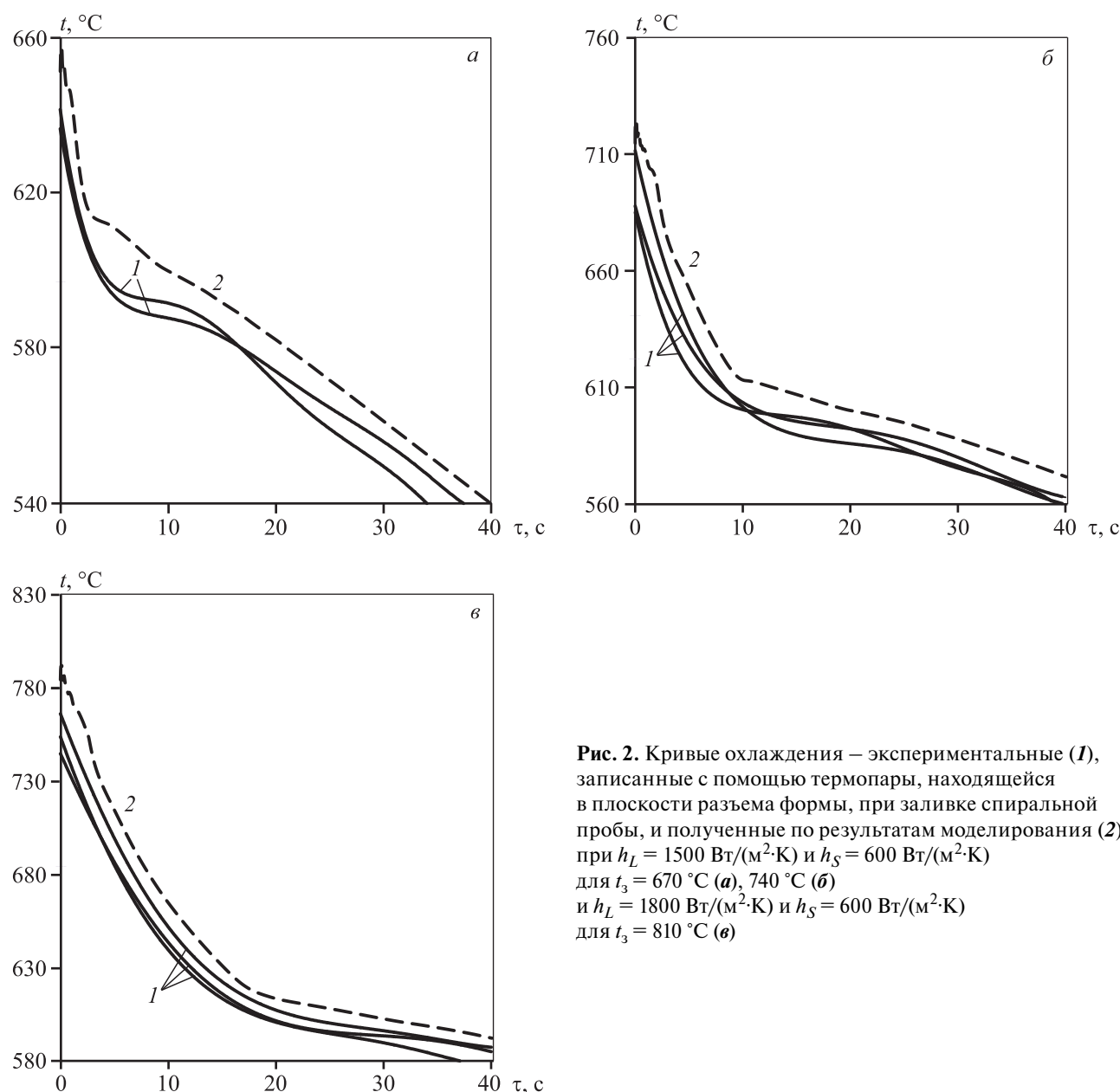


Рис. 2. Кривые охлаждения — экспериментальные (1), записанные с помощью термопары, находящейся в плоскости разреза формы, при заливке спиральной пробы, и полученные по результатам моделирования (2) при $h_L = 1500\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ и $h_S = 600\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ для $t_3 = 670\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) и $h_L = 1800\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ и $h_S = 600\text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ для $t_3 = 810\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в)

от значения $h_L = 1100 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$, представленного в работе [33], но для температур заливки 670 и 740 °С эта разница не столь значительна.

Представленные на рис. 1 и в табл. 1 значения точки когерентности указаны в объемных долях. В системе компьютерного моделирования литейных процессов «ProCast» критическая доля твердой фазы задается в массовых долях, поэтому необходимо определить, на сколько объемная доля для сплава МЛ5 отличается от массовой. В программе «Thermo-Calc» с использованием термодинамической базы TTMG3 были рассчитаны объемная и массовая доли твердой фазы в сплаве МЛ5 состава $\text{Mg-9Al-0,7Zn-0,3Mn}$ (мас.%). Для определения объемной доли дополнительно в программе «ProCast» была вычислена плотность этого сплава. Было определено, что при $t = 575 \text{ °С}$ объемная доля твердой фазы равна 0,456, а массовая составляет 0,464, т.е. они отличаются не более чем на 3 %. Это позволяет утверждать, что представленные в табл. 1 объемные доли твердой фазы практически совпадают с массовыми долями.

В соответствии с результатами моделирования средняя скорость охлаждения при заливке спиральных проб из сплава МЛ5 составила $\approx 2 \text{ К/с}$. В литературе приводится значение точки когерентности для сплава МЛ5 при высокой скорости охлаждения ($2,5 \text{ К/с}$), которое составляет 0,13 [13] (см. рис. 1). Поэтому были определены длины спиральных проб с помощью моделирования при значениях критической доли твердой фазы $f_S^{\text{cr}} = 0,1$ и 0,15, соответствующих точке когерентности для сплава МЛ5. Значения коэффициента теплопередачи выше температуры ликвидуса были заданы равными $h_L = 1500 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ для температур заливки 670 и 740 °С и $h_L = 1800 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ для $t_3 = 810 \text{ °С}$.

Значения длин залитых спиральных проб в зависимости от температуры заливки представлены на рис. 3 и обозначены сплошной линией 1. Их средние значения составили 332, 446 и 603 мм для $t_3 = 670, 740$ и 810 °С соответственно. Также на рис. 3 нанесены полученные с помощью моделирования значения длин спиралей при критической доле твердой фазы $f_S^{\text{cr}} = 0,15$ (штриховая линия 2) и 0,1 (пунктирная линия 3). Видно, что экспериментальная и полученная с помощью моделирования длины спирали наиболее близки для $t_3 = 670 \text{ °С}$ при $f_S^{\text{cr}} = 0,15$, для $t_3 = 740 \text{ °С}$ — при $f_S^{\text{cr}} = 0,1$, для $t_3 = 810 \text{ °С}$ — при $f_S^{\text{cr}} = 0,15$. Полученные результаты не позволяют точно указать значение крити-

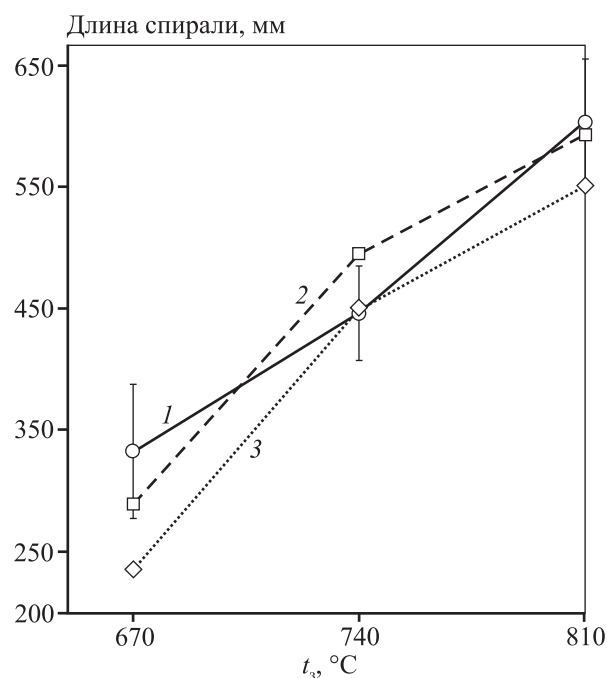


Рис. 3. Экспериментальная (1) и полученные по результатам моделирования при значении критической доли твердой фазы 0,15 (2) и 0,1 (3) зависимости длины спиральной пробы из сплава МЛ5 от температуры заливки

$h_L = 1500 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ при $t_3 = 670$ и 740 °С
 $h_L = 1800 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ при $t_3 = 810 \text{ °С}$

ческой доли твердой фазы, но в целом можно считать, что оно находится в интервале 0,1—0,15.

Результаты заливки и моделирования заливки отливки «Колпак» из сплава МЛ5

На рис. 4, а показана отливка «Колпак», залитая при температуре 630 °С. Видно, что металл заполнил примерно треть отливки. На рис. 4, б представлена доля твердой фазы в отливке по ходу заполнения, полученная при моделировании для $t_3 = 630 \text{ °С}$. Значение критической доли твердой фазы задавали равным 0,1. Участки отливки, где доля твердой фазы по ходу заполнения равна нулю, показаны светло-серым цветом 1. Те области, где ее доля находится между нулем и критическим значением 0,1, а следовательно, имеется малая вероятность образования недоливов, обозначены более темным цветом 2. Зоны с высокой вероятностью образования недоливов (доля твердой фазы превышает критическую) выполнены черным цветом 3. Видно, что результаты моделирования и эксперимента достаточно близки. Также было проведено моделирование при $f_S^{\text{cr}} = 0,15$.

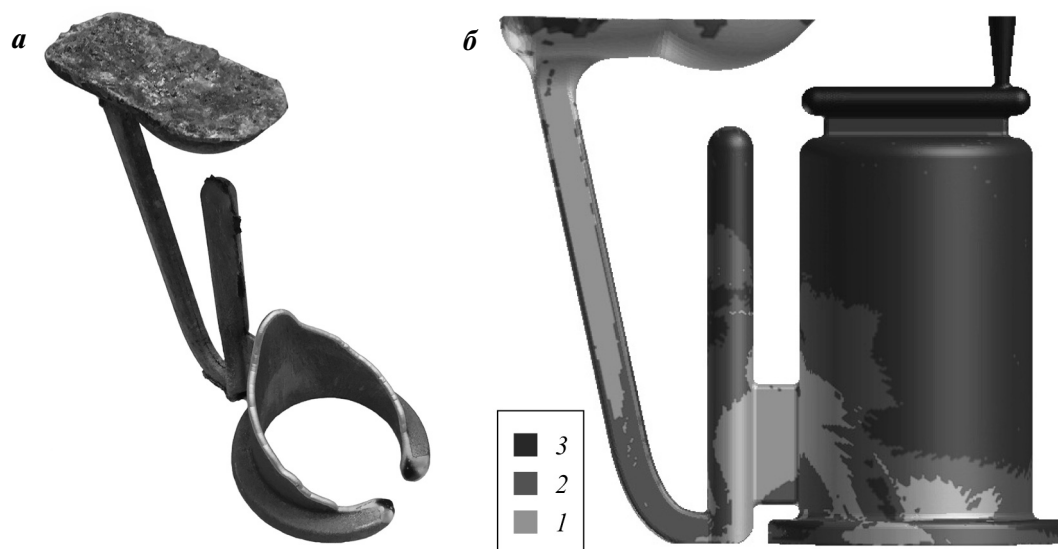


Рис. 4. Сравнение недоливов в реальной отливке из сплава МЛ5 (а) и при моделировании (б) при критической доле твердой фазы 0,1 для температуры заливки 630 °С

Доля твердой фазы: $f_S = 0$ (1); $0 < f_S < 0,1$ (2); $f_S > 0,1$ (3)



Рис. 5. Сравнение недоливов в реальной отливке из сплава МЛ5 (а) и при моделировании (б) при критической доле твердой фазы 0,1 для температуры заливки 670 °С

Доля твердой фазы: $f_S = 0$ (1); $0 < f_S < 0,1$ (2); $f_S > 0,1$ (3)

Совпадение с экспериментом в этом случае было гораздо хуже.

Расположение недоливов в отливке «Колпак» при температуре заливки 670 °С представлено на рис. 5, а. Видно, что недоливы имеются только на небольшом участкеверху отливки. Рис. 5, б демонстрирует распределение (долю) твердой фазы в отливке по ходу заполнения, полученное при моделировании для $t_3 = 670$ °С. Значение критической доли твердой фазы — 0,1. В целом площадь недоливов по результатам моделирования значитель-

но больше, чем в реальной отливке, но их расположение (в верхней части отливки) очень хорошо совпадает. Моделирование при $f_S^{cr} = 0,15$ показало худшее совпадение с экспериментом.

Несоответствие реально полученной отливки и результатов моделирования в «ProCast», наблюдаемое на рис. 5, объясняется несовершенством моделирования процесса течения расплавленного металла при заполнении формы. Видно (см. рис. 5, а), что направление основного потока металла (светлая область на фотографии отливки, начинающая-

яся в районе вертикального питателя и идущая с возвышением вверх к противоположной стенке отливки) создает в противоположной питателю стенке отливки зону перегретого металла, в то время как по результатам моделирования металл там холодный (см. рис. 5, б) и заполнение формы протекает по стенке, примыкающей к питателю. Эта особенность реализации моделирования заполнения (а не тепловой расчет) является основной причиной расхождения результатов моделирования недоливов с экспериментальными.

Заключение

Путем сопоставления экспериментальных данных по заливке спиральных проб и результатов моделирования определен коэффициент теплопередачи между отливкой из сплава МЛ5 и формой из ХТС. Выше температуры ликвидуса он равен $h_L = 1500 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$, ниже температуры солидуса $h_S = 600 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ для температур заливки 670 и 740 °С. Для температуры заливки 810 °С выше температуры ликвидуса $h_L = 1800 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$. Значение критической доли твердой фазы (при которой прекращается течение расплава в форме) для сплава МЛ5 при заливке в форму из ХТС находится в интервале 0,1—0,15.

На основе экспериментально найденных значений коэффициента теплопередачи установлено, что при $f_S^{\text{cr}} = 0,1$ и $h_L = 1500 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ для отливки «Колпак» наблюдается хорошее совпадение результатов моделирования в программе «ProCast» и данных натурного эксперимента.

Статья подготовлена при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор от 27 мая 2017 г. № 03.G25.31.0274) и стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (конкурс 2016—2018 гг.).

Литература/References

1. Jakumeit J., Subasic E., Bünck M. Prediction of misruns in thin wall castings using computational simulation. In: *Shape Casting: 5th Intern. Symp.* San Diego: John Wiley & Sons, 2014. P. 253—260.
2. Humphreys N.J., McBride D., Shevchenko D.M., Croft T.N., Withey P., Green N.R., Cross M. Modelling and validation: Casting of Al and TiAl alloys in gravity and centrifugal casting processes. *Appl. Math. Model.* 2013. Vol. 37. No. 14—15. P. 7633—7643.
3. Di Sabatino M., Arnberg L. A review on the fluidity of Al based alloys. *Metall. Sci. Technol.* 2004. Vol. 22. No. 1. P. 9—15.
4. Лукунев М.В. Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок: Учеб. пос. для вузов. М.: МИСиС, 2005; *Pikunov M.V. Plavka metallov, kristallizatsiya splavov, zatverdevanie otlivok* [Melting of alloys, alloys crystallization, solidification of castings]. Moscow: MISIS, 2005.
5. Di Sabatino M., Arnberg L., Brusethaug S., Apelian D. Fluidity evaluation methods for Al—Mg—Si alloys. *Int. J. Cast Met. Res.* 2006. Vol. 19. P. 94—97.
6. Li Y., Wu G., Chen A., Liu W., Wang Y., Zhang L. Effects of processing parameters and addition of flame-retardant into moulding sand on the microstructure and fluidity of sand-cast magnesium alloy Mg—10Gd—3Y—0.5Zr. *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. No. 6. P. 558—566.
7. Hua Q., Gao D., Zhang H., Zhang Y., Zhai Q. Influence of alloy elements and pouring temperature on the fluidity of cast magnesium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 444. No. 1—2. P. 69—74.
8. Колтыгин А.В., Плусецкая И.В. Влияние малых добавок кальция на жидкотекучесть магниевых сплавов. *Литейщик России.* 2011. No. 6. С. 41—43; *Koltygin A.V., Plisetskaya I.V. Vliyanie mal'kikh dobavok kal'tsiya na zhidkotekuchest' magnievykh splavov* [Influence of low calcium additions on fluidity of magnesium alloys]. *Liteishchik Rossii.* 2011. No. 6. P. 41—43.
9. Ravi K.R., Pillai R.M., Amaranathan K.R., Pai B.C., Chakraborty M. Fluidity of aluminum alloys and composites: A review. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 456. No. 1—2. P. 201—210.
10. Dahle A.K., Arnberg L. Development of strength in solidifying aluminium alloys. *Acta Mater.* 1997. Vol. 45. No. 2. P. 547—559.
11. Veldman N.L., Dahle A.K., StJohn D.H., Arnberg L. Dendrite coherency of Al—Si—Cu alloys. *Metall. Mater. Trans. A.* 2001. Vol. 32. No. 1. P. 147—155.
12. Dahle A.K., Tundel P.A., Paradies C.J., Arnberg L. Effect of grain refinement on the fluidity of two commercial Al—Si foundry alloys. *Metall. Mater. Trans. A.* 1996. Vol. 27. No. 8. P. 2305—2313.
13. Król M., Tański T., Matula G., Snopiński P., Tomiczek A.E. Analysis of crystallisation process of cast magnesium alloys based on thermal derivative analysis. *Arch. Metall. Mater.* 2015. Vol. 60. No. 4. P. 2993—2999.
14. Liang S.M., Chen R.S., Blandin J.J., Suery M., Han E.H. Thermal analysis and solidification pathways of Mg—Al—Ca system alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 480. No. 1—2. P. 365—372.
15. Gourlay C.M., Meylan B., Dahle A.K. Shear mechanisms at 0—50% solid during equiaxed dendritic solidification

- of an AZ91 magnesium alloy. *Acta Mater.* 2008. Vol. 56. No. 14. P. 3403–3413.
16. Gourlay C.M., Meylan B., Dahle A.K. Rheological transitions at low solid fraction in solidifying magnesium alloy AZ91. *Mater. Sci. Forum.* 2007. Vol. 561–565. P. 1067–1070.
 17. Hou D.-H., Liang S.-M., Chen R.-S., Dong C., Han E.-H. Effects of Sb content on solidification pathways and grain size of AZ91 magnesium alloy. *Acta Metall. Sinica (Engl. Lett.)*. 2015. Vol. 28. No. 1. P. 115–121.
 18. Barber L.P. Characterization of the solidification behavior and resultant microstructures of magnesium-aluminum alloys: A Master degree thesis. Worchester: Worchester Polytechnic Institute, 2004.
 19. Rajaraman R., Velraj R. Comparison of interfacial heat transfer coefficient estimated by two different techniques during solidification of cylindrical aluminum alloy casting. *Heat and Mass Transfer.* 2008. Vol. 44. No. 9. P. 1025–1034.
 20. 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. Thermal and Fluid Sci.* 2014. Vol. 54. P. 196–203.
 21. 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. No. 6. P. 1275–1284.
 22. Griffiths W., 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.
 23. 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. No. 8. P. 1432–1440.
 24. 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. 17. No. 4. P. 833–844.
 25. 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; Tikhomirov M.D. Modelirovanie teplovykh i usadochnykh protsessov pri zatverdevanii otlivok iz vysokoprochnykh alyuminievykh splavov i razrabotka sistemy komp'yuternogo analiza liteinoi tekhnologii [Simulation of thermal and shrinkage processes during solidification and developing of computer analysis model of casting technology]: Abstract of the dissertation of PhD. St. Petersburg: SPbSPU, 2004.
 26. 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.
 27. 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. Thermal Eng.* 2014. Vol. 73. No. 1. P. 512–521.
 28. Di Sabatino M., Arnberg L., Bonollo F. Simulation of fluidity in Al–Si alloys. *Metall. Sci. Technol.* 2005. Vol. 23. No. 1. P. 3–10.
 29. Bazhenov V.E., Petrova A.V., Koltygin A.V. Simulation of fluidity and misrun prediction for the casting of 356.0 aluminum alloy into sand molds. *Int. J. Metalcasting.* 2018. Vol. 12. No. 3. P. 514–522. <https://doi.org/10.1007/s40962-017-0188-x>
 30. 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. Thermal Eng.* 2015. Vol. 78. P. 682–694.
 31. Жмуриков Е.И., Савченко И.В., Станкус С.В., Теччио Л. Измерения теплофизических свойств графитовых композитов для конвертора нейтронной мишени. *Вестн. НГТУ. Сер. Физика.* 2011. Том. 6. No. 2. С. 77–84; Zhmuriakov 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. Ser. Fizika.* 2011. Vol. 6. No. 2. P. 77–84.
 32. 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; Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Tselovalnik Yu.V., Sannikov A.V. Determination of interface heat transfer coefficient between aluminum casting and graphite mold. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 2. P. 114–123.
 33. Баженов В.Е., Петрова А.В., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В. Определение коэффициента теплопередачи между отливкой из сплава МЛ5пч (AZ91) и формой из холоднотвердеющей смеси. *Цвет. металлы.* 2017. No. 8. С. 89–96; Bazhenov V.E., Petrova A.V., Koltygin A.V., Tselovalnik Yu.V. Opredelenie koeffitsienta teploperedachi mezhdut otlivkoi iz splava ML5pch (AZ91) i formoi iz kholodnotverdeyushchei smesi [Determination of heat transfer coefficient between AZ91 magnesium alloy casting and no-bake mold]. *Tsvetnye Metally.* 2017. No. 8. P. 89–96.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИПОЕВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА В ВИДЕ ЛИТЫХ ПРУТКОВ МАЛЫХ СЕЧЕНИЙ

© 2018 г. **К.В. Никитин, И.Ю. Тимошкин, В.И. Никитин**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 06.09.17 г., доработана 11.11.17 г., подписана в печать 14.11.17 г.

Выполнены исследования припоев систем Al–Cu–Si (марка А34) и Zn–Al–Cu (марка типа Welco52). Установлено, что припой А34 (Al–28%Cu–6%Si) плавится и кристаллизуется в узком интервале температур (~18 °С). Температуры солидуса и ликвидуса припоя А34 составляют ~508 и ~526 °С соответственно. Припой системы Zn–Al–Cu (Zn–4%Al–2,5%Cu) имеет эвтектический состав, обуславливающий плавление и кристаллизацию при постоянной температуре ~389 °С. Изучены плотности исследованных припоев в жидком и твердом состояниях. У припоя А34 их значения составляют 3,02 и 3,32 г/см³ соответственно, а у цинкового припоя – 6,28 и 6,69 г/см³. Исследовано влияние условий литья на структуру литых припоев в виде прутков с площадями поперечных сечений 13, 10 и 5 мм². С уменьшением площади поперечного сечения происходит измельчение основных структурных составляющих припойных сплавов. В микроструктуре припоя А34 измельчаются дендриты твердого раствора на основе алюминия и фаза CuAl₂. В цинковом припое наиболее сильно уменьшаются размеры дендритов твердого раствора на основе цинка. Лучшей жидкотекучестью характеризуются расплавы, полученные из прутковых припоев с сечением 5 мм² при исследованных зазорах в пробе 2,0, 1,5 и 1,0 мм. Цинковый припой эвтектического состава обладает лучшими показателями жидкотекучести по сравнению с припоем А34: у расплава, полученного из припойного прутка на основе цинка сечением 5 мм² при ширине зазора в пробе 2,0 мм этот показатель составил 100 % (расплав припоя А34, полученного из прутка такого же сечения, имел 98 %). Результаты экспериментов по пайке пластин из сплава АК12 и листов из сплава АМц показали наличие плотной границы в системе «припой – материал основы», а также отсутствие несплошностей в виде пор и неспаев. Наблюдалось незначительное взаимопроникновение припойных сплавов в материал основы – особенно при пайке литых пластин из сплава АК12.

Ключевые слова: безсвинцовые припои, системы Al–Cu–Si и Zn–Al–Cu, литые припои, структура литых припоев, плотность, показатель жидкотекучести, пайка.

Никитин К.В. — докт. техн. наук, доцент, декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта Самарского государственного технического университета (СамГТУ) (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244).
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Тимошкин И.Ю. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ.
E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Никитин В.И. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ.
E-mail: tlp@samgtu.ru.

Для цитирования: Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Никитин В.И. Исследование структуры и свойств припоев на основе алюминия и цинка в виде литых прутков малых сечений // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 39–47. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-39-47.

Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Nikitin V.I.

Study into structure and properties of solders based on aluminum and zinc in the form of small-section cast bars

The study covers Al–Cu–Si (A34 grade) and Zn–Al–Cu (Welco52 grade) solders. It is found that A34 solder (Al–28%Cu–6%Si) melts and crystallizes in a narrow range of temperatures (~18 °C). Solidus and liquidus temperatures of A34 solder are ~508 °C and ~526 °C, respectively. Zn–Al–Cu (Zn–4%Al–2,5% Cu) solder has a eutectic composition, so it melts and crystallizes at a constant temperature of ~389 °C. Densities of investigated solders in their liquid and solid states are studied. A34 solder has a density of 3,02 and 3,32 g/cm³, respectively. Zinc solder density is 6,28 g/cm³ in the liquid state, and 6,69 g/cm³ in the solid state. The influence of casting conditions on the structure of cast alloys in the form of bars with cross sections of 13, 10, and 5 mm² was investigated. Main structural components of solder alloys reduce in size as cross sections decrease. The aluminium-based solid solution dendrites and CuAl₂ phase are reduced in the A34 solder microstructure. In zinc solders, the most severely reduced ones are zinc-based solid solution dendrites. The best castability is observed in melts obtained from 5 mm² section bar solders with studied sample gaps of 2,0, 1,5 and 1,0 mm. Eutectic zinc solder features better castability in comparison with A34: castability of the melt obtained from the 5 mm² section zinc solder rod with a sample gap width of 2,0 mm is 100 % (for A34 melt solder obtained from a rod of the same cross section it was 98 %). Experiments on

soldering AK12 alloy plates and 3003 alloy sheets demonstrated that there is a tight border in the solder/base material system and no any defects such as pores or unsoldered areas. There was a slight interpenetration of solder alloys into base materials, especially when soldering AK12 cast plates.

Keywords: lead-free solders, Al–Cu–Si and Zn–Al–Cu systems, cast solders, cast solder structure, density, castability, soldering.

Nikitin K.V. — Dr. Sci. (Tech.), associate prof., dean of the faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport of Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244).
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Timoshkin I.Yu. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Nikitin V.I. — Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: tlp@samgtu.ru.

Citation: Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Nikitin V.I. Issledovanie struktury i svoystv pripoev na osnove alyuminiya i tsinka v vide litykh prutkov malyykh sechenii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 5. P. 39–47.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-39-47.

Введение

Пайка широко используется при изготовлении таких изделий, как сотовые панели, радиаторы различных систем охлаждения, оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), вакуумные приборы, а также для ремонта деталей автомобильного назначения, где требуется обеспечение герметичности.

В последнее время ведутся широкие исследования по производству и применению так называемых бессвинцовых припоев в медицине, электронике, машиностроении [1–4]. Это связано с тем, что свинец при получении и утилизации припоев оказывает вредное воздействие на окружающую среду и здоровье людей, занятых в производстве. Кроме того, по своим эксплуатационным свойствам свинцовые припои не могут быть использованы при изготовлении изделий для электронной промышленности и в тех случаях, когда паяное изделие будет работать при высоких температурах.

Так как соединение элементов конструкции происходит за счет плавления материала припоя, то процессы пайки осуществляются при температурах ниже температуры ликвидуса соединяемых элементов. Согласно ГОСТ 19248-90 «Припои. Классификация, обозначения», по температуре плавления различают припои для низкотемпературной пайки (особолегкоплавкие — менее 145 °C, легкоплавкие — от 145 до 450 °C) и высокотемпературной пайки (среднеплавкие — от 450 до 1100 °C, высокоплавкие — от 1100 до 1850 °C, тугоплавкие — свыше 1850 °C).

Большинство припоев на основе олова, которые не содержат свинца, относятся к легкоплавким (199–232 °C) и не могут быть использованы

в процессах пайки, обеспечивающих работу конструкций при более высоких температурах эксплуатации.

Для пайки изделий на основе алюминия нашли широкое применение припои из сплавов на основе Al и Zn [5].

Наиболее дешевым и технологичным для изготовления алюминиевого припоя является сплав на основе алюминия, содержащий 27–29 % Cu и 5,5–6,5 % Si (припой марки А34, ТУ 1-92-46-76 «Прутки припоя марки А34. Технические условия»). Согласно тройной диаграмме состояния системы Al–Cu–Si, элементный состав данного сплава близок к эвтектическому. Сплав имеет эвтектическую температуру плавления, равную 524 °C, при следующем содержании элементов (мас.%): Al–26,82Cu–5,27Si [6, 7]. В указанной системе тройные соединения не образуются, в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фазы CuAl₂ и Si [7, 8].

В качестве альтернативы припоям с высокой рабочей температурой пайки исследовались сплавы систем Sn–Bi, Sn–Ag и Sn–Zn [9], Zn–Al–In [10], Zn–Ag–Mg [11], Zn–Al–Si [12], не содержащие свинец. Следует заметить, что использование таких элементов, как олово, висмут, серебро и индий, приводит к существенному удорожанию стоимости припоев. Введение кремния в качестве дополнительного легирующего элемента с целью снижения температуры ликвидуса может вызвать формирование нежелательных кристаллов первичного кремния в структуре литого припоя, что отрицательно сказывается на качестве паяного шва.

Наиболее перспективными представляются припой системы Zn—Al—Cu. В тройных сплавах указанной системы, в зависимости от содержания алюминия и меди, изменяются температуры солидуса, ликвидуса а также интервалы кристаллизации. Установлено, что минимальным интервалом кристаллизации (10,4 °C) обладает сплав (мас.%) Zn—6Al—3Cu [13]. При этом авторы отмечают, что наиболее сильно изменяется температура ликвидуса сплавов (380—397 °C). Температура солидуса изменяется незначительно и составляет ~370 °C. Исследование тройного сплава эвтектического состава (мас.%) Zn—7Al—4Cu методом Бриджмена показало, что в сплаве присутствуют фазы твердых растворов на основе цинка, на основе алюминия и соединения CuZn₄ [14]. При малых добавках меди (0,5—1,5 мас.%) в двойной сплав эвтектического состава Zn—5,3Al температура ликвидуса меняется от 384 до 390 °C, с увеличением концентрации меди улучшается смачивание алюминиевых подложек по сравнению с подложками на основе меди, при этом делается вывод о том, что добавки меди улучшают технологические свойства припоя как в случае алюминиевых, так и медных подложек [15]. В работе [16] отмечается, что при использовании в процессе пайки газообразного азота в качестве защитной атмосферы технологические свойства припоев системы Zn—Al—Cu ухудшаются, при этом наиболее оптимальные результаты достигаются за счет применения специального защитного флюса и ведения процесса пайки при температуре 500 °C.

В процессах пайки можно выделить отдельные технологические этапы, аналогичные литейным процессам. Припой можно рассматривать как шихтовую заготовку или предварительный сплав, которые передают свою структурную информацию паяному шву в системе «твердое—жидкое—твердое». Следовательно, в технологиях получения металлических припоев для формирования благоприятной структуры и обеспечения требуемого уровня технологических свойств можно использовать основные закономерности явления структурной наследственности [17].

Анализ зарубежных литературных источников показывает, что в исследованиях в основном изучается влияние легирующих элементов на структуру и свойства припоев. При этом крайне мало уделяется внимания таким важным технологическим приемам для улучшения структурных характеристик и технологических свойств припойных

сплавов, как модифицирование, обработка расплавов внешними физическими воздействиями, условия литья и т.д.

В работах [18, 19] исследовали модифицирование сплавов системы Zn—Al—Cu с высоким содержанием алюминия (>8 мас.%) добавками Ti, Ti—V и Sr. Установлено, что модифицирование вызывает уменьшение размеров дендритов на основе твердых растворов Al и Zn, изменяет морфологию дендритов на основе α-Al, повышает твердость сплавов. Наиболее существенный прирост твердости давало модифицирование стронцием [18]. Однако применение традиционных лигатур систем Al—Ti и Al—Ti—V требует перегрева рабочих расплавов до 700—750 °C, что может приводить к их интенсивному окислению. В связи с этим делается вывод о перспективности исследований влияния модификаторов системы Zn—Ti, для введения которых достаточно перегревать рабочий расплав до 500 °C [19].

В работах [20, 21] показано, что перегрев припойного расплава (мас.%) Al—27Cu—6Si и его модифицирование добавками микрокристаллического переплава того же состава способствуют измельчению тройной эвтектики (Al + CuAl₂ + Si), дендритов α-Al и кристаллов первичного кремния.

Следует отметить, что перегрев алюминиевых расплавов, содержащих кремний, является эффективным способом модифицирования литой структуры [22].

Однако модифицирование припойных сплавов добавками Ti, Ti—V и Sr, а также перегрев расплавов могут приводить к существенному изменению температур ликвидуса и солидуса, фазового и химического составов, что может негативно сказаться на технологических и эксплуатационных свойствах припоев.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы являлось исследование влияния условий приготовления и литья на структуру и свойства безсвинцовых литых припоев систем Al—Cu—Si и Zn—Al—Cu.

Материалы и методика экспериментов

Эксперименты проводили в Центре литейных технологий СамГТУ. Исследовали припой на основе систем Al—Cu—Si и Zn—Al—Cu (табл. 1). Химический состав цинкового припоя соответствовал припою марки Welco52 (производство компании J.W. Harris Co. Inc., США).

Таблица 1

Химический состав припоев, мас. %

Марка припоя	Al	Cu	Si	Zn
A34 (ТУ 1-92-46-76)	Основа	27–29	5,5–6,5	–
Цинковый припой типа Welco52	3,75–4,0	2,15–2,50	–	Основа

Приготовление припойного сплава А34. Для получения припоя использовали электротехнические отходы алюминия марки А7 в виде проволоки диаметром 3 мм, лигатуры AlCu50 и AlSi20 собственного производства. Расплав готовили в печи сопротивления с емкостью тигля по алюминию 10 кг. Температуру в процессе приготовления расплава контролировали с помощью термопар (ХА), подсоединенных к многоканальному видеографическому регистрирующему преобразователю Ш9329А «Сенсорика» (НПФ «Сенсорика», г. Екатеринбург). Весь плавильный инструмент перед плавкой подогревали до 150 °С и окрашивали противопопригарной краской. В предварительно нагретый до 500 °С тигель загружали алюминий и осуществляли перегрев до 750 °С до полного расплавления. Далее, при постоянном перемешивании, вводили расчетные количества лигатур под зеркало расплава. Рафинирование проводили при $t = 730 \pm 750$ °С гранулированным флюсом «Cristall 2000» (Италия) из расчета 0,5 мас.%, осуществляли технологическую выдержку в течение 20 мин, снимали шлак и перемешивали расплав для обеспечения однородности химического состава по объему тигля.

Приготовление припойного сплава на основе цинка. В качестве шихтовых материалов использовали электротехнические отходы алюминия марки А7 в виде проволоки диаметром 3 мм, цинковый сплав ЦАМ4-1 (ГОСТ 19424-97) и лигатуру AlCu50 собственного производства. В предварительно нагретый до 300 °С тигель загружали цинковый сплав и осуществляли перегрев до 550 °С до полного расплавления. Затем при постоянном перемешивании выполняли ввод расчетного количества лигатуры под зеркало расплава. При рафинировании использовали гранулированный флюс «Cristall 2000» из расчета 0,5 мас.%. Остальные параметры литья и применяемое оборудование — по вышеописанной методике.

Готовые расплавы заливали в чугунные изложницы, получая припойные сплавы в виде пластин толщиной 30 мм. Далее припойные сплавы раздельно расплавляли и заливали в кокили специ-

альной конструкции, получая прутки с площадями поперечного сечения ~13, 10 и 5 мм².

Оценку кинетики затвердевания и плавления исходных припойных сплавов проводили по следующей методике:

1) нагрев расплава массой 0,2 кг в печи сопротивления: сплав А34 — до 600 °С, цинковый сплав — до 450 °С;

2) изотермическая выдержка в течение 15 мин для выравнивания температуры расплава по всему объему;

3) отключение печи, естественное охлаждение расплава вместе с печью: для припоя А34 — до 300 °С, для цинкового припоя — до 230 °С. В процессе охлаждения оценивали кинетику затвердевания;

4) повторный нагрев печи до температур по п. 1. В процессе нагрева оценивали кинетику плавления;

5) контроль температуры в ходе экспериментов осуществляли гибкими термопарами типа ХА (диаметр горячего спая — 1,2 мм, класс допуска — 1). Горячий спай был погружен в термический центр образца, находящегося в тигле; холодный спай подключали к многоканальному видеографическому регистрирующему преобразователю Ш9329А «Сенсорика». Показания температур в процессах нагрева и охлаждения снимали с шагом 7 с.

Плотность исходных расплавов определяли по разработанному и запатентованному экспресс-методу [23, 24], а в твердом состоянии — гидростатическим взвешиванием.

Для оценки жидкотекучести припоев была разработана проба специальной конструкции с регулируемым зазором полости формы от 1,0 до 2,0 мм. В качестве критерия жидкотекучести использовали показатель $P_{\text{ж}}^l$ (%), вычисляемый по формуле

$$P_{\text{ж}}^l = \frac{S_0}{S_{\text{ф}}} \times 100, \quad (1)$$

где l — ширина зазора, мм; S_0 — площадь залившегося в зазор расплава, мм²; $S_{\text{ф}}$ — площадь полости формы (22,5 мм²).

Методика определения показателя жидкотекучести заключалась в следующем. Навеску припойных прутков определенного сечения расплавляли

и при перегреве на 20 ± 2 °С над температурой ликвидуса заливали в предварительно нагретую до $t = 150 \pm 5$ °С пробу с заданным зазором. После затвердевания образец извлекали из полости пробы и производили его сканирование на планшетном сканере. Площадь оцифрованного изображения образца определяли с помощью программно-аппаратного комплекса SIAMS-700.

В экспериментах по пайке в качестве соединяемых элементов использовали литые пластины толщиной 5 мм из сплава АК12 (система Al—Si) и деформированные листы толщиной 3 мм из сплава АМц (система Al—Mn—Cu, аналог — сплав марки 3003 по стандарту АА). Образцы располагали друг относительно друга встык с разделкой спаиваемых кромок под 45°. Нагрев образцов осуществляли до 150 °С портативным газовым баллоном (состав газа: пропан — 25 %, бутан — 75 %) с насадкой МТ-105 марки FoxWeid. Далее места нанесения припоя зачищали железной щеткой и нагревали образцы до температуры пайки 530—550 °С (припой А34) и 380—400 °С (цинковый припой). Паяный шов формировали подачей прутков в зону нагрева.

Микроструктуру прутковых припоев и паяных соединений анализировали на оптическом микроскопе ММР-2Р (ГК «Гранат», г. Санкт-Петербург) с применением программно-аппаратного комплекса SIAMS-700 (компания «СИАМС», г. Екатеринбург).

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены результаты по исследованию кинетики плавления и затвердевания припоя марки А34 и цинкового припоя соответственно.

Анализ полученных данных показывает, что припой А34 плавится и кристаллизуется в узком интервале температур (~ 18 °С), а цинковый припой можно отнести к сплавам эвтектического состава (табл. 2).

Таблица 2

Температуры ликвидуса и солидуса припойных сплавов

Припой	Температура, °С		Интервал плавления (кристаллизации), °С
	Солидус	Ликвидус	
А34	509 (508)	527 (526)	18 (18)
Цинковый припой типа Welco52	389	389	0

Примечание. В скобках указаны температуры в режиме затвердевания.

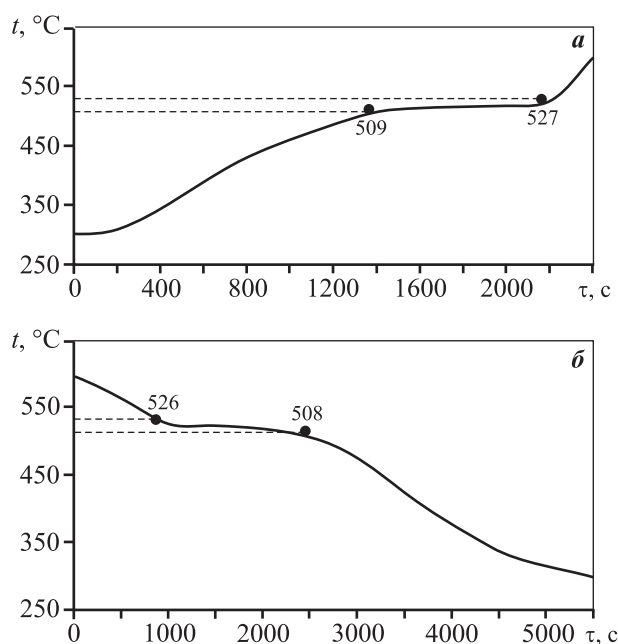


Рис. 1. Кинетика плавления (а) и затвердевания (б) припоя А34

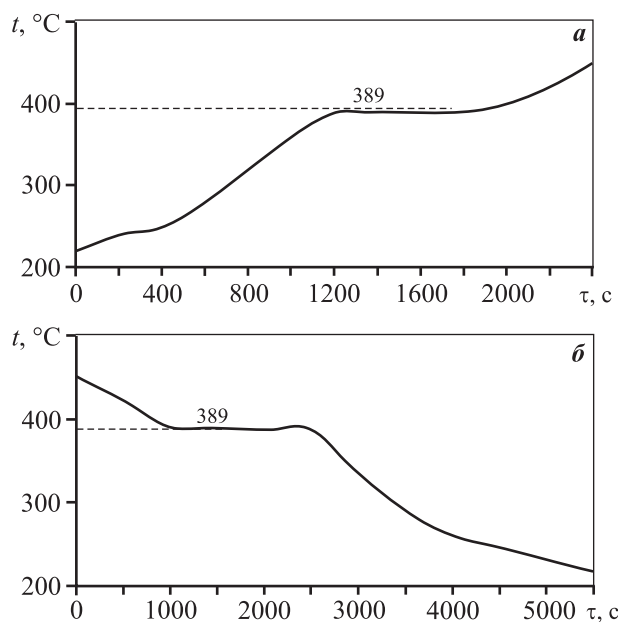


Рис. 2. Кинетика плавления (а) и затвердевания (б) цинкового припоя

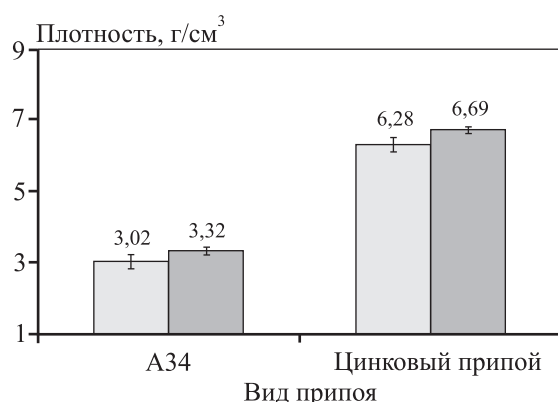


Рис. 3. Плотность припойных сплавов в жидком и твердом состояниях

Слева — в жидком состоянии, справа — в твердом

На рис. 3 представлены результаты измерения плотности припойных сплавов в жидком и твердом состояниях. При затвердевании плотность припоя A34 увеличивается на $\sim 9\div 10\%$, а цинкового припоя — на $\sim 6\%$. Разница в абсолютных величинах изменения плотностей обусловлена, в первую очередь, особенностями кристаллического строения элементов основы припойных сплавов: алюминий имеет кристаллическую решетку ГЦК (координационное число — 12), а цинк — ГПУ (координационное число — 6×6).

На рис. 4, 5 приведены фотографии типичных участков микроструктур литых прутков в зависимости от их площади сечения. В структуре припоя A34 в виде прутка сечением 13 мм^2 присутствуют многочисленные крупные включения фазы CuAl_2 , многофазная эвтектика ($\text{Al} + \text{Si} + \text{CuAl}_2$) имеет мелкокристаллическое строение и равномерно распределена между дендритами алюминия (рис. 4, а). В структуре прутка сечением 10 мм^2 отмечаются единичные включения фазы CuAl_2 , эвтектика имеет ячеистое строение. Наибольшее измельчение структуры получено на прутках сечением 5 мм^2 , фаза CuAl_2 отсутствует, дендриты алюминия равномерно распределены по всему сечению шлифа.

Аналогичное измельчение структурных составляющих с уменьшением площади сечения прутков установлено и для цинкового припоя (см. рис. 5). Минимальными размерами дендритов твердого раствора на основе цинка характеризуются прутки сечением 5 мм^2 (рис. 5, в).

Влияние площади сечения прутков на показатель жидкотекучести показано на рис. 6. Видно, что его максимальные значения имеют расплавы, полученные из прутков сечением 5 мм^2 для припоев обоих составов при ширине зазора пробы 2,0, 1,5 и 1,0 мм. Цинковый припой обладает лучшей

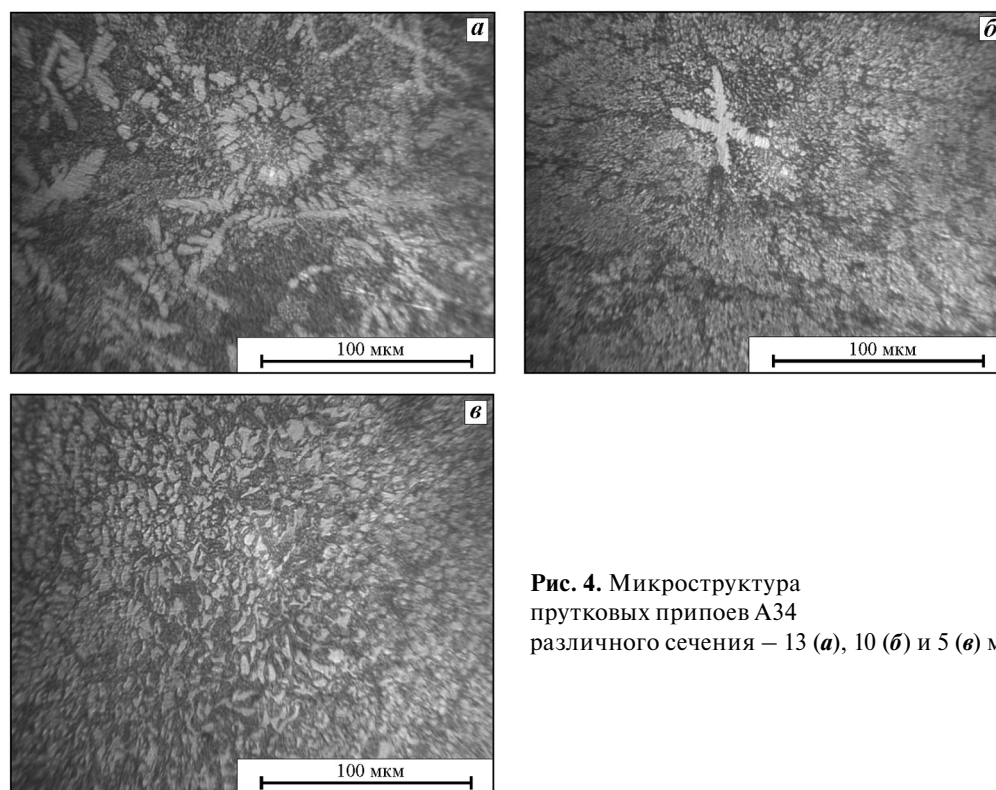


Рис. 4. Микроструктура прутковых припоев A34 различного сечения — 13 (а), 10 (б) и 5 (в) мм^2

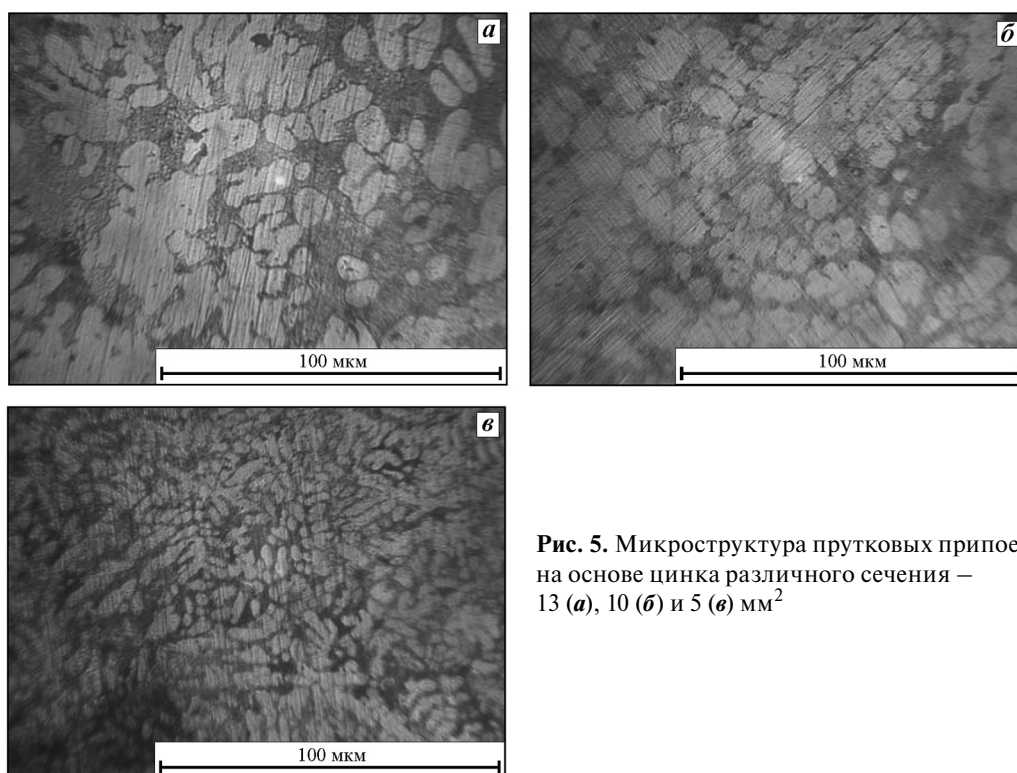


Рис. 5. Микроструктура прутковых припоев на основе цинка различного сечения — 13 (а), 10 (б) и 5 (в) мм²

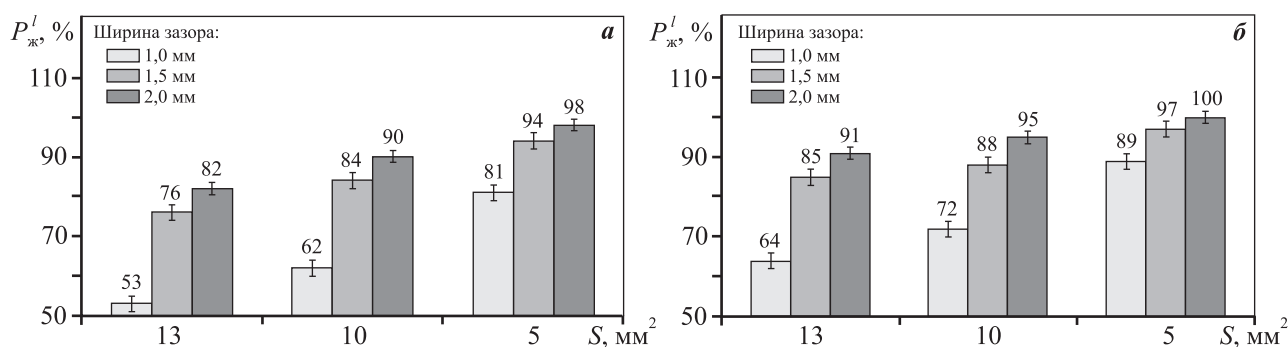


Рис. 6. Влияние площади сечения прутка (S) на показатель жидкотекучести ($P_{ж}^I$)

а — припой А34; б — припой на основе цинка

жидкотекучестью по сравнению с припоем А34 в связи с тем, что он имеет эвтектический состав и плавится (кристаллизуется) при постоянной температуре $\sim 389^\circ\text{C}$.

Припойные прутки сечением 5 мм^2 затвердевают с повышенными скоростями охлаждения, так как теплоотвод происходит от меньших объемов кристаллизующегося сплава. Указанная особенность затвердевания обуславливает формирование в структуре таких прутков мелкокристаллической однородной структуры, которая, в свою очередь, оказывает положительное влияние на показатели жидкотекучести при их повторном расплавлении.

Эксперименты по пайке проводили с использованием прутков с площадью сечения 5 мм^2 . На рис. 7 приведены микроструктуры паяных швов при пайке припоями пластин и листов из сплавов АК12 и АМц.

Анализ микроструктур показал, что на границах контакта «припой — материал основы» отсутствуют несплошности в виде пор и неспаев. Это свидетельствует о том, что припои обладают хорошей смачиваемостью соединяемых материалов. Отмечено незначительное взаимопроникновение припойных сплавов в материалы основы. Наиболее сильно это наблюдается при пайке литых пластин из сплава АК12. Указанные особен-

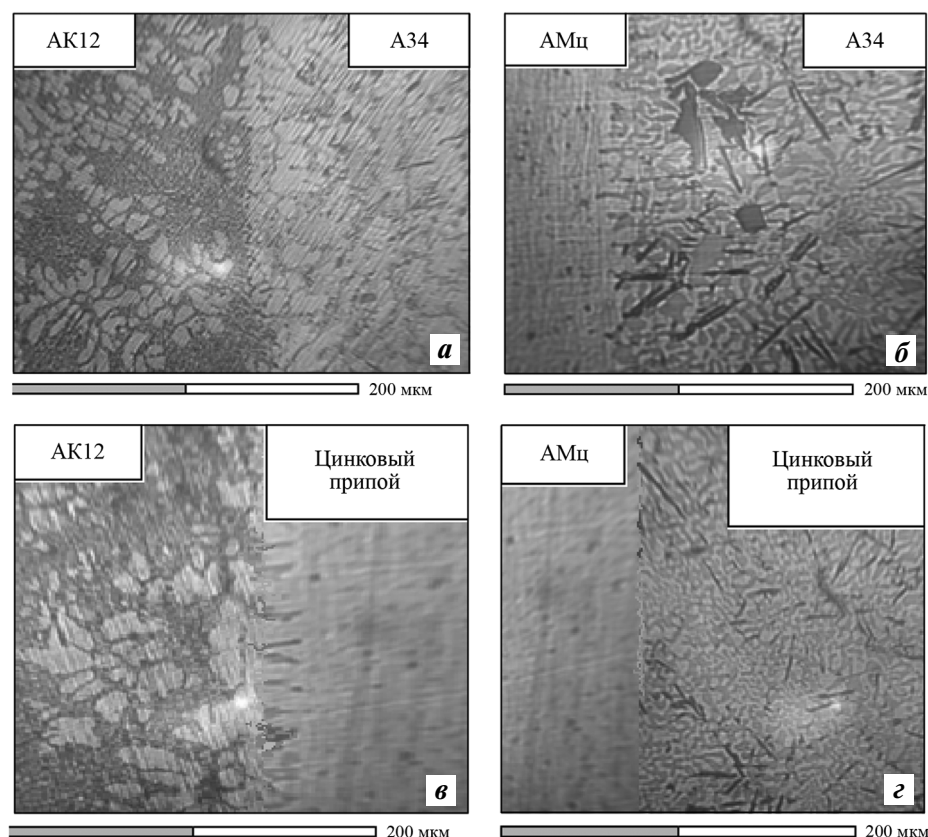


Рис. 7. Микроструктура паяных соединений

а, б – припой А34; *в, г* – цинковый припой; *а, в* – соединение пластин из сплава АК12; *б, г* – соединение листов из сплава АМц

ности могут быть объяснены диффузионными процессами при контакте жидкой фазы (припойный сплав) с твердым материалом (основа). Взаимопроникновение сплавов по границам контакта может свидетельствовать о прочности паяного соединения.

Заключение

Изучены припои систем Al—Cu—Si (марка А34) и Zn—Al—Cu (марка типа Welco52). Установлено, что припой А34 плавится и кристаллизуется в узком интервале температур (~18 °С). Его температуры солидуса и ликвидуса составляют ~508 и ~526 °С соответственно. Припой системы Zn—Al—Cu имеет эвтектический состав, а следовательно, его плавление и кристаллизация происходят при постоянной температуре ~389 °С.

Определены плотности исследованных припоев в жидком и твердом состояниях. Так, для припоя А34 они составили 3,02 и 3,32 г/см³ соответственно. Для цинкового припоя плотность в жидком состоянии — 6,28 г/см³, в твердом — 6,69 г/см³.

Исследовано влияние условий литья на структуру литых припоев в виде прутков с площадями поперечных сечений 13, 10 и 5 мм². Установлено, что с уменьшением площади поперечного сечения происходит измельчение основных структурных составляющих припойных сплавов. В микроструктуре припоя А34 измельчаются дендриты твердого раствора на основе алюминия и фаза CuAl₂. В цинковом припое наиболее сильно уменьшаются размеры дендритов твердого раствора на основе цинка.

Лучшие показатели жидкотекучести получены у расплавов из прутковых припоев с сечением 5 мм² при зазорах в пробе 2,0, 1,5 и 1,0 мм. При этом у цинкового припоя эвтектического состава жидкотекучесть лучше, чем у припоя А34. Так, показатель жидкотекучести расплава, полученного из припойного прутка на основе цинка сечением 5 мм² при ширине зазора в пробе 2,0 мм составил 100 % (для расплава припоя А34, полученного из прутка такого же сечения — 98 %).

Эксперименты по пайке литых пластин из сплава АК12 и деформированных листов из сплава АМц

показали, что имеется плотная граница в системе «припой—материал основы», отсутствуют несплошности в виде пор и неспаев. Отмечено незначительное взаимопроникновение припойных сплавов в материалы основы. Наиболее сильно это наблюдается при пайке литых пластин из сплава АК12.

На основании полученных результатов сделан вывод о необходимости продолжения исследований по влиянию структуры безсвинцовых припоев на прочность паяных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке из средств Министерства образования и науки РФ, выделяемых на программу развития СамГТУ в качестве опорного вуза.

Литература/References

1. Živković D.T., Kostov A.I., Janković I.P., Stojanović M.L. Application of high temperature lead-free solder materials in medicine. *Metall. Mater. Eng.* 2008. Vol. 14. No. 4. P. 271—277.
2. Zeng G., McDonald S., Nogita K. Development of high-temperature solders: Review. *Microelectron. Reliability*. 2012. No. 52. P. 1306—1322.
3. Hlavaty I. Solderability of high-purity aluminium with the lead-free solders. *Annals of DAAAM for 2011 & Proc. 22nd Intern. DAAAM Symp.* 2011. Vol. 22. No. 1. P. 817—818.
4. Kroupa A., Dinsdale A., Watson A., Vřešťal J.J., Zemanova A., Brož P. The thermodynamic database cost MP0602 for materials for high-temperature lead-free soldering. *J. Min. Metall., Sect. B*. 2012. Vol. 48. No. 3. P. 339—346.
5. Петрунин И.Е. Справочник по пайке. М.: Машиностроение, 2003; *Petrinin I.E. Spravochnik po pайке* [Reference book on soldering]. Moscow: Mashinostroenie, 2003.
6. Ponweiser N., Richter K.W. New investigation of phase equilibria in the system Al—Cu—Si. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 512. Iss. 1. P. 252—263.
7. Altıntaş Y., Aksöz S., Keşlioğlu K., Maras N. Determination of thermodynamic properties of aluminum based binary and ternary alloys. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 649. P. 453—460.
8. He C.-Y., Dua Y., Chena H.-L., Xu H. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Al—Cu—Si system. *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2009. Vol. 33. P. 200—210.
9. Osório W.R., Peixoto L.C., Garcia L.R., Mangelinck-Noël N., Garcia A. Microstructure and mechanical properties of Sn—Bi, Sn—Ag and Sn—Zn lead-free solder alloys. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 572. P. 97—106.
10. Gancarz T., Pstruś J., Fima P., Mosińska S. Thermal properties and wetting behavior of high temperature Zn—Al—In solders. *J. Mater. Eng. Perform.* 2012. Vol. 21. No. 5. P. 599—605.
11. Islam Md.A., Sharif A. Effect of magnesium addition on microstructure and mechanical properties of lead-free zinc-silver solder alloys. *Mater. Sci.: Ind. J.* 2016. No. 14. P. 1—8.
12. Berent K., Pstruś J., Gancarz T. Thermal and microstructure characterization of Zn—Al—Si alloys and chemical reaction with Cu substrate during spreading. *J. Mater. Eng. Perform.* 2016. Vol. 25. No. 8. P. 3375—3383.
13. Kim S.-J., Kim K.-S., Kim S.-S., Kang Ch.-Y., Suganuma K. Characteristics of Zn—Al—Cu alloys for high temperature solder application. *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49. No. 7. P. 1531—1536.
14. Büyök U., Engin S., Maraşlı N. Directional solidification of Zn—Al—Cu eutectic alloy by the vertical Bridgman method. *J. Min. Metall., Sect. B*. 2015. Vol. 51. No. 1. P. 67—72.
15. Gancarz T., Pstruś J., Mosińska S., Pawlak S. Effect of Cu addition to Zn—12Al alloy on thermal properties and wettability on Cu and Al substrates. *Metall. Mater. Trans. A*. 2016. Vol. 47A. P. 368—377.
16. Pstruś J., Fima P., Gancarz T. Wetting of Cu and Al by Sn—Zn and Zn—Al eutectic alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 2012. Vol. 21. No. 5. P. 606—613.
17. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005; *Nikitin V.I., Nikitin K.V. Nasledstvennost' v litykh splavakh* [Hereditarity in cast alloys]. Moscow: Mashinostroenie-1, 2005.
18. Krupińska B., Krupiński M., Rdzawski Z., Labisz K., Król M. Characteristic of cast Zn—Al—Cu Alloy microstructure after modification. *Arch. Foundry Eng.* 2014. Vol. 14. Iss. 4. P. 77—82.
19. Krajewski W.K. Structure and properties of high-aluminium zinc alloys inoculated with Ti addition. *Arch. Foundry Eng.* 2005. Vol. 15. No. 5. P. 231—240.
20. Konstantinov A.N., Chikova O.A., Nikitin K.V. Method for obtaining ingots of the A34 solder based on an investigation into the relation between the structure and properties of liquid and solid metals. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. No. 6. P. 484—488.
21. Nikitin K.V., Chikova O.A., Timoshkin I.Yu., Konstantinov A.N. Effect of heating temperature and modification of Al—27%Cu—6%Si melt on the structure and phase composition of crystallized specimens. *Met. Sci. Heat Treat.* 2013. Vol. 55. No. 3—4. P. 30—35.
22. Selyanin I.F., Deev V.B., Belov N.A., Prihodko O.G., Ponomareva K.V. Physical modifying effects and their influence on the crystallization of casting alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 4. P. 434—436.
23. Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Krivopalov D.S., Chernikov D.G. Hereditary influence of the structure of charge materials on the density of aluminum alloys of the Al—Si system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 1. P. 20—25.
24. Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Никитин В.И. Устройство для отбора алюминиевого расплава: Пат. 131379 (РФ). 2013; *Nikitin K. V., Timoshkin I.Yu., Nikitin V.I. Ustroistvo dlya otbora alyuminievogo rasplava* [A device for sampling of molten aluminum]: Pat. 131379 (RF). 2013.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ СТАДИИ ПРЯМОГО ПРЕССОВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ПРУТКОВ ПРИ МАЛЫХ ВЫТЯЖКАХ

© 2018 г. В.Р. Каргин, А.Ю. Дерябин

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

АО «Арконик СМЗ», г. Самара

Статья поступила в редакцию 13.12.17 г., доработана 22.02.18 г., подписана в печать 26.02.18 г.

Проведено моделирование процесса прямого прессования крупногабаритных прутков с диаметрами 188, 214, 252, 283, 326, 560 мм из алюминиевого сплава 7075 при коэффициентах трения 0 и 0,5, углах конуса матрицы 80° и 90° из контейнера диаметром 800 мм на прессе 200 МН в программном пакете DEFORM-2D. Получено распределение радиальных скоростей течения металла на рабочей поверхности пресс-шайбы в зависимости от величины контактного трения, угла конуса матрицы и коэффициента вытяжки на основной и заключительной стадиях прессования. Высоту пресс-остатка в момент начала образования центральной пресс-утяжины принимали равной расстоянию между плоскостью пресс-шайбы и плоскостью входа прессуемого металла в рабочий канал плоской или конической матриц. Изучено совместное влияние коэффициента вытяжки, коэффициента трения и угла конуса матрицы на высоту пресс-остатка, усилие прессования, интенсивности скоростей деформаций и напряжений, температуру на кромке канала матрицы. Численные эксперименты проведены по плану полного факторного эксперимента 2^3 для интервалов варьирования параметров: $X_1 = 3 \div 9$, $X_2 = 0 \div 0,5$, $X_3 = 80 \div 90$ град. Трение между инструментом и заготовкой на заключительной стадии прессования играет отрицательную роль, заметно снижая радиальную скорость. Это приводит к более раннему началу образования центральной пресс-утяжины. Прессование в коническую матрицу и увеличение коэффициента вытяжки, наоборот, повышают радиальную скорость течения и обеспечивают более позднее начало образования центральной пресс-утяжины. Основным фактором, определяющим высоту пресс-остатка, является коэффициент вытяжки. Предложена математическая модель для выбора толщины пресс-остатка при конкретных условиях прессования крупногабаритных круглых прутков с малыми вытяжками.

Ключевые слова: прессование, крупногабаритные прутки, труднодеформируемый алюминиевый сплав 7075, пресс-утяжина, пресс-остаток, моделирование, матрица планирования эксперимента, программа DEFORM.

Каргин В.Р. — докт. техн. наук, проф. кафедры обработки металлов давлением (ОМД), СНИУ им. акад. С.П. Королева (443086, г. Самара, Московское ш., 34). E-mail: vrkargin@mail.ru.

Дерябин А.Ю. — аспирант кафедры ОМД, СНИУ им. акад. С.П. Королева, вед. инженер-технолог АО «Арконик СМЗ» (443051, г. Самара, ул. Алма-Атинская, 29, к. 33/34). E-mail: andrey77d@mail.ru.

Для цитирования: Каргин В.Р., Дерябин А.Ю. Моделирование заключительной стадии прямого прессования крупногабаритных прутков при малых вытяжках // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 48–55.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-48-55.

Kargin V.R., Deryabin A.Yu.

Simulation of final direct extrusion stage for large rods with low extrusion ratio

The direct extrusion of large 7075 alloy bars 188, 214, 252, 283, 326, 560 mm in diameter was simulated with 0 and 0,5 friction coefficients, 80° and 90° die cone angles from the 800 mm diameter container at the 200 MN press using the DEFORM-2D software package. It provided the distribution of metal flow radial velocities on the dummy block working surface versus the contact friction value, die cone angle and extrusion ratio factor at the main and final stages of extrusion. Butt-end height at the beginning of back-end extrusion defect formation was taken equal to a distance between the dummy block plane and the plane of extruded metal feeding into flat or cone die openings. The joint effect of the extrusion ratio factor, friction coefficient and die cone angle on the butt-end height, extrusion force, deformation and stress intensity factors, and die opening edge temperature was studied. Numerical experiments were performed based on the 2^3 complete factorial design for the following parameter variability intervals: $X_1 = 3 \div 9$, $X_2 = 0 \div 0,5$, $X_3 = 80 \div 90^\circ$. Friction between the tool and the blank at the final extrusion stage has a negative effect due to a noticeable radial velocity reduction. This leads to the earlier initiation of central back-end extrusion defect formation. Extrusion into the conical die and increasing the extrusion ratio factor, on the contrary, speeds up radial flow velocity and ensures that the back-end extrusion defect starts forming later. The main factor that determines butt-end height is the extrusion ratio factor. A mathematical model is proposed to select the butt-end thickness for specific conditions of extruding large bars with low extrusion ratios.

Keywords: extrusion, large bars, difficult-to-form 7075 aluminum alloy, back-end extrusion defect, butt-end, simulation, experimental design matrix, DEFORM software.

Kargin V.R. — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of metal forming, Samara National Research University (SNRU) n.a. S.P. Korolev (443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: vrkargin@mail.ru.

Deryabin A.Yu. — postgraduate student, Department of metal forming, SNRU n.a. S.P. Korolev, leading engineer-technologist of JSC «Arconic SMZ» (443051, Russia, Samara, Alma-Atinskaya str., 29, k. 33/34). E-mail: andrey77d@mail.ru.

Citation: Kargin V.R., Deryabin A.Yu. Modelirovanie zaklyuchitel'noi stadii pryamogo pressovaniya krupnogabaritnykh prutkov pri malykh vytyazhkakh. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 5. P. 48–55.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-48-55.

Введение

В последние годы появилась потребность в крупногабаритных круглых прутках из дорогостоящих труднодеформируемых алюминиевых сплавов, используемых для изготовления ответственных деталей машиностроения. Такие заготовки можно получать прессованием при малых вытяжках [1, 2].

Заключительная стадия прессования крупногабаритных круглых прутков очень важна, поскольку на этом этапе возникает центральная пресс-утяжина, определяющая размеры пресс-остатка и выход годного [3–8].

Основным источником начала образования центральной пресс-утяжины на заключительной стадии прессования является увеличение радиальной скорости течения металла от периферийных слоев к центральным. Особенно это наблюдается в случае прессования с малыми коэффициентами вытяжки, когда характер радиального потока металла становится преобладающим (рис. 1) [5].

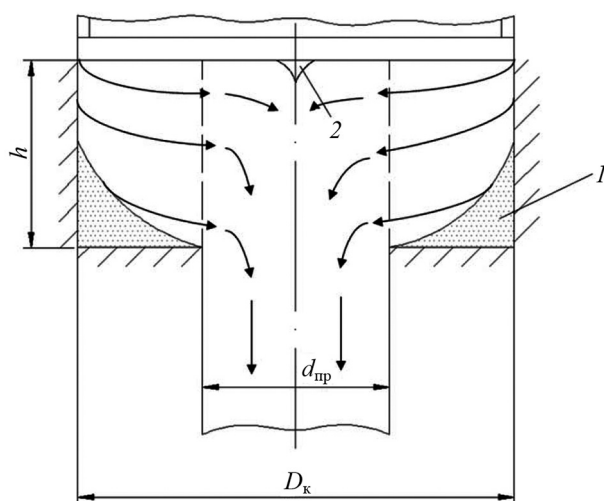


Рис. 1. Схема преобладающего радиального потока прессуемого металла в канал матрицы на завершающей стадии процесса

1 — мертвая зона

2 — начало образования центральной пресс-утяжины

D_k — диаметр контейнера, $d_{пр}$ — диаметр отпрессованного прутка

На момент зарождения центральной пресс-утяжины влияют множество факторов: коэффициент вытяжки λ , метод прессования, силы трения на поверхностях контейнера, матрицы и пресс-шайбы, природа прессуемого металла, температурное поле заготовки и инструмента, конструкция матриц и пресс-шайб и др. [3–15]. Чем меньше угол наклона образующей конусной матрицы и больше коэффициент вытяжки λ , тем позднее начинается образование центральной пресс-утяжины [3]. Менее нагретая пресс-шайба способствует снижению толщины пресс-остатка [10]. Прессование с рубашкой затрудняет течение металла по рабочей поверхности пресс-шайбы. Это обуславливает более позднее начало формирования пресс-утяжины [13]. При обратном методе высота пресс-остатка меньше, чем при прямом методе [9].

В настоящее время высоту пресс-остатка для различных условий прессования назначают по эмпирической формуле

$$h = KD_k, \quad (1)$$

где D_k — диаметр контейнера, K — эмпирический коэффициент, равный 0,22–0,25 при прямом и 0,12–0,15 при обратном прессовании [14].

Для повышения выхода годного в патентной литературе предложены различные конструкции пресс-шайб, содержащие центральные углубления конической формы, заполняемые металлом заготовки на начальной стадии процесса [16–18]. На заключительном этапе зарезервированный объем металла создает условия для значительного уменьшения вероятности образования пресс-утяжины и высоты пресс-остатка. Известны способ прямого прессования металлов и устройство для его осуществления [19], позволяющие остановить процесс в момент зарождения центральной пресс-утяжины.

Проведенный анализ образования центральной пресс-утяжины на заключительной стадии прессования показал, что в научно-технической

литературе рассмотрено влияние различных факторов на формирование высоты пресс-остатка, но только на качественном уровне. Основным фактором, определяющим выбор размеров пресс-остатка, пока остается диаметр контейнера. Момент возникновения центральной пресс-утяжины изучен мало.

В настоящее время для исследования процессов прессования наиболее широко используется компьютерное моделирование [20—22].

Цель данной работы — провести анализ различных факторов, влияющих на образование центральной пресс-утяжины, и обосновать выбор размера пресс-остатка для конкретных условий прессования крупногабаритных круглых прутков с малыми вытяжками.

Постановка задачи

При выборе размеров пресс-остатка важно знать особенности деформации металла при переходе основной стадии процесса в заключительную, когда происходит выпрессовывание объема очага пластической деформации.

Численное моделирование основной и заключительной стадий прямого прессования реализовано средствами специализированного пакета программ DEFORM-2D на базе метода конечных элементов [23].

Числовые расчеты виртуального прямого прессования на прессе усилием 200 МН крупногабаритных прутков с диаметрами, мм: 188 ($\lambda = 18$), 214 ($\lambda = 14$), 265 ($\lambda = 9$), 283 ($\lambda = 8$), 326 ($\lambda = 6$), 560 ($\lambda = 2$) из труднодеформируемого алюминиевого сплава 7075 [24] проведены при следующих параметрах: диаметр контейнера — $D_k = 800$ мм; размеры заготовки — $D \times L = 785 \times 1000$ мм; температура нагрева заготовки — 450 °С; температура матрицы, контейнера и пресс-шайбы — соответственно 450, 400 и 350 °С; скорость прессования — 2,2 мм/с; количество конечных элементов в заготовке, пресс-шайбе и матрице с контейнером — соответственно 4000, 2000 и 5000; коэффициент трения на контактных поверхностях инструмента принят по закону Зибеля; коэффициент теплопередачи — 11 кВт/(м²·град); материал инструмента — ANSI-H-13.

При постановке задачи компьютерного моделирования ее рассматривали как осесимметричную. Толщину слоя металла, находящегося в контейнере пресса, на основной стадии процесса задавали

равной половине диаметра контейнера, что перекрывает высоту очага деформации, а на заключительной стадии — соответствующей моменту начала образования центральной пресс-утяжины. Высоту пресс-остатка принимали равной расстоянию между плоскостью пресс-шайбы и плоскостью входа прессуемого металла в рабочий канал плоской или конической матриц в момент возникновения центральной пресс-утяжины.

При значительном приближении пресс-шайбы к матрице изменяются скорости течения металла, особенно в поперечном направлении. В связи с этим для рассмотрения полной картины деформации проведен анализ распределения радиальных скоростей течения металла на рабочей поверхности пресс-шайбы в зависимости от величины трения, угла конуса матрицы и коэффициента вытяжки на основной и заключительной стадиях прессования.

Анализ полученных результатов

На рис. 2 приведены графики распределения радиальной скорости течения металла (V_R) на основной стадии процесса и в момент начала образования центральной пресс-утяжины при коэффициентах вытяжки $\lambda = 3$ и 6, коэффициентах трения $\mu = 0$ и 0,5, углах конуса матрицы $\alpha = 80$ и 90°.

В табл. 1 представлены значения высоты пресс-остатка в момент образования пресс-утяжины для конкретных условий прессования.

Распределение радиальной компоненты скорости течения металла на рабочей поверхности пресс-шайбы в основной и заключительной стадиях процесса неравномерное (см. рис. 2). Величина V_R минимальна у стенок контейнера и на оси прессования, а от периферии к центру увеличивается, достигая экстремальных значений в области над кромкой калибрующего пояса. При приближении к оси прессования значения V_R уменьшаются.

Таблица 1
Зависимость высоты пресс-остатка (h) от коэффициента вытяжки (λ), коэффициента трения (μ) и угла конуса матрицы (α)

λ	μ	α , град	h , мм
6	0	90	103,0
6	0,5	90	109,4
6	0	80	98,7
3	0	90	170,9

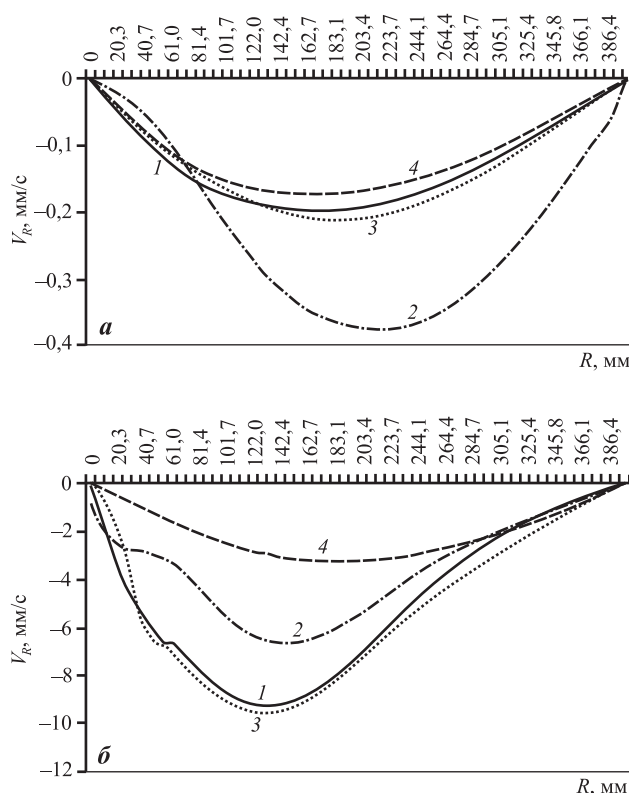


Рис. 2. Распределение радиальной скорости течения металла на основной стадии процесса (*а*) и в момент начала образования центральной пресс-утяжины (*б*)
 1 – $\lambda = 6$, $\mu = 0$, $\alpha = 90^\circ$; 2 – $\lambda = 6$, $\mu = 0,5$, $\alpha = 90^\circ$;
 3 – $\lambda = 6$, $\mu = 0$, $\alpha = 80^\circ$; 4 – $\lambda = 3$, $\mu = 0$, $\alpha = 90^\circ$

В момент начала формирования центральной пресс-утяжины отмечаются резкое повышение радиальной скорости течения и смещение максимальных значений V_R ближе к оси прессования.

Из сравнения результатов прессования при отсутствии контактного трения на инструменте и его наличии (кр. 1 и 2 на рис. 2) видно, что при прессовании с трением наблюдается рост экстремальных значений V_R на основной стадии процесса на 87 %, а на заключительной стадии — их снижение на 30 %.

Таким образом, трение на заключительной стадии прессования играет отрицательную роль, заметно уменьшая радиальную скорость течения в поперечном направлении от контейнера к каналу матрицы. Это приводит к более раннему началу образования центральной пресс-утяжины. Рост высоты пресс-остатка при $\mu = 0,5$ по сравнению с $\mu = 0$ составил 6,2 % (см. табл. 1).

Из сравнения результатов прессования в плоскую и коническую матрицы (кр. 1 и 3 на рис. 2)

видно, что во втором случае максимальная радиальная компонента скорости на основной стадии процесса выросла на 10 %, а на заключительной — на 16 %, по сравнению с экстремальной величиной V_R в варианте с плоской матрицей.

Таким образом, прессование в коническую матрицу играет положительную роль, повышая радиальную скорость течения металла в поперечном направлении. Это приводит к более позднему появлению центральной пресс-утяжины, а уменьшение высоты пресс-остатка составило 4 % по сравнению с прессованием в плоскую матрицу.

Было установлено (кр. 1 и 4 на рис. 2), что при уменьшении коэффициента вытяжки λ скорость V_R снижается по абсолютной величине — на основной стадии на 15 %, а на заключительной на 64 %. Это свидетельствует о том, что объема металла, находящегося над матрицей, при $\lambda = 3$ становится недостаточно для питания объема металла, расположенного над каналом матрицы.

Таким образом, пониженные коэффициенты вытяжки при прессовании изделий играют отрицательную роль. Это приводит к более раннему началу образования центральной пресс-утяжины и росту отходов. Увеличение высоты пресс-остатка при прессовании в случае $\lambda = 3$, по сравнению с $\lambda = 6$, составило 66 %.

Построение математической модели

Представляет известный интерес изучение совместного влияния коэффициента вытяжки (X_1), коэффициента трения (X_2) и угла конуса матрицы (X_3) на высоту пресс-остатка h , усилие прессования P , интенсивность напряжений σ_i , интенсивность скоростей деформации H_i и температуру t на кромке калибрующего канала матрицы в момент начала образования центральной пресс-утяжины. Численные эксперименты проведены по плану полного факторного эксперимента 2^3 [25] для интервалов варьирования параметров $X_1 = 3 \div 9$, $X_2 = 0 \div 0,5$, $X_3 = 80 \div 90$ град (табл. 2).

Результатам численных экспериментов, выполненных по плану такой матрицы, будет отвечать следующий алгебраический полином второй степени:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3,$$

где b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , b_{12} , b_{13} , b_{23} , b_{123} — расчетные ко-

Таблица 2

Матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3

Номер опыта	Факторы в натуральном масштабе			Выходные параметры				
	λ	μ	α	h , мм	P , МН	σ_i , МПа	H_i , с ⁻¹	t , °С
	X_1	X_2	X_3					
1	3	0	80	174	60,4	76,1	0,11	438,8
2	9	0	80	82,4	79,3	77,6	0,33	491,4
3	3	0,5	80	170,4	71,3	74,9	0,10	441,6
4	9	0,5	80	88,4	111,4	65,6	0,23	502,0
5	3	0	90	170,9	62,1	74,0	0,09	417,9
6	9	0	90	80	80,1	77,7	0,31	496,1
7	3	0,5	90	174	69,9	77,6	0,09	491,4
8	9	0,5	90	90,2	109,2	65,6	0,21	501,6

эффиценты; x_1, x_2, x_3 — кодированные значения факторов:

$$x_1 = \frac{X_1 - 6}{3}, \quad x_2 = \frac{X_2 - 0,25}{0,25}, \quad x_3 = \frac{X_3 - 85}{5}.$$

В результате обработки численных экспериментальных данных получены математические модели, в которых исключены расчетные коэффициенты, величина которых составляет <1 % относительно исходного значения коэффициента b_0 , определяющего центр эксперимента:

$$h = 128,8 - 43,54X_1 + 1,96X_2 + 2,09X_1X_2 + 1,36X_2X_3,$$

$$P = 80,46 + 14,54X_1 + 9,99X_2 + 5,31X_1X_2,$$

$$H_i = 0,184 + 0,086X_1 - 0,026X_2 - 0,009X_3 - 0,024X_1X_2,$$

$$\sigma_i = 73,6 - 2,0X_1 - 2,7X_2 - 3,3X_1X_2,$$

$$t = 472,6 + 25,2X_1 + 11,6X_2 + 4,1X_3 - 7,5X_1X_2 + 8,2X_2X_3 - 9,5X_1X_2X_3.$$

Первая модель подтверждает полученные ранее результаты и показывает, что в рассматриваемой области исследования на высоту пресс-остатка h в значительной степени оказывает влияние коэффициент вытяжки (X_1) и в меньшей степени — коэффициент трения (X_2), а также совместно коэффициент вытяжки и коэффициент трения (X_1X_2), коэффициент трения и угол конуса матрицы (X_2X_3). Главным фактором, определяющим высоту пресс-остатка, является коэффициент вытяжки.

Из второй модели следует, что на усилие прессования P основное влияние оказывает, прежде всего, коэффициент вытяжки (X_1), а затем уже коэффициент трения (X_2), а также совместно эти факторы (X_1X_2).

Третья модель показывает, что на интенсивность скоростей деформаций H_i в большей степени оказывает влияние коэффициент вытяжки (X_1) и в меньшей — коэффициент трения (X_2).

Из анализа четвертой модели видно, что интенсивность напряжений σ_i в значительной степени зависит от совместного влияния коэффициента вытяжки и коэффициента трения (X_1X_2) и в меньшей степени — коэффициента трения (X_2).

Пятая модель свидетельствует, что в рассматриваемой области исследования на температуру t большее влияние оказывает коэффициент вытяжки (X_1) и меньшее — коэффициент трения (X_2).

При моделировании в программе DEFORM проведен также расширенный расчет величин пресс-остатков в момент начала образования пресс-утяжин для прессования прутков с различными коэффициентами вытяжки (2, 6, 8, 9, 14 и 18) в условиях реального производства. По результатам полученных высот пресс-остатков (на рис. 3 показаны в виде значков) с помощью метода наименьших квадратов построена аппроксимирующая кривая:

$$h/D_k = 0,302 - 0,03\lambda + 0,001\lambda^2. \quad (2)$$

Из анализа полученной формулы (2) видно, что при уменьшении коэффициента вытяжки высота пресс-остатка резко возрастает по экспоненте,

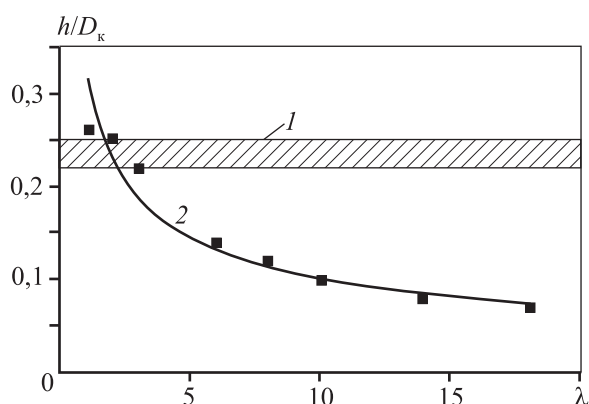


Рис. 3. Графики изменения относительной высоты пресс-остатка (h/D_k) в зависимости от коэффициента вытяжки (λ)
1 – расчет по формуле (1); 2 – расчет по формуле (2)

поэтому при прессовании с малыми вытяжками целесообразно осуществлять выбор размеров пресс-остатка с учетом заданного значения λ . Это позволит (в отличие от традиционного расчета h по формуле (1)) повысить выход годного.

Выводы

1. Проведен анализ влияния трения, угла конуса матрицы и коэффициента вытяжки на процесс образования центральной пресс-утяжины на заключительной стадии прессования.

2. Трение играет отрицательную роль, заметно снижая радиальную скорость течения металла в поперечном направлении от контейнера к каналу матрицы. Это приводит к более раннему началу образования центральной пресс-утяжины. Рост высоты пресс-остатка при $\mu = 0,5$, по сравнению с $\mu = 0$, составил 6,2 %.

3. Прессование в коническую матрицу оказывает положительное влияние на процесс, повышая радиальную скорость в поперечном направлении. Это способствует более позднему началу появления центральной пресс-утяжины. Уменьшение высоты пресс-остатка при прессовании в коническую матрицу, по сравнению с плоской матрицей, составило 4 %.

4. Повышение коэффициента вытяжки играет положительную роль, так как увеличивает объем металла, расположенный между пресс-шайбой и матрицей. Это обуславливает рост радиальной скорости течения металла в зону канала матрицы и более позднее начало формирования центральной пресс-утяжины. Уменьшение высоты пресс-

остатка при прессовании с $\lambda = 6$, по сравнению с $\lambda = 3$, составило 66 %.

5. Получены математические модели, связывающие высоту пресс-остатка, усилие прессования, интенсивности напряжений и скоростей деформаций и температуру на кромке канала матрицы с трением, углом конуса матрицы и коэффициентом вытяжки.

6. Среди рассмотренных факторов главное влияние на формирование центральной пресс-утяжины в момент ее образования оказывает коэффициент вытяжки и, в меньшей степени, коэффициент трения, а также, совместно, коэффициент трения и вытяжка, коэффициент трения и угол конуса матрицы.

7. Предложена математическая модель для выбора толщины пресс-остатка для конкретных условий прессования крупногабаритных круглых прутков из алюминиевого сплава 7075 с малыми вытяжками.

Литература

1. Лукашенко В.Н. Обоснование целесообразности прессования с коэффициентом вытяжки $\lambda < 10$ // Технол. легких сплавов. 1980. No. 5. С. 11–14.
2. Kargin V.R., Deryabin A.Y. Characteristics of large bars extruding using small extrusion ratio // Key Eng. Mater. 2016. Vol. 644. P. 211–217.
3. Перлин И.Л., Райтберг Л.Х. Теория прессования металлов. М.: Металлургия, 1975.
4. Bauser M., Sauer G., Siebert K. Extrusion. USA: ASM International, 2006. 2nd ed.
5. Pradip K. Saha. Aluminum extrusion technology. USA: ASM International. 2000.
6. Wojciech Z. Misiolek, Richard M. Kelly. Extrusion of aluminum alloys. URL: <https://materialsdata.nist.gov/bitstream/handle/11115/164/Extrusion%20of%20Al%20Alloys.pdf?sequence=3> (дата обращения: 15.02.2018).
7. Pearson C.E. The extrusion of metals. London: Metal Industry, 1960.
8. Sheppard T. Extrusion of aluminum alloys. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1999.
9. Зиновьев А.В., Колпашиников А.И., Полухин П.И., Глебов Ю.П. Технология обработки давлением цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1992.
10. Логинов Ю.Н. Прессование как метод интенсивной деформации металлов и сплавов: Учеб. пос. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016.
11. Галацкая И.К. Металлография металлургических дефектов в прессованных полуфабрикатах из алюми-

- ниевых сплавов. Куйбышев: Куйбыш. книж. изд-во, 1973.
12. *Riyadi Tri Widodo Besar, Siswanto Waluyo Adi*. The use Abaqus vor teaching the development of cavity defects in forward extrusion processes // *Int. J. Mech. Eng. Edikat*. 2008. Vol. 36. No. 3. P. 221—224.
 13. *Грабарник Л.М., Нагайцев А.А.* Прессование цветных металлов и сплавов. М.: Metallurgiya, 1991.
 14. *Щерба В.Н., Рэйтбарг Л.Х.* Технология прессования металлов. М.: Metallurgiya, 1995.
 15. *Логинов Ю.Н., Ершов А.А.* Моделирование в программном комплексе QFORM образования пресс-утяжины при прессовании // *Кузнеч.-штамп. пр-во. Обработка металлов давлением*. 2013. No. 7. С. 42—46.
 16. *Беляев А.П., Зайцев А.П., Лосицкий А.Ф., Ноздрин И.В., Огурцов А.Н., Савельев В.Н.* Способ прессования прутков и пресс-шайба для его осуществления: Пат. 2151013 (РФ). 2000.
 17. *Каргин В.Р., Егоров И.А.* Пресс-шайба: Пат. 2492013 (РФ). 2013.
 18. *Biswas Amit Kumar, Leventer Robert*. Extrusion member for positioning behind the rear face of material to be extruded in an extrusion press: Пат. 3919873 (USA). 1975.
 19. *Логинов Ю.Н.* Способ прессования металлов и устройство для его осуществления: Пат. 230699 (РФ). 2007.
 20. *Parvizian F., Kayser T., Horting C., Svendsen B.* Thermomechanical modeling and simulation of materials processing technology // *J. Mater. Process. Technol.* 2009. No. 209. P. 876—883.
 21. *Libura W., Rękas A.* Numerical modelling in designing aluminium extrusion // *Aluminum alloys: new trends in fabrication and applications* / Ed. Zaki Ahmad. InTech, 2012. P. 137—157. URL: <https://www.intechopen.com/books/aluminum-alloys-new-trends-in-fabrication-and-applications/numerical-modelling-in-designing-aluminium-extrusion> (дата обращения: 15.02.2018).
 22. *Stebunov S., Biba N., Lishny A., Jiao L.* Practical implementation of numerical modeling to optimization of extrusion die design for production of complex shape profiles // *Alum. Extrus. Finish*. 2013. No. 4. P. 20—24.
 23. *Каргин В.Р., Быков А.П., Каргин Б.В., Ерисов Я.А.* Моделирование процессов обработки металлов давлением в программе DEFORM-2D. Самара: МИР, 2010.
 24. *Sawtell R.R., Staley J.T.* Interactions between quenching and aging in alloy 7075 // *J. Alum.* 1983. No. 2. P. 127—133.
 25. *Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976.
- ## References
1. *Lukashenko V.N.* Obosnovanie tselesoobraznosti pressovaniya s koeffitsientom vytyazhki $\lambda < 10$ [Justification of the expediency of pressing with a drawing coefficient $\lambda < 10$]. *Tekhnologiya legkikh spлавov*. 1980. No. 5. P. 11—14.
 2. *Kargin V.R., Deryabin A.Y.* Characteristics of large bars extruding using small extrusion ratio. *Key Eng. Mater.* 2016. Vol. 644. P. 211—217.
 3. *Perlin I.L., Raitbarg L.Kh.* Teoriya pressovaniya metallov [Theory of metal pressing]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
 4. *Bauser M., Sauer G., Siegert K.* Extrusion. USA: ASM International, 2006. 2nd ed.
 5. *Pradip K. Saha.* Aluminum extrusion technology. USA: ASM International. 2000.
 6. *Wojciech Z. Misiolek, Richard M. Kelly.* Extrusion of aluminum alloys. URL: <https://materialsdata.nist.gov/bitstream/handle/11115/164/Extrusion%20of%20Al%20Alloys.pdf?sequence=3> (accessed: 15.02.2018).
 7. *Pearson C.E.* The extrusion of metals. London: Metal Industry, 1960.
 8. *Sheppard T.* Extrusion of aluminum alloys. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1999.
 9. *Zinov'ev A.V., Kolpashnikov A.I., Polukhin P.I., Glebov Yu.P.* Tekhnologiya obrabotki davleniem tsvetnykh metallov i spлавov [The technology of pressure treatment of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1992.
 10. *Loginov Yu.N.* Pressovanie kak metod intensivnoi deformatsii metallov i spлавov [Pressing as a method of intensive deformation of metals and alloys]. Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 2016.
 11. *Galatskaya I.K.* Metallografiya metallurgicheskikh defektov v pressovannykh polufabrikatakh iz alyuminievykh spлавov [Metallography of metallurgical defects in pressed semi-finished products of aluminum alloys]. Kuibyshev: Kuibyshevskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1973.
 12. *Riyadi Tri Widodo Besar, Siswanto Waluyo Adi*. The use Abaqus vor teaching the development of cavity defects in forward extrusion processes. *Int. J. Mech. Eng. Edikat*. 2008. Vol. 36. No. 3. P. 221—224.
 13. *Grabarnik L.M., Nagaitsev A.A.* Pressovanie tsvetnykh metallov i spлавov [Pressing of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1991.
 14. *Shcherba V.N., Raitbarg L.Kh.* Tekhnologiya pressovaniya metallov [Technology of metal pressing]. Moscow: Metallurgiya, 1995.

15. Loginov Yu.N., Ershov A.A. Modelirovanie v programmnom komplekse QFORM obrazovaniya pressutyazhiny pri pressovanii [Modeling in the QFORM software complex the formation of press sagging during pressing]. *Kuznechno-shtampovoechnoe proizvodstvo. Obrabotka metallov davleniem*. 2013. No. 7. P. 42—46.
16. Belyaev A.P., Zaitsev A.P., Lositskii A.F., Nozdrin I.V., Ogurtsov A.N., Savel'ev V.N. Sposob pressovaniya prutkov i press-shaiba dlya ego osushchestvleniya [The method of pressing the rods and the press washer for its implementation]: Pat. 2151013 (RF). 2000.
17. Kargin V.R., Egorov I.A. Press-shaiba [Press washer]: Pat. 2492013 (RF). 2013.
18. Biswas Amit Kumar, Leventer Robert. Extrusion member for positioning behind the rear face of material to be extruded in an extrusion press: Pat. 3919873 (USA). 1975.
19. Loginov Yu.N. Sposob pressovaniya metallov i ustroistvo dlya ego osushchestvleniya [Method of pressing metals and the device for its implementation]: Pat. 230699 (RF). 2007.
20. Parvizian F., Kayser T., Horting C., Svendsen B. Thermo-mechanical modeling and simulation of materials processing technology. *J. Mater. Process. Technol.* 2009. No. 209. P. 876—883.
21. Libura W., Rękas A. Numerical modelling in designing aluminium extrusion. In: *Aluminum alloys: new trends in fabrication and applications*. Ed. Zaki Ahmad. InTech, 2012. P. 137—157. URL: <https://www.intechopen.com/books/aluminium-alloys-new-trends-in-fabrication-and-applications/numerical-modelling-in-designing-aluminium-extrusion> (accessed: 15.02.2018).
22. Stebunov S., Biba N., Lishny A., Jiao L. Practical implementation of numerical modeling to optimization of extrusion die design for production of complex shape profiles. *Alum. Extrus. Finish.* 2013. No. 4. P. 20—24.
23. Kargin V.R., Bykov A.P., Kargin B.V., Erisov Ya.A. Modelirovanie protsessov obrabotki metallov davleniem v programme DEFORM-2D [Modeling of metal forming processes in the DEFORM-2D program]. Samara: MIR, 2010.
24. Sawtell R.R., Staley J.T. Interactions between quenching and aging in alloy 7075. *J. Alum.* 1983. No. 2. P. 127—133.
25. Adler Yu.P., Markova E.V., Granovskii Yu.V. Planirovanie eksperimenta pri poiske optimal'nykh uslovii [Planning an experiment when searching for optimal conditions]. Moscow: Nauka, 1976.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ МАСШТАБНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ НА ЭКСПЛУАТАЦИЮ И НАДЕЖНОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2018 г. **Е.А. Чернышов, А.Д. Романов, В.В. Мыльников**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ)

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет (ННГАСУ)

Статья поступила в редакцию 31.10.17 г., доработана 09.03.18 г., подписана в печать 13.03.18 г.

Описывается исследование масштабного эффекта и свойств поверхностных слоев твердых тел на примере алюминиевого сплава системы Al–Mg (AMg2). Показана зависимость свойств поверхностных слоев от абсолютных размеров тел. Полученные при этом выводы могут быть распространены на результаты изучения влияния различной формы твердых тел на их поверхностные и линейно-объемные свойства. Развитие новых технологий и технологический прогресс постоянно ужесточают требования к металлоемкости технических устройств, в результате чего бывает достаточно тяжело обойти возможность появления в особо ответственных деталях усталостных борозд и трещин. В некоторых случаях они могут возникнуть на самых ранних стадиях эксплуатации, т.е. присутствуют в деталях в течение большей части их жизненного цикла. Поэтому для всесторонней оценки работоспособности и ресурса изделий необходимо иметь достоверные сведения об эволюции параметров циклической прочности и долговечности, обладать максимальной информацией о процессе накопления повреждений на всех этапах усталостного нагружения — стадиях зарождения трещин, их развития и, как следствие, разрушения конструкции. Вследствие этого необходимость совершенствования методик усталостных испытаний и выявления закономерностей разрушений является одной из актуальнейших задач технического продвижения. Установлено, что различие деформации у поверхности приводит к изменению способности к деформационному упрочнению, что влечет изменение повреждаемости поверхности и показателей прочности образцов. Подход к масштабному эффекту как явлению рассматривается с позиций различия пластической деформации поверхностных слоев образцов разных абсолютных размеров.

Ключевые слова: масштабный эффект, абсолютные размеры образцов, физико-механические свойства, предел усталости, кривая усталости, сопротивление усталости, микроструктура, полосы скольжения, повреждаемость поверхности, относительная деформация.

Чернышов Е.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры «Металлургические технологии и оборудование» НГТУ им. Р.Е. Алексеева (603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24). E-mail: nil_st@nntu.ru.

Романов А.Д. — инженер Центра разработки специальных транспортных средств НГТУ им. Р.Е. Алексеева. E-mail: nil_st@nntu.ru.

Мыльников В.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии строительства» ННГАСУ (603950, г. Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65). E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

Для цитирования: Чернышов Е.А., Романов А.Д., Мыльников В.В. Некоторые аспекты влияния природы масштабного эффекта при циклических испытаниях на эксплуатацию и надежность изделий из алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 56–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-56-65.

Chernyshov E.A., Romanov A.D., Mylnikov V.V.

Some aspects of influence exerted by large-scale effect nature at cyclic tests on operation and reliability of aluminum alloy products

The article describes a study into the large-scale effect and properties of surface layers of solids in case of the Al–Mg system (AMg2) aluminum alloy. It demonstrates the dependence of surface layer properties on the absolute sizes of bodies. The conclusions obtained can be extended to studying the influence of different shapes of solids on their surface and linear bulk properties. New technology development and technological advance constantly toughen metal consumption requirements of engineering devices thus making it rather difficult to avoid fatigue striations and cracks forming in critical parts. In certain cases they may form at the earliest stages of operation, i.e. parts run with cracks most of their life cycle. Therefore, comprehensive assessment of their performance and life requires reliable data on the evolution of cyclic strength and durability parameters, and maximum information on the process of damage

accumulation at all stages of fatigue loading: stages of crack origin and development leading to structural failure. Therefore, the need to improve the methods of fatigue testing and failure pattern detection is one of the most relevant problems of technical advance. It is established that the difference in deformation at a surface leads to changes in work-hardening ability that involves changes in surface damageability and strength performance of samples. An approach to the large-scale effect as a phenomenon is considered from the perspective of the difference in surface layer plastic deformation for samples of different absolute sizes.

Keywords: large-scale effect, absolute sizes of samples, physicomechanical properties, fatigue strength, fatigue curve, fatigue resistance, microstructure, sliding strips, surface damageability, relative deformation.

Chernyshov E.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of metallurgical technologies and equipment, Nizhny Novgorod State Technical University (NNSTU) n.a. R.E. Alekseev (603950, Russia, Nizhny Novgorod, Minin str., 24). E-mail: nil_st@nntu.ru.

Romanov A.D. — engineer of the Department centre of special vehicles, NNSTU n.a. R.E. Alekseev. E-mail: nil_st@nntu.ru.

Mylnikov V.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of technology of construction, Nizhny Novgorod State Architecturally Construction University (603950, Russia, Nizhny Novgorod, Ilyinskaya str., 65). E-mail: mrmynikov@mail.ru.

Citation: Chernyshov E.A., Romanov A.D., Mylnikov V.V. Nekotorye aspekty vliyaniya prirody masshtabnogo effekta pri tsiklicheskih ispytaniyakh na ekspluatatsiyu i nadezhnost' izdelii iz alyuminievykh splavov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 5. P. 56–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-56-65.

Введение

В середине XX века появились сообщения о загадочных технических катастрофах. На первый взгляд эти события ничего не объединяло — в проектировании разрушившихся конструкций участвовали совершенно разные конструкторские коллективы, строили их различные фирмы в разных местах из разного металла. Единственным общим признаком было лишь то, что все катастрофы происходили с наиболее крупными по тем временам сооружениями. В работе [1] был показан универсальный характер влияния масштабного эффекта на свойства материалов и тел на Земле в широком размерном диапазоне, от атомных до планетарных масштабов, на основе обобщения фактологического материала из различных областей науки и техники.

Авторами [2] изложены основные понятия и характеристики циклической прочности, или сопротивления усталости металлических материалов. Проанализированы различные точки зрения на природу предела выносливости, даны характеристики факторов влияния на сопротивление усталости металлических материалов.

На усталостную прочность влияют такие факторы, как концентрация напряжений; масштабный фактор; качество обработки поверхности; эксплуатационные условия; наличие поверхностного слоя, упрочненного различными технологическими методами; анизотропия прочностных свойств материала.

Под масштабным фактором понимают снижение пределов выносливости образцов или деталей с ростом их абсолютных размеров. В ГОСТ 25.504-82

указано, что падение предела выносливости конкретной детали (σ_{-1d}) по сравнению с лабораторным образцом (σ_{-1}) учитывается в расчетах при помощи коэффициента K , называемого коэффициентом снижения предела выносливости и отражающего влияние основных факторов на сопротивление усталости.

Рост размеров деталей при прочих равных условиях обуславливает снижение значений предела выносливости. Проявление масштабного эффекта связывают со следующими факторами:

1) структурно-неоднородный — подразумевает под собой повышение вероятности возникновения структурных дефектов образцов с увеличением размеров;

2) технологический — проявляется при механической обработке крупногабаритных деталей и выражается в изменении структуры и свойств поверхностного слоя в худшую сторону;

3) металлургический — возникает вследствие повышенного количества литейных дефектов, приводящих к ухудшению качества металлоизделий.

В работе [3] на основе статистического материала проведен анализ основных видов и причин разрушения конструктивных элементов из алюминиевых сплавов. В работах [4, 5] указано, что концерн «Boeing» использует двухпараметрическое распределение вероятности на основании закона Вейбулла [6–9]. При этом могут применяться различные значения параметра формы в зависимости от рассматриваемого конструктивного элемента самолета и условий его нагружения — от $\alpha = 4$ (для

самолета в целом) до $\alpha = 8$ (для критической детали при нагружении в условиях перепада давления) [5, 10, 11]. Масштабный коэффициент принимается в расчетах как значение, ниже которого лежат 63,2 % всех наблюдений. Для выбора значения масштабного коэффициента существуют различные способы, изложенные в работах [8, 9, 12].

В [13] для разработки метода прогнозирования остаточной прочности элементов авиационных конструкций применялось моделирование Монте-Карло, при этом в ряде случаев используется и логарифмически нормальное распределение [14, 15].

Постановка задачи

В современном материаловедении изучение природы усталостного разрушения материалов является одной из приоритетных задач, поскольку от сопротивления усталости металлических материалов во многом зависят прочность и долговечность конструкций и изделий, использующихся в машиностроении, авиастроении и других отраслях. Развитие новых технологий и технологический прогресс постоянно ужесточают требования к металлоемкости технических устройств. В некоторых случаях в особо ответственных деталях возможно появление усталостных борозд и трещин, причем на самых ранних стадиях эксплуатации. Для всесторонней оценки работоспособности и ресурса этих деталей необходимо иметь достоверные сведения об эволюции параметров циклической прочности и долговечности, о процессе накопления повреждений на всех стадиях усталостного нагружения — от момента зарождения трещин до их развития, приводящего к разрушению конструкции. Вследствие этого необходимость совершенствования методик усталостных испытаний и выявления закономерностей разрушений является одной из актуальнейших задач технического продвижения.

Поскольку для ряда цветных металлов кривые усталости не имеют горизонтальных участков, то база испытаний для них увеличивается до $N_6 = 10^8$ и в этом случае устанавливается предел ограниченной выносливости (σ_{-1N}).

Основным мотивом для анализа физико-механических показателей конструкционных материалов (твердых тел) служит тот факт, что на их поверхности формируются слои со свойствами, отличными от свойств глубинных слоев вещества. Гипотезы масштабного эффекта включают в себя

статистическую, энергетическую, механическую, технологическую и другие составляющие.

Статистический аспект природы масштабного эффекта основывается на представлении о присутствии в теле случайных неоднородностей. Вероятность наличия этих неоднородностей зависит от размеров тел. Статистическая природа масштабного эффекта проявляется более отчетливо при сравнении результатов испытаний образцов с диаметрами, отличающимися на порядок. Чем меньше образец, тем больший разброс экспериментальных данных наблюдается. Наряду с высокими показателями могут быть и низкие. Чем крупнее деталь, тем больше в ней дефектов и, следовательно, прочность ниже, тем более усредняются результаты по испытаниям прочности. Здесь сказывается закон больших чисел, т.е. дефектов оказывается настолько много, что добавление еще некоторого их количества не оказывает заметного влияния на свойства материала.

Энергетический аспект природы масштабного эффекта заключается в следующем. Скорость распространения трещины возрастает с увеличением размеров образцов. Влияние абсолютных размеров на прочность объясняется большим запасом упругой энергии у образцов более крупных размеров. При вязком разрушении трещина в них развивается быстрее, а значение истинного сопротивления разрыву уменьшается; при хрупком разрушении снижается величина хрупкой прочности. Это объясняется освобождением большого количества упругой энергии в крупных образцах при возникновении трещины.

Соблюдение геометрического подобия при испытаниях не сопровождается физическим подобием. След резца на малой детали приводит к меньшей концентрации напряжений, чем на большем образце, а значит, мелкая деталь будет считаться прочнее крупной. Наклепанный слой в мелких деталях, по сравнению с крупными, занимает относительно более значительную долю объема. Внутреннее напряжение первого рода больше в крупных деталях, чем в мелких. Если напряжения по сечению распределяются неравномерно (зоны концентрации, изгиб, внецентровое сжатие), то градиент напряжений в малом сечении выше, чем в большом, а это означает, что на некоторой глубине напряжения в первом случае окажутся меньше.

На глубине 1 мм напряжения в вале диаметром 250 мм будут в 6 раз больше, чем в образце диаметром 10 мм. Вследствие того, что характер рас-

предела напряжения зависит от размеров, то поведение материала модели и детали в упругопластической стадии деформации и условия их прочности должны быть совершенно различными. Отсюда можно заключить, что, для того чтобы знать, как изменяется предел усталости при переходе от образца к детали, необходимо соблюдать подобное нагружение их, чему мешает разный градиент напряжения. При равных напряжениях в поверхностном слое у образцов различных диаметров градиент напряжений будет меньше для образцов с большим диаметром.

Механическая теория, объясняющая действие масштабного эффекта при наличии градиента напряжений по сечению детали, основана на том, что деформации более нагруженного поверхностного слоя препятствует соседнее внутреннее волокно, которое испытывает упругую деформацию. Естественно, с увеличением диаметра образца уменьшается градиент напряжений, поэтому сопротивление усталости понижается.

Рассмотренные предпосылки позволяют судить о противоречивости и взаимосвязи гипотез природы масштабного эффекта. В теории основными являются статистический и энергетический факторы; в экспериментальных работах значительная роль отводится технологическому аспекту. Статистический и энергетический факторы действуют в одних условиях эксперимента совместно, в других — независимо. Статистическая теория, как наиболее разработанная, может быть использована в качестве основы для построения общей теории масштабного эффекта с включением в нее энергетической и технологической составляющих. Можно отметить по крайней мере 5 причин проявления масштабного эффекта: качество металла, градиент напряжений, неоднородность напряжений и механических свойств в микрообъемах металла (статистическая теория прочности), технология изготовления образцов, суммарное влияние циклической вязкости и размеров зерен. Наиболее правдоподобными считаются две теории масштабного эффекта — статистическая и энергетическая, которые не конкурируют между собой, а дополняют друг друга.

У предела выносливости образцов и деталей, изготовленных по одним и тем же технологиям, может наблюдаться существенный разброс значений в зависимости от характеристик цикла нагружения, также на него оказывает существенное влияние целый ряд разнообразных факторов —

как по отдельности, так и в комплексе, как в отрицательную, так и в положительную сторону. Многочисленные эксперименты, проведенные с образцами различных форм и размеров, а также практические данные эксплуатации деталей машин показывают, что предел выносливости конкретной детали в значительной степени зависит от состояния поверхности и других обстоятельств. Испытания на усталость проводят в лабораторных условиях на специально подготовленных образцах диаметром 5–10 мм, имеющих строго регламентированную форму рабочей части и шероховатость поверхности. Отсюда следует, что предел усталости настоящих деталей, произведенных из исследуемого материала и по аналогичной технологии, будет коренным образом отличаться от предела выносливости испытываемых образцов.

Контроль усталостных свойств осуществляется с помощью кривых усталости, которые должны строиться в координатах «напряжение (σ) — количество циклов (N)», при этом графики $\sigma-N$ имеют вид кривых. Шкала N очень большая, и ее стараются сжать путем применения логарифмов. Кривая в координатах $\sigma-\lg N$, а тем более координатах $\lg \sigma-\lg N$, спрямляется, но продолжает называться кривой усталости.

Основной предельной характеристикой является предел усталости (σ_{-1}), который хорошо выявляется при построении кривой усталости (рис. 1).

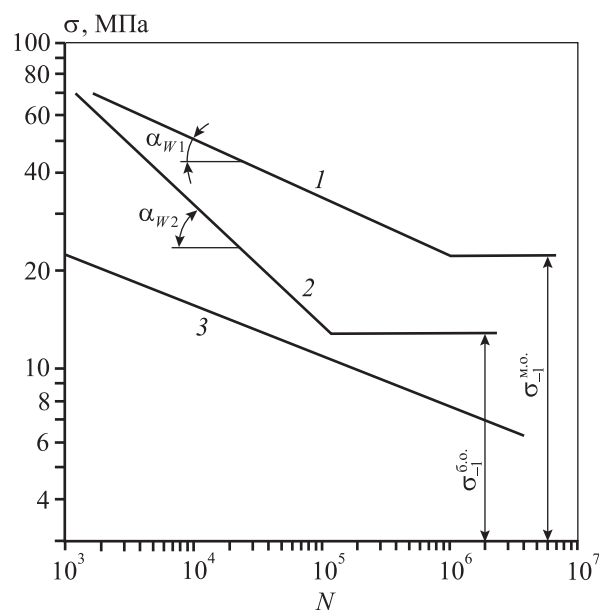


Рис. 1. Условные кривые усталости материалов

1 и 2 — соответственно для малых и больших образцов
3 — без выраженного предела усталости

Излом кривой усталости, после которого ясно обозначается предел усталости (σ_{-1}), выявляется не всегда (рис. 1, кр. 3). Чаще всего мы просто его не достигаем с использованием шкалы N .

Еще одной важной характеристикой процесса усталости материала является угол наклона к шкале N левой ветви кривой усталости (α_W), а точнее, его тангенс:

$$\operatorname{tg} \alpha_W = \frac{d \lg \sigma}{d \lg N}. \quad (1)$$

Величина $\operatorname{tg} \alpha_W$ является показателем сопротивления усталости материала. Чем меньше $\operatorname{tg} \alpha_W$, тем сильнее сопротивляется материал усталости.

На предел усталости (σ_{-1}) и на показатель сопротивления усталости ($\operatorname{tg} \alpha_W$) большое влияние оказывают различные факторы, в том числе масштабный эффект, который характеризует влияние на эти величины абсолютных размеров образцов (деталей). Так, с ростом последних величина σ_{-1} уменьшается, а показатель $\operatorname{tg} \alpha_W$ увеличивается (рис. 1, кр. 1 и 2).

На предел усталости, а следовательно, и на масштабный эффект оказывает влияние и форма образцов [16], что подтверждается их испытаниями на плоский изгиб. При плоском изгибе круглых образцов действию максимальных напряжений подвергается меньший объем, поэтому увеличение абсолютных размеров таких образцов слабо сказывается на уменьшении пределов усталости. В случае прямоугольных образцов максимальные напряжения воздействуют на больший объем, имеющий и больше вероятных дефектов, которые будут отражаться на показателях сопротивления усталости. Зависимость масштабного эффекта от абсолютных размеров прямоугольных образцов выражена сильнее, чем у круглых. У квадратных образцов она будет характеризоваться некоторыми средними значениями.

Представляет интерес связать масштабный эффект с показателем сопротивления усталости $\operatorname{tg} \alpha_W$. Далее приведены результаты испытаний материалов с определением показателя $\operatorname{tg} \alpha_W$ и анализом повреждаемости поверхности.

Методика исследований

Усталостные испытания образцов из сплава АМг2 в деформированном состоянии были проведены в соответствии с ГОСТ 25.502-79 по схеме «консольный изгиб вращающегося образца»

на оборудовании индивидуального изготовления. Объектами исследования служили образцы круглого сечения типа II с диаметром рабочей части 5 и 10 мм. Количество циклов до разрушения определялось с помощью счетчика импульсов СИ-8.

Результаты испытаний и их обсуждение

Испытания на усталость образцов сплава АМг2 показали, что с ростом абсолютных размеров образцов наклон кривых усталости увеличивается. Микроскопические исследования поверхности образцов в зоне наибольших напряжений позволили выявить наличие полос скольжения при разнотипной циклической наработке. На поверхности образцов больших размеров наблюдается более развитая конфигурация полос скольжения, и их интенсивность выше, чем у малых образцов (рис. 2). Данный факт свидетельствует о том, что поверхностный эффект в первом случае развит более сильно и напрямую связан с интенсивным поперечным скольжением расщепленных дислокаций в активном слое больших образцов. В результате исследований установлено, что чем сильнее развито поперечное скольжение расщепленных дислокаций, тем круче наклон кривых усталости к оси долговечности N .

На поверхности образцов (деталей) образуются приповерхностные слои со свойствами, отличными от свойств глубинных слоев. Глубину таких слоев обозначим символом j .

Энергетический порог повреждаемости j -х слоев (A_j) можно выразить в формулой

$$A_j = (A_j)_0 (2 - e^{-j K_{A_j} K_j}), \quad (2)$$

где $(A_j)_0$ — энергетический порог повреждаемости поверхности; K_j — параметр, связанный обратной зависимостью с толщиной поверхностного слоя j ; K_{A_j} — показатель упрочнения материала j -го слоя, возрастающий с уменьшением поперечных размеров образца, что сопровождается ростом энергетического порога повреждаемости поверхностного слоя.

Таким образом, показатели усталостной прочности ухудшаются с ростом абсолютных размеров образцов — предел усталости σ_{-1} уменьшается, а параметр сопротивления усталости $\operatorname{tg} \alpha_W$ увеличивается, т.е. процесс повреждаемости усиливается.

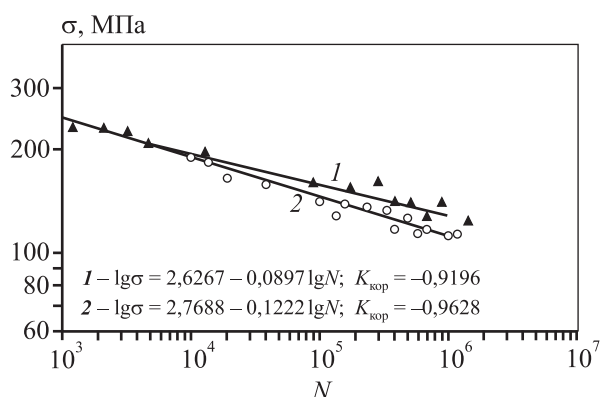


Рис. 2. Кривые усталости образцов из сплава АМг2, испытанные при изгибе вращающегося образца при температуре 20 °С
Диаметр образцов – 5 мм (1) и 10 мм (2)

Шкала N связана с пластичностью [17, 18], ее уменьшение сжимает абсциссу N , и наклон кривой усталости растет, при этом сопротивление усталости больших образцов, по сравнению с малыми, снижается. Зарождение усталостных трещин объясняется тем, что в малых образцах полосы скольжения находятся на большем расстоянии друг от друга, чем в крупных, где они расположены плотнее.

В малых образцах, как уже было сказано, поперечное скольжение развито слабее, чем в больших, т.е. затруднено. Это хорошо иллюстрируют полосы скольжения, полученные при циклическом нагружении (рис. 3). Способность к циклическому упрочнению у малых образцов выше, чем у больших, и наклоны их кривых усталости более пологие (см. рис. 2).

Анализируя кривые упрочнения, можно заметить, что с ростом поперечного сечения коэффициент упрочнения уменьшается, пластичность материала ухудшается и натурные конструкции при кратковременных нагрузках могут хрупко разрушаться. Так, деформационное упрочнение может быть следствием накопления дислокаций и дефектов другого типа непосредственно в процессе деформации. Во-вторых, деформационное упрочнение может быть результатом противодействия движению дислокаций вследствие наличия последних в исходном недеформированном металле. С одной стороны, разница в поведении малых и больших образцов объясняется тем, что у первых в удельном объеме реализуется относительно большее количество плоскостей скольжения. Объем образцов небольших размеров в более полной мере подвергается пластической деформации — иными словами, градиент пластической деформации у них от поверхности к центру мал. Деформация в них проходит с меньшим сопротивлением, что облегчает пластическую деформацию весьма тонкого поверхностного слоя. Такой механизм плохо осуществим в крупных образцах — их объем деформируется пластически в разной степени, т.е. с большей вероятностью можно найти участки или объемы, не подвергающиеся воздействию пластической деформации, что в свою очередь повышает градиент скорости пластической деформации на поверхности этих образцов после определенной задержки, большей по времени, чем у малых образцов. Лавинообразное движение дислокаций у образцов с небольшими размерами начинается раньше, чем у крупных, существенно отличаю-

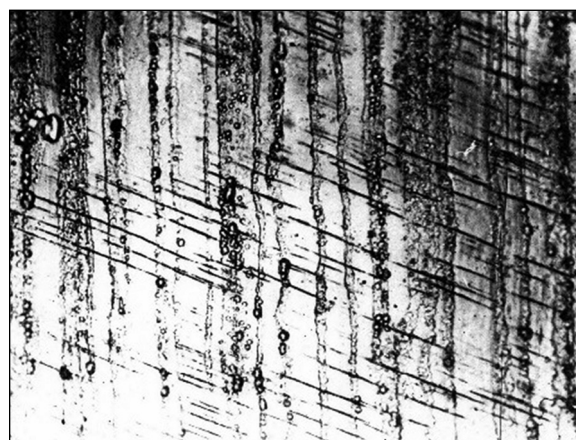
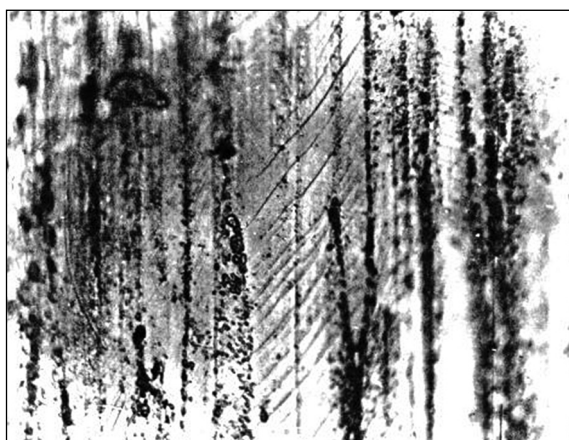


Рис. 3. Микроструктура сплава АМг2 после циклического нагружения ($N = 28\,500$)

Шлиф не протравливался

$a - d = 5$ мм, $\sigma = 170$ МПа; $b - d = 10$ мм, $\sigma = 165$ МПа

щихся геометрическим характером и плотностью распределения полос скольжения.

Повреждаемость поверхности в виде полос скольжения напрямую связана с таким показателем сопротивления усталости, как отношение приращений напряжений к соответствующим им долговечностям. Полосы скольжения являются следствием поперечного скольжения расщепленных дислокаций.

Имея экспериментальные данные в виде микроструктуры с полосами скольжения, можно подсчитать количественно повреждаемость поверхности по формуле

$$\Phi = \frac{n_{32}}{n_{31}} \cdot \frac{n_{34}}{n_{33}} \cdot \frac{n_{п2}}{n_{п1}} \cdot \frac{F_m}{F_{обр}}, \quad (3)$$

где n_{31} — количество зерен на микроструктуре; n_{32} — количество поврежденных зерен; n_{33} — разница между количествами неповрежденных и поврежденных зерен; n_{34} — количество зерен, поврежденных широкими полосами скольжения; $n_{п1}$ — общее количество полос в поврежденных зернах; $n_{п2}$ — количество широких, извилистых и прерывистых полос скольжения; F_m — площадь микроструктуры; $F_{обр}$ — площадь образца в зоне деформации.

С увеличением количества циклов показатели n_{31} , F_m и $F_{обр}$ оказываются неизменными, а пять других (n_{32} , n_{33} , $n_{п1}$, $n_{п2}$, n_{34}) — возрастают. Более сильное влияние на величину Φ , приводящее к катастрофической трещине, оказывают параметры n_{33} , n_{34} и $n_{п2}$, т.е. в каждой паре отношений в числителе поставлены превалирующие факторы. Если число поврежденных зерен равно нулю, то n_{32} , n_{33} , n_{34} , $n_{п1}$ и $n_{п2}$ отсутствуют и $\Phi = 0$, что справедливо для исходной (неповрежденной) структуры.

Формула (3) выведена для материалов с выраженной зеренной структурой. В первых трех отношениях не случайно фигурируют только безразмерные численные значения — такие, как числа зерен и полос скольжения. Как правило, для подобных материалов число полос скольжения практически не увеличивается после достижения определенной наработки. Эти полосы лишь разрыхляются. Площадь повреждения возрастает при сохранении практически неизменным числа полос, что и учитывается с помощью формулы (4). У высокопрочных материалов и материалов, подвергнутых упрочняющему воздействию, зеренной структуры мы чаще всего не наблюдаем. В этих

случаях можно исследовать повреждаемость активного слоя на нетравленном шлифе. Формула для подсчета повреждаемости в этом случае будет иметь следующий вид:

$$\Phi = \frac{n_{п2}}{n_{п1}} \cdot \frac{F_{повр}}{F_{з.п}} \cdot \frac{F_m}{F_{обр}}, \quad (4)$$

где $n_{п1}$, $n_{п2}$, F_m , $F_{обр}$ — те же, что в формуле (3); $F_{повр}$ — площадь повреждения; $F_{з.п}$ — площадь, охваченная повреждениями.

Параметр сопротивления материала поверхностных слоев прохождению физических процессов упрочнения-разупрочнения в этих слоях (K_{Ay}) уменьшается с ростом абсолютных размеров образцов. Изменение названных параметров приводит к изменению повреждаемости (Φ) материала поверхностных слоев. Представляется возможным проанализировать изменения величин отношений n_{32}/n_{31} , n_{34}/n_{33} , $n_{п2}/n_{п1}$, составляющих основу формул для вычисления Φ .

Число зерен на микроструктуре n_{31} практически не зависит от масштабного эффекта в отличие от количества поврежденных зерен n_{32} . Изменение способности материала к упрочнению при изменении абсолютных размеров образцов, выражающееся в изменении параметра K_{Ay} , приводит к возможности изменения энергетического порога повреждаемости, что свидетельствует об изменении повреждаемости поверхности.

Увеличение размеров образцов, как уже упоминалось, обуславливает уменьшение толщины приповерхностного слоя (j) и коэффициента упрочнения его материала (K_{Ay}), что свидетельствует о возможности облегчения повреждения материала, т.е. о повышении вероятности зарождения повреждений, а точнее, о росте числа n_{32} . Отношение n_{32}/n_{31} возрастает при росте размеров деталей, что вносит вклад в увеличение повреждаемости Φ .

Разница n_{33} между числами неповрежденных и поврежденных зерен по всей площади зависит от масштабного эффекта, т.е. n_{33} увеличивается с ростом абсолютных размеров деталей, так как способность к упрочнению, отображаемая в параметре K_{Ay} , при этом не снижается. Однако само по себе число n_{33} при d_1 не слишком отличается от n_{33} при d_2 , если $d_1 > d_2$. Более заметно изменяется параметр n_{34} — количество зерен, поврежденных широкими полосами скольжения, которое чувствительно к изменению способности материала к упрочнению. С ростом абсолютных размеров эта способность снижается, а значит, повышается ве-

Показатели сопротивления усталости и деформационного упрочнения при изменении абсолютных размеров образцов из сплава АМг2

Показатель сопротивления усталости $\text{tg}\alpha_W$	Повреждаемость поверхности материалов Φ	Действующее напряжение σ , МПа	Число циклов N	Частота циклов нагружения ω , Гц	Поперечные размеры образцов d , мм
0,0897	0,00298	170	28500	46,7	5
0,1222	0,0046	165	28500	46,7	10
0,0897	0,00276	170	40000	46,7	5
0,1222	0,0033	165	40000	46,7	10

роятность повреждения, что в свою очередь приводит к увеличению n_{34} . Отношение n_{34}/n_{33} возрастает с ростом абсолютных размеров деталей, а значит, увеличивается повреждаемость Φ .

Общее число полос скольжения на микроструктуре $n_{п1}$ реагирует на изменение способности материала j -го слоя к упрочнению-разупрочнению, происходящему при изменении абсолютных размеров образцов (деталей), и тем сильнее, чем больше d . Однако более сильное влияние масштабный эффект оказывает на величину $n_{п2}$. Отношение $n_{п2}/n_{п1}$ растёт, и Φ увеличивается.

Таким образом, с ростом d повреждаемость повышается. Величина Φ определяет показатели сопротивления усталости $\text{tg}\alpha_W$ и сопротивления статическому нагружению $\text{tg}\alpha_{Ky}$: увеличение Φ с ростом d приводит к ухудшению этих показателей ($\text{tg}\alpha_W$ увеличивается, а $\text{tg}\alpha_{Ky}$, наоборот, уменьшается (см. таблицу).

Приведенные в таблице данные позволяют построить новые зависимости, связывающие параметр $\text{tg}\alpha_W$ с повреждаемостью поверхности Φ , а также с коэффициентом деформационного упрочнения $\text{tg}\alpha_{Ky}$ и пределом выносливости с учетом масштабного эффекта. Учитываются и другие факторы. Наличие показателя сопротивления усталости $\text{tg}\alpha_W$ позволяет определить предел выносливости либо по формуле

$$\sigma_{-1} = A \frac{(\text{tg}\alpha_W)^2 + 1}{\text{tg}\alpha_W}, \quad (5)$$

либо по кривой усталости, что позволяет построить прогнозируемую кривую усталости.

Зависимость вида $\text{tg}\alpha_W = f(\Phi)$ достаточно сложна и имеет прежде всего теоретическое значение. Однако можно определить повреждаемость Φ на масштабном образце, модели или самой детали, если есть такая возможность при учете конструктив-

ных ее особенностей. Наличие повреждаемости Φ позволяет определить показатель $\text{tg}\alpha_{Ky}$ и спрогнозировать кривую усталости натурной детали.

При этом необходимо отметить, что формирование наноструктурированных поверхностных слоев методами интенсивной поверхностной деформации приводит к повышению пределов усталости алюминиевых и магниевых сплавов в малоциклового области на 10–15 % по сравнению со значениями для материалов в состоянии поставки. В работах [19, 20] показано, что эффект увеличения циклической долговечности при формировании поверхностных структурированных слоев в этих сплавах подобен эффекту от создания объемной субмикроструктурной структуры методами интенсивной пластической деформации. Анализ макростроения и микростроения усталостных изломов дает ценную информацию о закономерностях образования усталостных трещин в легких сплавах и влиянии структурированных поверхностных слоев на усталостное разрушение.

Заключение

Установлено, что у поверхности сплава АМг2 происходит изменение способности к деформационному упрочнению, что обуславливает изменение повреждаемости поверхности образцов.

С ростом абсолютных размеров наблюдается непрерывное снижение усталостной прочности. При этом всякое упрочняющее воздействие на металл приводит к более сильному проявлению масштабного эффекта. Более прочные материалы обладают более сильной зависимостью усталостной прочности от поперечных размеров детали.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57171X0268).

Литература

1. *Сухонос С.И.* Масштабный эффект — неразгаданная угроза. М.: Новый Центр, 2001.
2. *Терентьев В.Ф., Оксогов А.А.* Циклическая прочность металлических материалов: Учеб. пос. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2001.
3. *Бычков А.С., Игнатович С.Р., Моляр А.Г.* Основные виды и причины разрушения конструктивных элементов из алюминиевых сплавов отечественных воздушных судов транспортной категории // Открытые информ. и компьютер. интегрир. технологии. 2015. No. 70. С. 135—151.
4. *Каран Е.В.* Прогнозирование ресурса авиационных конструкций с многоочаговым повреждением: Дис. ... канд. техн. наук. Киев: Нац. авиац. ун-т, 2016. Режим доступа: <http://er.nau.edu.ua:8080/handle/NAU/17702>.
5. Recommendations for regulatory action to prevent widespread fatigue damage in the commercial airplane fleet: a report of the AAWG (Final report) [Электр. ресурс]. Airworthiness Assurance Working Group, 1999. Режим доступа: http://www.faa.gov/aircraft/air_cert/design_approvals/transport/aging_aircraft/media/ARAC_WFDFinalReport399A.pdf.
6. *Yang J.-N., Trapp W.J.* Reliability analysis of aircraft structures under random loading and periodic inspection // Amer. Inst. Aeron. Astron. (AIAA) J. 1974. Vol. 12. P. 1623—1630.
7. *Deodatis G., Fujimoto Y., Ito S., Spencer J., Itagaki H.* Non-periodic inspection by Bayesian method I // Probabil. Eng. Mech. 1992. Vol. 7. P. 191—204.
8. *Ito S., Deodatis G., Fujimoto Y., Asada H., Shinozuka M.* Periodic inspection by bayesian method ii: structures with elements subjected to different stress levels // Probabil. Eng. Mech. 1992. Vol. 7. P. 205—215.
9. *Deodatis G., Asada H., Ito S.* Reliability of aircraft structures under non-periodic inspections: A Bayesian approach // Eng. Fract. Mech. 1996. Vol. 53. No. 5. P. 789—805.
10. *Rambalacos A., Deodatis G.* Non-periodic inspection of aging aircraft structures // Proc. 9th Joint FAA/DoD/NASA Conf. on aging aircraft (Atlanta, USA, GA, March 6—9, 2006). 2006. P. 1—18.
11. *Yang J.N., Manning S.D., Garver W.R.* Durability methods development [Электр. ресурс] (Technical report AFFDL-TR-79-3118). Vol. V: Durability analysis methodology development. Structural and Design Department, GDC, Fort Worth, Texas, US, 1979. Режим доступа: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a116395.pdf>.
12. *Goranson U.G.* Damage tolerance. Facts and fiction [Электр. ресурс] // Keynote Presentation in Int. Conf. on damage tolerance of aircraft structure (Delft, Netherlands, 25 Sept. 2007). 2007. Режим доступа: http://dtas2007.fyper.com/userfiles/file/Paper%2011_Goranson.pdf.
13. *Cavallini G., Lazzeri R.* Probabilistic approach to fatigue risk assessment in aerospace components // Eng. Fract. Mech. 2007. Vol. 74. No. 18. P. 2964—2970.
14. *Kim J.H., Zi G., Van S.-N., Jeong M.C., Kong J.S., Kim M.* Fatigue life prediction of multiple site damage based on probabilistic equivalent initial flaw model // Struct. Eng. Mech. 2011. Vol. 38. No. 4. P. 443—457.
15. *Tong Y.C.* Literature review on aircraft structural risk and reliability analysis (Technical report DSTO — TR-1110). Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2001.
16. *Иванова В.С., Терентьев В.Ф.* Природа усталости металлов. М.: Металлургия, 1975.
17. *Шетулов Д.И.* Эффект «стесненности» деформации металлических образцов с увеличением их абсолютных размеров // Металлы. 1993. No. 4. С. 212—216.
18. *Шетулов Д.И., Андреев В.В., Кравченко В.Н., Кисляков Ю.П.* Взаимосвязь параметров сопротивления усталости и статической деформации как основа для прогнозирования прочности и долговечности металлических конструкционных материалов // Тр. Междунар. форума по проблемам науки, техники и образования. М.: АНЗ, 2001. С. 28—29.
19. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1967.
20. *Оксогов А.А., Скрипняк В.А., Окунева Т.* Структурная адаптация поликристаллических материалов к внешним воздействиям // Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники / Под ред. А.А. Берлина, И.Г. Ассовского. М.: ТПУС ПРЕСС, 2007. Т. 3. С. 101—109.

References

1. *Sukhonos S.I.* Masshtabnyi effekt — nerazgadannaya ugroza [Large-scale effect — unsolved threat]. Moscow: Novyi Tsentr, 2001.
2. *Terent'ev V.F., Oksogov A.A.* Tsiklicheskaya prochnost' metallicheskih materialov [Cyclic durability of metal materials]. Novosibirsk: Izd-vo NGTU, 2001.
3. *Bychkov A.S., Ignatovich S.R., Molyar A.G.* Osnovnye vidy i prichiny razrusheniya konstruktivnykh elementov iz alyuminievykh splavov otechestvennykh vozduzhnykh sudov transportnoi kategorii [Main types and causes of destruction of structural elements from aluminum alloys of domestic aircrafts of transport category].

- Otkrytye informatsionnye i komp'yuternye integrirovannye tekhnologii*. 2015. No. 70. P. 135—151.
4. *Karan E.V.* Prognozirovanie resursa aviatsionnykh konstruksii s mnogoochagovym povrezhdeniem [Forecasting the resource of aircraft structures with multifocal damage]: The dissertation of Cand. Sci. (Tech.). Kiev: Natsional'nyi aviatsionnyi universitet, 2016. <http://er.nau.edu.ua:8080/handle/NAU/17702>.
 5. Recommendations for regulatory action to prevent widespread fatigue damage in the commercial airplane fleet: a report of the AAWG (Final report). Airworthiness Assurance Working Group, 1999. http://www.faa.gov/aircraft/air_cert/design_approvals/transport/aging_aircraft/media/ARAC_WFDFinalReport399A.pdf.
 6. *Yang J.-N., Trapp W.J.* Reliability analysis of aircraft structures under random loading and periodic inspection. *Amer. Inst. Aeron. Astron. (AIAA) J.* 1974. Vol. 12. P. 1623—1630.
 7. *Deodatis G., Fujimoto Y., Ito S., Spencer J., Itagaki H.* Non-periodic inspection by Bayesian method I. *Probabil. Eng. Mech.* 1992. Vol. 7. P. 191—204.
 8. *Ito S., Deodatis G., Fujimoto Y., Asada H., Shinozuka M.* Periodic inspection by bayesian method ii: structures with elements subjected to different stress levels. *Probabil. Eng. Mech.* 1992. Vol. 7. P. 205—215.
 9. *Deodatis G., Asada H., Ito S.* Reliability of aircraft structures under non-periodic inspections: A Bayesian approach. *Eng. Fract. Mech.* 1996. Vol. 53. No. 5. P. 789—805.
 10. *Rambalakos A., Deodatis G.* Non-periodic inspection of aging aircraft structures. In: *Proc. 9th Joint FAA/DoD/NASA Conf. on aging aircraft* (Atlanta, USA, GA, March 6—9, 2006). 2006. P. 1—18.
 11. *Yang J.N., Manning S.D., Garver W.R.* Durability methods development (Technical report AFFDL-TR-79-3118). Vol. V: Durability analysis methodology development. Structural and Design Department, GDC, Fort Worth, Texas, US, 1979. <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a116395.pdf>.
 12. *Goranson U.G.* Damage tolerance. Facts and fiction. In: *Keynote presentation in Int. Conf. on damage tolerance of aircraft structure* (Delft, Netherlands, 25 Sept. 2007). 2007. Режим доступа: http://dtas2007.fyper.com/user-files/file/Paper%2011_Goranson.pdf.
 13. *Cavallini G., Lazzeri R.* Probabilistic approach to fatigue risk assessment in aerospace components. *Eng. Fract. Mech.* 2007. Vol. 74. No. 18. P. 2964—2970.
 14. *Kim J.H., Zi G., Van S.-N., Jeong M.C., Kong J.S., Kim M.* Fatigue life prediction of multiple site damage based on probabilistic equivalent initial flaw model. *Struct. Eng. Mech.* 2011. Vol. 38. No. 4. P. 443—457.
 15. *Tong Y.C.* Literature review on aircraft structural risk and reliability analysis (Technical report DSTO — TR-1110). Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2001.
 16. *Ivanova V.S., Terent'ev V.F.* Priroda ustalosti metallov [Nature of fatigue of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
 17. *Shetulov D.I.* Effekt «stesnennosti» deformatsii metallicheskih obraztsov s uvelicheniem ikh absolyutnykh razmerov [Effect of «constraint» of deformation of metal samples with increase in their absolute sizes]. *Metally.* 1993. No. 4. P. 212—216.
 18. *Shetulov D.I., Andreev V.V., Kravchenko V.N., Kislyakov Yu.P.* Vzaimosvyaz' parametrov soprotivleniya ustalosti i staticheskoi deformatsii kak osnova dlya prognozirovaniya prochnosti i dolgovechnosti metallicheskih konstruksionnykh materialov [Interrelation of parameters of resistance of fatigue and static deformation as basis for forecasting of durability and durability of metal constructional materials]. In: *Trudy mezhdunarodnogo foruma po problemam nauki, tekhniki i obrazovaniya* [Proceedings of the International forum on science, technology and education]. Moscow: ANZ, 2001. P. 28—29.
 19. *Geguzin Ya.E.* Fizika spekaniya [Physics of agglomeration]. Moscow: Nauka, 1967.
 20. *Oksogoev A.A., Skripnyak V.A., Okuneva T.* Strukturnaya adaptatsiya polikristallicheskih materialov k vneshnim vozddeistviyam [Structural adaptation of polycrystalline materials for external influences]. In: *Perspektivnye materialy i tekhnologii dlya raketno-kosmicheskoi tekhniki [Erspective materials and technologies for the missile and space equipment]*. Eds. A.A. Berlin, I.G. Assovskii. Moscow: TORUS PRESS, 2007. Vol. 3. P. 101—109.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ДВУХФАЗНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ

© 2018 г. А.Ю. Чурюмов, В.В. Спасенко, Д.М. Хажина, А.В. Михайловская,
А.Н. Солонин, А.С. Просвиряков

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

Статья поступила в редакцию 12.12.17 г., доработана 23.04.18 г., подписана в печать 27.04.18 г.

Исследовано поведение двухфазного титанового сплава Ti–3,5Fe–4Cu–0,2B в процессе термомеханической обработки на одноосное сжатие. Бор вводили для получения в литом состоянии мелкозернистой структуры. Образцы сплавов диаметром 6 мм получали путем сплавления чистых компонентов в вакуумной индукционной печи и последующей ускоренной кристаллизации в массивной медной изложнице. Испытания на одноосное сжатие с истинной деформацией 0,9 проводили на комплексе физического моделирования термомеханических процессов «Gleeble 3800» при температурах 750, 800 и 900 °С и скоростях деформации 0,1; 1 и 10 с^{–1}. Микроструктуру сплава в исходном и деформированном состояниях изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии. В результате испытаний построена модель зависимости напряжения течения от температуры и скорости деформации. Показано, что в процессе обработки давлением происходит рекристаллизация исходной литой структуры, содержащей твердые растворы на основе α-Ti, β-Ti и колонии диборида титана. В процессе деформации с повышением температуры объемная доля зерен твердого раствора на основе α-титана уменьшается, а доля β-фазы, наоборот, возрастает. При этом средний размер зерен твердых растворов на основе α-Ti и β-Ti меняется незначительно после деформации почти по всем исследованным режимам. Показано, что предпочтительным режимом горячей обработки давлением для получения высокого комплекса механических свойств в изучаемом сплаве является диапазон температур 750–800 °С, так как размер зерен α-фазы увеличивается с 2,2 до 4,5 мкм при повышении температуры до 900 °С.

Ключевые слова: двухфазный титановый сплав, реологическая модель, микроструктура.

Чурюмов А.Ю. — канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения цветных металлов (МЦМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: churyumov@isis.ru.

Спасенко В.В. — студент этой кафедры.

Хажина Д.М. — студентка этой кафедры.

Михайловская А.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: mihaylovskaya@isis.ru.

Солонин А.Н. — канд. техн. наук, зав. кафедрой МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: solonin@isis.ru.

Просвиряков А.С. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: pro.alex@mail.ru.

Для цитирования: Чурюмов А.Ю., Спасенко В.В., Хажина Д.М., Михайловская А.В., Солонин А.Н., Просвиряков А.С. Исследование эволюции структуры двухфазного титанового сплава в процессе термомеханической обработки // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 66–71.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-66-71.

Churyumov A.Yu., Spasenko V.V., Hazhina D.M., Mikhaylovskaya A.V., Solonin A.N., Prosviryakov A.S.
Study into structural evolution of two-phase titanium alloy during thermal deformation processing

This paper studies Ti–3,5Fe–4Cu–0,2B two-phase titanium alloy behavior during its thermal deformation processing under uniaxial compression. Boron was added to obtain a fine-grained structure in the cast state. Samples of alloys 6 mm in diameter were obtained by melting pure components in a vacuum induction furnace with their subsequent crystallization into a solid copper mold. Uniaxial compression tests with a true strain of 0,9 were performed using the Gleeble 3800 thermal-mechanical physical simulation system at 750, 800 and 900 °C and strain rates of 0,1; 1 and 10 s^{–1}. Scanning electron microscopy was used to study the microstructure of the alloy in its initial and deformed states. A model of flow stress dependence on temperature and strain rate was built as a result of the tests. It is shown that pressure treatment involves recrystallization of the initial cast structure containing solid solutions based on α-Ti, β-Ti and titanium diboride aggregates. During the deformation process, the volume fraction of α-titanium solid solution grains decreases with rising temperature, and the fraction of the β phase, on the contrary, increases. In this case, the average grain size of solid solutions based on α-Ti and β-Ti varies insignificantly after deformation in almost all of the studied modes. It is shown that the preferred mode

of hot pressure treatment for obtaining a high complex of mechanical properties in the investigated alloy is a temperature range of 750–800 °C, since α -phase grain sizes increase from 2,2 to 4,5 μm with an increase in temperature to 900 °C.

Keywords: two-phase titanium alloy, rheological model, microstructure.

Churyumov A.Yu. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of physical metallurgy of non-ferrous metals (PMNFM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).
E-mail: churyumov@isis.ru.

Spasenko V.V. — student, Department of PMNFM, NUST «MISIS».

Hazhina D.M. — student, Department of PMNFM, NUST «MISIS».

Mikhaylovskaya A.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of PMNFM, NUST «MISIS».
E-mail: mihaylovskaya@isis.ru.

Solonin A.N. — Cand. Sci. (Tech.), head of the Department of the PMNFM, NUST «MISIS». E-mail: solonin@isis.ru.

Prosviryakov A.S. — Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the Department of PMNFM, NUST «MISIS».
E-mail: pro.alex@mail.ru.

Citation: Churyumov A.Yu., Spasenko V.V., Hazhina D.M., Mikhaylovskaya A.V., Solonin A.N., Prosviryakov A.S. Issledovanie evolyutsii struktury dvukhfaznogo titanovogo splava v protsesse termodeformatsionnoi obrabotki. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 5. P. 66–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-66-71.

Введение

Современная промышленность предъявляет все более строгие требования к структуре и механическим свойствам конструкционных и функциональных материалов. Титановые сплавы обладают уникальным сочетанием коррозионной стойкости и прочности при комнатной и повышенной температурах при достаточно низкой плотности [1–12]. Благодаря своим свойствам титановые сплавы нашли широкое применение в аэрокосмической, транспортной, химической промышленности и биомедицине. Двухфазные титановые сплавы мартенситного класса широко используются, и из них получают все виды полуфабрикатов. Однако существенный недостаток этих сплавов — значительное количество легирующих элементов, входящих в состав, в том числе дорогостоящих: до 6,9 Al, 4,5 V и 5,0 Mo. Ранее авторами [13–17] было показано, что совместное легирование железом и медью положительно влияет на структуру кованных титановых сплавов. Однако в связи с недостаточной технологичностью таких сплавов для ускорения разработки промышленных методов обработки давлением требуется изучение деформационного поведения и эволюции микроструктуры в широком диапазоне скоростей и температур деформации, а также построение реологической модели связи напряжения течения с параметрами пластической деформации. Цель настоящей работы — определение сопротивления деформации при сжатии и изучение влияния режимов термомеханической обработки на структуру титанового сплава Ti–3,8Fe–4,4Cu–0,2B.

Методика исследований

В качестве объекта исследования был выбран сплав Ti–3,8Fe–4,4Cu–0,2B¹. Бор вводили для получения в литом состоянии мелкозернистой структуры. Слитки сплавов диаметром 6 мм получали путем сплавления чистых компонентов в вакуумной индукционной печи и последующей ускоренной кристаллизации в массивную медную изложницу под давлением аргона в 0,3 МПа. Было отлито 3 слитка одного состава размером 6×50 мм, из которых были нарезаны образцы высотой 10 мм.

Испытания на одноосное сжатие с истинной деформацией $\epsilon = 0,9$ проводили на комплексе физического моделирования термомеханических процессов «Gleeble 3800» (DSI, США) при температурах 750, 800 и 900 °C и скоростях деформации 0,1; 1 и 10 с^{–1}. Цилиндрический образец, вырезанный из слитка, диаметром 6 мм и высотой 10 мм зажимали в бойки из карбида вольфрама, нагревали до температуры испытания со скоростью 5 К/с путем прямого пропускания тока и выдерживали в течение 10 с. Температуру образца контролировали хромель-алюмелевой термопарой, приваренной к центральной части образца. Между бойками и гранями образца прокладывали графитовую фольгу и смазку на основе никеля для уменьшения трения в процессе испытания. Нагрев и деформацию проводили в условиях высокого вакуума (остаточное давление — менее 10^{–3} Па). После испытания об-

¹ Здесь и далее — мас. %.

разец принудительно охлаждали струей сжатого воздуха для дальнейшего микроструктурного анализа. Измеренная скорость охлаждения в интервале температур 900—500 °С составляла более 50 °С/с, что выше критической скорости для большинства титановых сплавов.

С целью определения истинного напряжения выполняли корректировку первичных данных по методике [18]. Корректировка необходима из-за изменения температуры в процессе деформации (что особенно важно для испытаний с повышенными скоростями), а также из-за наличия трения между бойками и образцом.

Микроструктуру сплава в исходном и деформированном состояниях изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «Tescan Vega 3 LMN» с энергодисперсионным детектором «X-Max 80» (Tescan, Чехия). Химический состав сплава определяли методом микрорентгеноспектрального анализа 5 участков микроструктуры размером 100×100 мкм. Шлифы для микроструктурных исследований приготавливали с использованием шлифовально-полировального станка «Struers LaboPol-5» (Struers, Нидерланды).

Результаты и их обсуждение

Структура сплава Ti—3,8Fe—4,4Cu—0,2В в литом состоянии (рис. 1) состоит из α -фазы (темные участки), β -фазы (светлые участки) и боридов титана TiB₂ (темные частицы). Результаты анализа химического состава и объемной доли фаз представлены в таблице. Видно, что большая часть железа и меди растворилась в ОЦК-решетке β -Ti, тогда как в α -Ti с ГП-решеткой растворяется только небольшое количество меди.

Кривые сжатия образцов представлены на рис. 2. Видно, что с повышением скорости и сни-

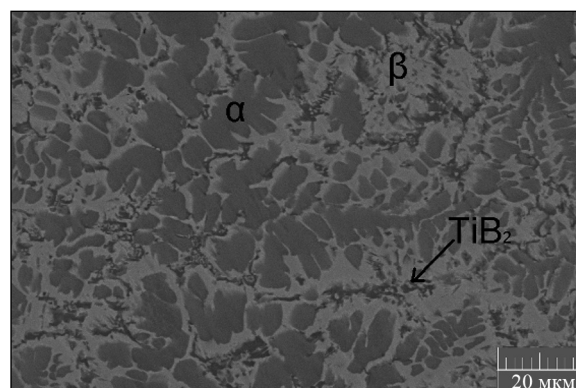


Рис. 1. Микроструктура сплава Ti—3,8Fe—4,4Cu—0,2В в литом состоянии (СЭМ)

жением температуры деформации напряжение течения закономерно увеличивается. При всех температурах и скоростях деформации на начальном этапе сжатия наблюдается максимум, после которого напряжение течения уменьшается, что обусловлено активным развитием динамической рекристаллизации.

Связь между напряжением течения на установившейся стадии, скоростью и температурой деформации хорошо описывается уравнением Аррениуса [19]:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n e^{-Q/(RT)}, \quad (1)$$

где $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, с⁻¹; T — температура, К; Q — эффективная энергия активации деформации, Дж/моль; A , n — постоянные.

Неизвестные параметры A , n и Q находили путем минимизации ошибки между расчетными и экспериментальными значениями напряжения течения при степени деформации 0,5, соответствующей установившейся стадии деформации. В результате $A = 7,4$; $n = 4,1$; $Q = 220$ кДж/моль. Средняя ошибка расчета по построенной модели составила 6 %. Значение эффективной энергии активации

Объемная доля, средний химический состав и средний размер фаз в литом состоянии

Фаза	Доля, об. %	Средний размер зерен, мкм	Содержание, мас. %			
			Fe	Cu	B	Ti
Средний состав*	—	—	3,8±0,3	4,4±0,2	—	Ост.
α -фаза	59±1	2,5±0,2	—	0,7±0,3	—	Ост.
β -фаза	38±1	1,7±0,2	7,1±0,2	7,7±0,4	—	Ост.
Бориды TiB ₂	3,0±0,5	1,1±0,2	—	—	12,7±0,7	Ост.

* Приведен средний химический состав по результатам 15 измерений.

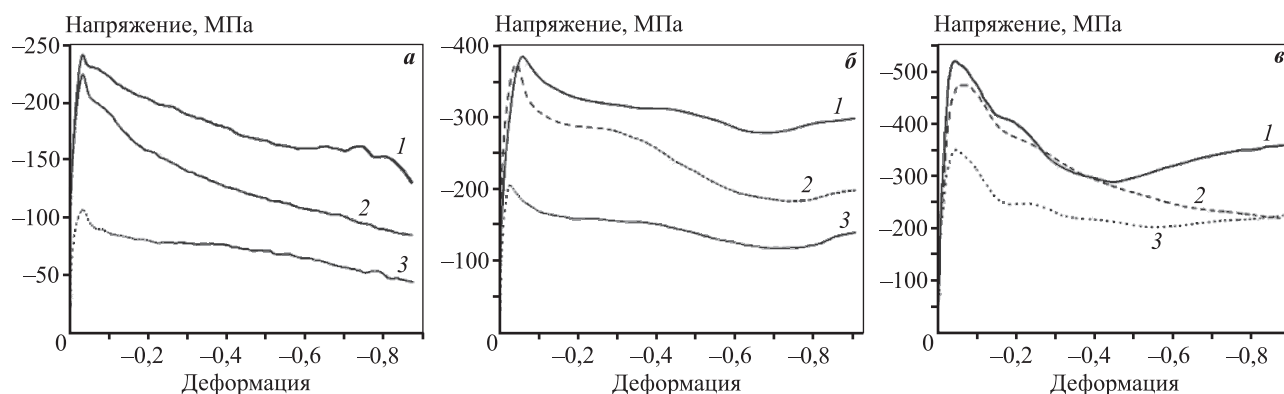


Рис. 2. Кривые деформации при скорости $0,1 \text{ с}^{-1}$ (а), 1 с^{-1} (б) и 10 с^{-1} (в)
 $t, ^\circ\text{C}$: 1 – 750, 2 – 800, 3 – 900

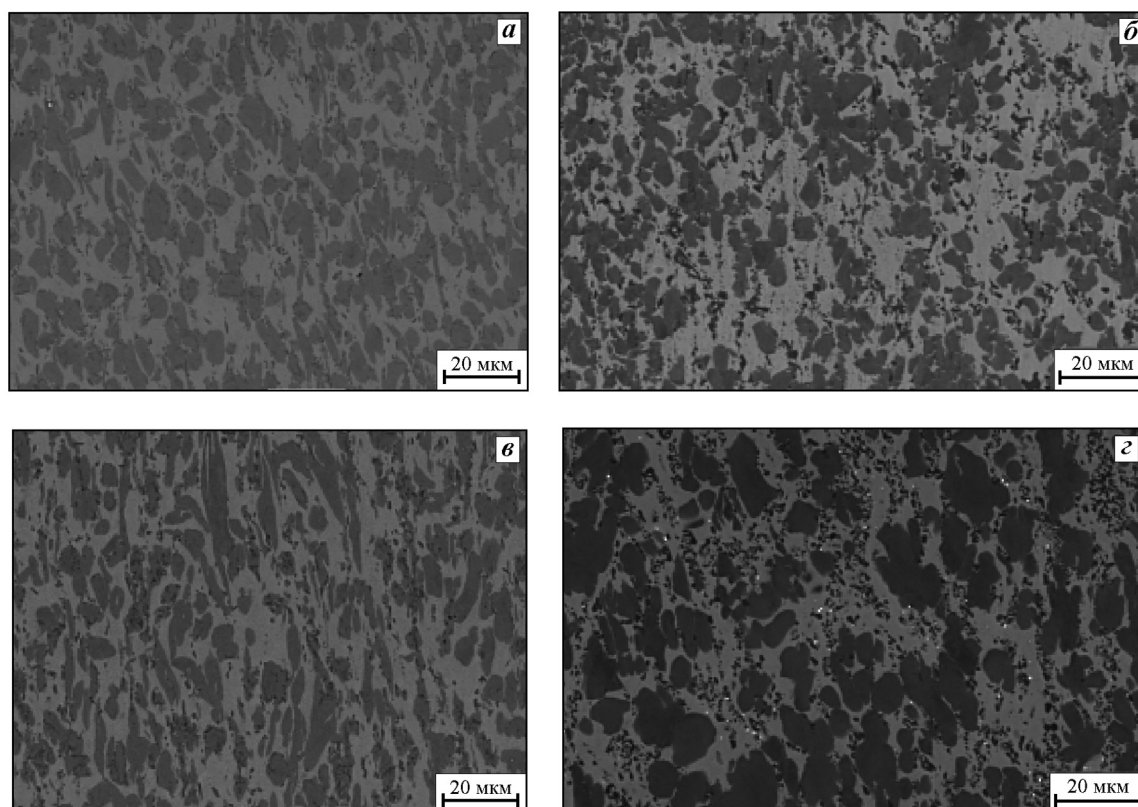


Рис. 3. Микроструктура образцов в деформированном состоянии
 а – $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ с}^{-1}$, $t = 750 ^\circ\text{C}$; б – $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ с}^{-1}$, $t = 900 ^\circ\text{C}$; в – $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$, $t = 750 ^\circ\text{C}$; г – $\dot{\epsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$, $t = 900 ^\circ\text{C}$

деформации находится между значениями энергии активации самодиффузии в α -титане (по разным данным она составляет от 169,1 кДж/моль [20] до 193 кДж/моль [21]) и β -титане (251,2 кДж/моль [20] и 282,9 кДж/моль [22]), что говорит о том, что в процессе деформации активно участвуют обе фазы. Полученные значения параметров модели могут быть использованы при построении конечно-элементных моделей и оптимизации

технологии реальных процессов обработки давлением.

Как следует из рис. 3, структура закаленных с температуры деформации образцов представлена α -, β -фазами и включениями боридов. Видно, что в процессе деформации включения боридов титана дробятся на отдельные частицы размером 0,5–1,5 мкм, распределенные с большей равномерностью, чем в литом состоянии. При этом средний

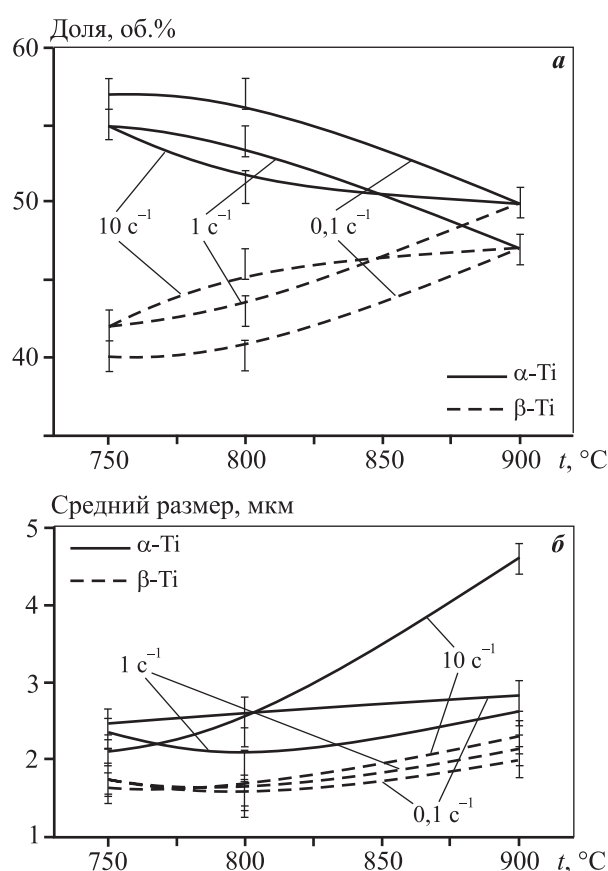


Рис. 4. Зависимость объемной доли (а) и размера зерен (б) α - и β -фаз от температуры и скорости деформации сплава Ti—3,8Fe—4,4Cu—0,2В

размер зерен α - и β -фаз меняется незначительно после деформации почти по всем исследованным режимам. Только при деформации по режиму $t = 900^\circ\text{C}$ и $\dot{\epsilon} = 10\text{ с}^{-1}$ отмечен рост зерен α -фазы (см. рис. 3, з и 4, б). Это может быть связано с адиабатическим разогревом образца при высокой скорости деформации. Кроме того, при $t = 900^\circ\text{C}$ и $\dot{\epsilon} = 0,1\text{ с}^{-1}$, возможно, происходят динамическая рекристаллизация и глобуляризация α -фазы [23], а при $\dot{\epsilon} = 10\text{ с}^{-1}$ эти процессы не успевают произойти полностью. В более легированной β -фазе процессы рекристаллизации и роста зерен могут быть заторможены атомами легирующих компонентов, вследствие чего размер β -фазы значительно не меняется. Объемное соотношение между α - и β -фазами уменьшается с повышением температуры деформации независимо от скорости (см. рис. 4, а).

Выводы

1. Исследована микроструктура сплава Ti—3,5Fe—4Cu—0,2В в литом состоянии и после

горячей деформации на одноосное сжатие при разных температурно-скоростных условиях. Структура сплава в литом и деформированном состояниях содержит α -фазу, β -фазу и частицы диборида титана. Показано, что в литом состоянии β -фаза содержит до 7,1 % Fe и 7,7 % Cu и значительно более легирована, чем α -фаза, содержащая 0,7 % Cu.

2. Проведены испытания на сжатие образцов сплава Ti—3,8Fe—4,4Cu—0,2В при температурах 750—900 °С и скоростях деформации 0,1—10 с^{-1} и построена модель связи напряжения течения с параметрами термдеформационной обработки.

3. Показано, что предпочтительным режимом горячей обработки давлением для получения мелкозернистой структуры в исследованном сплаве является диапазон температур 750—800 °С, так как размер зерен α -фазы увеличивается с 2,2 до 4,5 мкм при повышении температуры до 900 °С. Исследованный сплав имеет перспективы использования в качестве экономно-легированного материала повышенной коррозионной стойкости и прочности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственных заданий вузам на 2017—2020 гг. (проект № 11.7172.2017/8.9).

Литература/References

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС—МАТИ, 2009; Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanovye splavy. Sostav, struktura, svoystva [Titanium alloys. Composition, structure, properties]. Moscow: VILS—MATI, 2009.
2. Cui C., Hu B., Zhao L., Liu S. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Mater. Design*. 2011. Vol. 32. No. 3. P. 1684—1691. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.011>.
3. Hayama A.O.F., Lopes J.F.S.C., da Silva M.J.G., Abreu H.F.G., Caram R. Crystallographic texture evolution in Ti—35Nb alloy deformed by cold rolling. *Mater. Design*. 2014. Vol. 60. P. 653—660. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.024>.
4. Li C., Chen J. H., Wu X., Zwaag S. A comparative study of the microstructure and mechanical properties of $\alpha + \beta$ titanium alloys. *Met. Sci. Heat Treat.* 2014. Vol. 56. No. 7—8. P. 374—380. <https://doi.org/10.1007/s11041-014-9765-2>.
5. Lu J., Ge P., Li Q., Zhang W., Huo W., Hu J., Zhang Y., Zhao Y.

- Effect of microstructure characteristic on mechanical properties and corrosion behavior of new high strength Ti-1300 beta titanium alloy. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 727. P. 1126—1135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.239>.
6. Li Y.-H., Chen N., Cui H.-T., Wang F. Fabrication and characterization of porous Ti—10Cu alloy for biomedical application. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 723. P. 967—973. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.321>.
 7. Shi X., Zeng W., Long Y., Zhu Y. Microstructure evolution and mechanical properties of near- α Ti—8Al—1Mo—1V alloy at different solution temperatures and cooling. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 727. P. 555—564. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.165>.
 8. Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I., Nokhrin A.V., Tryaev P.V., Kozlova N.A., Tabachkova N.Yu., Lopatin Yu.G., Ershova A.V., Mikhaylov A.S., Gryaznov M.Yu., Chegurov M.K. Study of mechanical properties and corrosive resistance of ultrafine-grained α -titanium alloy Ti—5Al—2V. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 723. P. 354—367. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.220>.
 9. Zhao G.-H., Ketov S.V., Jiang J., Mao H., Borgenstam A., Louzguine-Luzgin D.V. New beta-type Ti—Fe—Sn—Nb alloys with superior mechanical strength. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 705. P. 348—351. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.060>.
 10. Nochovnaya N.A., Khorev A.I., Yakovlev A.L. Perspectives of alloying titanium alloys with rare earth elements. *Met. Sci. Heat Treat.* 2013. Vol. 55. No. 7—8. P. 415—418. <https://doi.org/10.1007/s11041-013-9646-0>.
 11. Popov A.A., Leder M.O., Popova M.A., Rossina N.G., Narygina I.V. Effect of alloying on precipitation of intermetallic phases in heat-resistant titanium alloys. *Phys. Met. Metallogr.* 2015. Vol. 116. No. 3. P. 261—266. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15030102>.
 12. Gaisin R.A., Imayev V.M., Imayev R.M., Gaisina E.R. Microstructure and hot deformation behavior of two-phase boron-modified titanium alloy VT8. *Phys. Met. Metallogr.* 2013. Vol. 114. No. 4. P. 339—347. <https://doi.org/10.1134/S0031918X13040042>.
 13. Zadorozhnyy V.Yu., Shchetinin I.V., Zheleznyi M.V., Chirikov N.V., Wada T., Kat H., Louzguine-Luzgin D.V. Investigation of structure—mechanical properties relations of dual-axially forged Ti-based low-alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 632. P. 88—95. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.02.065>.
 14. Zadorozhnyy V.Yu., Inoue A., Louzguine-Luzgin D.V. Investigation of the structure and mechanical properties of as-cast Ti—Cu-based alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 573. P. 175—182. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.02.031>.
 15. Zadorozhnyy V.Yu., Kozak D.S., Shi X., Wada T., Louzguine-Luzgin D.V., Kato H. Mechanical properties, electrochemical behavior and biocompatibility of the Ti-based low-alloys containing a minor fraction of noble metals. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 732. P. 915—921. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.231>.
 16. Zadorozhnyy V.Yu., Shchetinin I.V., Chirikov N.V., Louzguine-Luzgin D.V. Tensile properties of a dual-axial forged Ti—Fe—Cu alloy containing boron. *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. Vol. 614. P. 238—242. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.017>.
 17. Zadorozhnyy V.Yu., Inoue A., Louzguine-Luzgin D.V. Ti-based nanostructured low-alloy with high strength and ductility. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 551. P. 82—86. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.097>.
 18. Churyumov A.Yu., Khomutov M.G., Tsar'kov A.A., Pozdnyakov A.V., Solonin A.N., Efimov V.M., Mukhanov E.L. 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. P. 809—813. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14080031>.
 19. Sellars C.M., McTegart W.J. On the mechanism of hot deformation. *Acta Metall.* 1966. Vol. 14. P. 1136—1138. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(66\)90207-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90207-0).
 20. Gale W.F., Totemeier T.C. Smithells metals reference book. 8-th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004.
 21. Perez R.A., Nakajima H., Dymant F. Diffusion in α -Ti and Zr. *Mater. Trans.* 2003. Vol. 44. No. 1. P. 2—13. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2>.
 22. Neumann G., Tuijn C. Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: Handbook. Amsterdam: Elsevier, 2009.
 23. Аношкин Н.Ф. (ред.) Титановые сплавы. Metallogрафия титановых сплавов. М.: Металлургия, 1980; Anoshkin N.F. (ed.) Titanovye splavy. Metallografiya titanovykh splavov [Titanium alloys. Metallography of titanium alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1980.

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ СЕРГЕЯ ИВАНОВИЧА КУЗНЕЦОВА

Сергей Иванович родился 25 ноября 1918 г. в деревне Шкаланка Яранского района Кировской области в простой крестьянской семье. После окончания средней школы в 1937 г. он поступил в Ленинградский политехнический институт. Участвовал в героической обороне Ленинграда. После прорыва блокады был эвакуирован в Свердловск, где продолжил обучение на кафедре металлургии легких металлов УПИ им. С.М. Кирова, которую закончил в 1943 г. С этой кафедрой и Уральским политехническим институтом



связана вся трудовая деятельность С.И. Кузнецова. Здесь он успешно закончил аспирантуру (1947 г.), а затем и докторантуру (1956 г.), прошел путь от ассистента до профессора, заведующего кафедрой (1951—1981 гг.), декана металлургического факультета (1953—1955 гг.). В течение 10 лет (1961—1970 гг.) Сергей Иванович работал проректором института по научной работе. На всех должностях он проявил присущие ему целеустремленность, высокую работоспособность, ответственность за порученное дело, настойчивость в достижении цели. Его отличало заботливое и требовательное отношение к людям.

Своими учителями С.И. Кузнецов считал выдающихся ученых, профессоров нашего института Ф.Ф. Вольфа, О.А. Есина, К.Н. Шабалина. Как достойный их преемник, он стал основателем уральской школы глиноземщиков, получившей международное признание.

Фундаментальные, глубокие и смелые труды С.И. Кузнецова с сотрудниками по основам физической химии глиноземного производства, комплексному использованию бокситов, кондиционированию алюминийсодержащего сырья многие годы являются настольными книгами специалистов, не потеряв своей актуальности и сегодня.

Сергей Иванович подготовил 28 кандидатов наук, оказал помощь в подготовке 3 докторов наук. Он автор 206 научных работ, 6 книг и брошюр, 26 авторских свидетельств на изобретения.

Под его руководством разработаны и внедрены на уральских заводах высокоэффективные технологии непрерывной декомпозиции, вывода сульфидной серы из растворов глиноземного производства окисью цинка, окисления сульфидной серы кислородом воздуха, технология добычи и использования высококаrbонатного боксита. За 30 лет заве-

дования С.И. Кузнецовым кафедрой металлургии легких металлов УПИ она претерпела существенные изменения. Было создано отделение проблемной лаборатории цветной и черной металлургии, с 1973 г. функционировала отраслевая лаборатория переработки бокситов МЦМ СССР, существенно выросли прием и выпуск специалистов, организована подготовка инженеров без отрыва от производства в городах Краснотурьинск, Каменск-Уральский, Березники. Кафедра участвовала в подготовке специалистов для Румынии, Венгрии, Чехословакии, Польши, Кореи, Китая.

Успешную научно-педагогическую деятельность Сергей Иванович умело сочетал с большой и ответственной общественной работой.

Заслуги Сергея Ивановича перед Родиной получили высокую оценку. Он награжден орденом Трудового Красного Знамени, 5 медалями, в том числе «За оборону Ленинграда». В 1978 г. ему было присвоено почетное звание «Заслуженный металлург РСФСР».

Лучшей памятью о Сергее Ивановиче Кузнецове являются развитие и реализация его научных замыслов в работах его соратников, учеников и последователей, укрепление авторитета кафедры, успехи более чем двухтысячного отряда ее выпускников.