

Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

6 • 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 Кудинова А.А.

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. 9,75

Подписано в печать 11.12.2018 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, Ижевск

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)

6 • 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 Kudinova A.A.

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 9,75

Signed print 11.12.2018

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

Louzuine 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

Металлургия цветных металлов

- 4 Вальков А.В., Крылова Л.Н.**
Методы экстракции меди из осадка и с применением смеси оксима с карбонатом натрия
- 12 Мамяченков С.В., Якорнов С.А., Анисимова О.С., Козлов П.А., Ивакин Д.А.**
Исследование влияния технологических параметров на эффективность электролиза цинка из щелочных растворов
- 20 Королев А.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Лобанов В.Г.**
Переработка сплава Sb–Pb–Ag методом дистилляции

Металлургия редких и благородных металлов

- 31 Черепов В.В., Кропачев А.Н., Будин О.Н.**
Перспективы развития способов синтеза титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами

Обработка металлов давлением

- 42 Скрипаленко М.М., Романцев Б.А., Баженов В.Е., Чан Б.Х., Скрипаленко М.Н., Галкин С.П., Савонкин М.Б., Гладков Ю.А.**
Компьютерное моделирование процессов прошивки слитков из алюминиевого сплава в двухвалковом стане винтовой прокатки
- 51 Сырямкин Р.С., Горбунов Ю.А., Сидельников С.Б., Отмахова А.Ю.**
Исследование влияния степени измельчения зеренной структуры слитков из сплава 6063 на их пластичность, параметры прессования и свойства прессованных профилей

Литейное производство

- 58 Никитин К.В., Соколов А.В., Никитин В.И., Дьячков В.Н.**
Применение продуктов рециклинга алюминиевых шлаков в технологиях литья по выплавляемым моделям

Металловедение и термическая обработка

- 72 Воротыло С., Полозова Е.Д., Левашов Е.А.**
Особенности синтеза высокотемпературной керамики TaSi₂–SiC, in situ армированной дискретными нановолокнами карбида кремния

Хроника

- 77** Валентину Алексеевичу Чантурия – 80 лет

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Val'kov A.V., Krylova L.N.**
Methods for copper extraction from precipitate and using oxime mixed with sodium carbonate
- 12 Mamyachenkov S.V., Yakornov S.A., Anisimova O.S., Kozlov P.A., Ivakin D.A.**
Research of the influence of technological parameters on efficiency of zinc electrolysis from alkaline solutions
- 20 Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G.**
Sb–Pb–Ag alloy processing by vacuum distillation

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 31 Cherepov V.V., Kropachev A.N., Budin O.N.**
Prospects for the development of methods for synthesizing perovskite structure titanates and doping them with rare-earth elements

Pressure Treatment of Metals

- 42 Skripalenko M.M., Romantsev B.A., Bazhenov V.E., Tran B.H., Skripalenko M.N., Galkin S.P., Savonkin M.B., Gladkov Yu.A.**
FEM simulation of Mannesmann piercing of aluminum alloy ingots
- 51 Syryamkin R.S., Gorbunov Yu.A., Sidelnikov S.B., Otmahova A.Yu.**
Study into the influence of the grain structure refinement degree of Alloy 6063 ingots on their plasticity, extrusion parameters and properties of extruded profiles

Foundry

- 58 Nikitin K.V., Sokolov A.V., Nikitin V.I., D'yachkov V.N.**
The use of aluminum slag recycling products in investment casting technologies

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 72 Vorotilo S., Polozova E.D., Levashov E.A.**
Peculiarities of the synthesis of high-temperature ceramics TaSi₂–SiC, reinforced in situ by discrete silicon carbide nanofibers

Chronicle

- 77** Valentin Alexeevich Chanturiya celebrates his 80th birthday

МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ ИЗ ОСАДКА И С ПРИМЕНЕНИЕМ СМЕСИ ОКСИМА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

© 2018 г. А.В. Вальков, Л.Н. Крылова

Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), г. Москва

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.11.17 г., доработана 19.08.18 г., подписана в печать 24.08.18 г.

Экспериментально и теоретически исследованы технические решения жидкостной экстракции меди органическими экстрагентами из сернокислых растворов, позволяющие нивелировать негативное влияние выделяющихся при взаимодействии катионов меди с оксимами ионов водорода на извлечение меди в органическую фазу и повысить технико-экономические показатели процесса. Для снижения объема перерабатываемых растворов изучена экстракция меди раствором экстрагента в разбавителе из предварительно полученного сгущенного осадка меди путем добавления карбоната натрия. Последующие операции очистки органической фазы меди от примесей металлов и реэкстракции осуществлялись известными в жидкостной экстракции методами. Экспериментально установлено, что применение предварительного концентрирования меди в осадке позволяет повысить ее содержание в экстрагенте в 3–4 раза — до 1 г на 1 % (абс.) содержания оксима в органической фазе. Для быстрого расслаивания и полного извлечения меди требуется поддерживать соотношение: 2 моля оксима на 1 моль меди в осадке. Рассчитаны зависимости параметров стадий экстракции меди из сгущенного осадка раствора и промывки экстракта. Показано, что характеристики экстракционной системы можно повысить использованием меди из раствора эмульсии экстрагента, полученной перемешиванием раствора оксима в разбавителе и водного раствора карбоната натрия. По результатам экспериментов введение эмульсии экстрагента с карбонатом натрия в первую ступень экстракционного процесса позволяет значительно повысить коэффициент распределения меди и максимально насытить экстрагент по меди. Наибольшее извлечение меди из раствора достигается при мольном соотношении карбоната и оксима в эмульсии, равном 1 : 2. Предложенные технические решения при экстракции меди позволяют повысить коэффициенты распределения и максимально увеличить рабочую емкость экстрагента. В результате уменьшения числа участвующих в экстракции фаз существенно снижаются объемы экстракционной аппаратуры и затраты на очистку рафината от продуктов деструкции экстрагента и разбавителя. Предложенные способы экстракции могут использоваться для извлечения меди из природных и технологических сернокислых растворов, например из шахтных вод и растворов, образующихся при переработке минерального сырья и техногенных отходов.

Ключевые слова: экстракция, медь, органический экстрагент, оксим, сернокислый раствор, сгущенный осадок меди, эмульсия экстрагента, коэффициент распределения, очистка от примесей, реэкстракция.

Вальков А.В. — докт. хим. наук, профессор кафедры общей химии Национального исследовательского ядерного университета (МИФИ) (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31). Email: ale11534@yandex.ru.

Крылова Л.Н. — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Email: krulov@yandex.ru.

Для цитирования: Вальков А.В., Крылова Л.Н. Методы экстракции меди из осадка и с применением смеси оксима с карбонатом натрия. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 4–11.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-4-11.

Val'kov A.V., Krylova L.N.

Methods for copper extraction from precipitate and using oxime mixed with sodium carbonate

The paper covers experimental and theoretical studies of technical solutions for copper liquid extraction by organic extractants from sulfuric acid solutions that neutralize the negative effect of hydrogen ions released as a result of copper cations interaction with oximes on the copper extraction into the organic phase, and increase the technical and economic parameters of the process. In order to reduce the volume of processed solutions, copper extraction by the extractant solution in a diluent from the previously obtained thickened copper precipitate by sodium carbonate addition was studied. Subsequent operations for copper organic phase purification from metal impurities and re-extraction were carried out by methods known in liquid extraction. It was experimentally found that the use of copper pre-concentration in the precipitate makes it possible to increase the copper content in the extractant by 3–4 times to 1 g per 1 % (abs.) of the oxime content in the organic phase. It is required to maintain a ratio of 2 moles of oxime to 1 mole of copper in the precipitate to ensure rapid delamination and full extraction of copper. Dependencies of parameters were calculated for the stages of copper extraction

from the thickened solution precipitate and extract washing. It was shown that extraction system parameters can be increased by using copper from the extractant emulsion solution obtained by mixing the oxime solution in a diluent and the aqueous solution of sodium carbonate. Based on the results of experiments, extractant emulsion with sodium carbonate added into the first stage of the extraction process makes it possible to significantly increase the copper distribution coefficient and saturate the extractant in terms of copper as much as possible. Maximum copper extraction from the solution is achieved at a molar ratio of carbonate and oxime in the emulsion equal to 1 : 2. The proposed technical solutions increase distribution coefficients and maximize the extractant working capacity during copper extraction. The lower volume of phases involved in extraction results in a substantially reduced number of extraction equipment and costs of raffinate purification from extractant and diluent destruction products. The proposed extraction methods can be used to extract copper from natural and technological sulfuric acid solutions, for example from mine waters and solutions generated when processing mineral raw materials and man-made waste.

Keywords: extraction, copper, organic extractant, oxime, sulfuric acid solution, thickened copper precipitate, extractant emulsion, distribution coefficient, purification from impurities, re-extraction.

Val'kov A.V. — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department of the general chemistry, National Research Nuclear University (115409, Russia, Moscow, Kashirskoye highway, 31). E-mail: ale11534@yandex.ru.

Krylova L.N. — Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Department «Enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: krulov@yandex.ru.

Citation: Val'kov A.V., Krylova L.N. Methods for copper extraction from precipitate and using oxime mixed with sodium carbonate. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 4–11 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-4-11.

Введение

При переработке медных руд и техногенных отходов — отвалов, хвостов обогащения, медного лома, образуются Cu-содержащие сернокислые растворы, извлечение меди из которых возможно с использованием современной технологии жидкостной экстракции. Этот метод характеризуется низкими эксплуатационными затратами и получением катодной меди высокой чистоты, применяется в промышленности для извлечения меди, никеля, молибдена, цинка, кобальта, редких и редкоземельных металлов из сернокислых и аммиачных растворов [1–4]. В научных организациях России глубоко изучен процесс жидкостной экстракции, разработаны нейтральные и ионообменные экстрагенты, технологические схемы и конструкции экстракторов, например центробежные [5–7].

Традиционная схема жидкостной экстракции меди включает взаимодействие Cu-содержащих растворов с раствором экстрагента, реэкстракцию меди в раствор кислоты и очистку экстрагента. Технологии экстракции отличаются в основном применяемыми реагентами (экстрагентом, разбавителем, модификатором), параметрами процессов, схемой экстракции, способом очистки фаз от примесей. Разработаны селективные экстрагенты и определены условия извлечения металлов и очистки растворов от примесей [8–10].

Для экстракции меди наиболее широко применяются селективные экстрагенты класса оксимов

в растворе разбавителя [11–13]. Проведены многочисленные исследования особенностей структуры оксимов, условий извлечения меди из различных растворов и устойчивости экстрагентов этого класса в процессе длительного использования и при наличии окислителей в системе [12, 14, 15]. Для сокращения времени достижения равновесия и повышения скорости реэкстракции применяется смесь оксимов, например кетоксимы (2-гидрокси-5-нонилацетофеноноксимы) и альдоксимы (5-додецилсалицилальдоксимы и 5-нонилсалицилальдоксимы). Для уменьшения образования третьей фазы в экстрагент добавляются модификаторы (эфир, тридеканол и др.) [16, 17].

Оксимы образуют с катионами меди внутрикоординационные комплексы, реализуя кислотный механизм экстракции, который выражается в эквивалентном выделении в водную фазу ионов водорода. Образующаяся серная кислота подавляет извлечение меди и существенно снижает рабочую емкость экстрагента [5, 8, 9]. Для увеличения последней можно нейтрализовать катионы водорода, однако для рудных растворов меди это экономически нецелесообразно, так как остающаяся и образующаяся при экстракции кислота используется для выщелачивания металлов из минерального сырья.

В настоящей работе представлены результаты исследований технических решений экстракции меди из сернокислых растворов органическим

экстрагентом класса оксимов, повышающих показатели экстракционной системы, в частности позволяющие снизить влияние выделяющихся при взаимодействии меди с оксимом ионов водорода на извлечение меди в органическую фазу.

Материалы и методы исследований

Экстракция меди из растворов проводилась в делительной воронке перемешиванием с экстрагентом продолжительностью 5 мин и последующим разделением водной и нагруженной органической фаз отстаиванием при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. В качестве экстрагента применялся раствор оксима Lix-984N в разбавителе Эскайд. Lix-984N состоит из смеси кетоксима Lix-841 и альдоксима Lix-860 в объемном соотношении 1 : 1, Lix-841 содержит в основном 2-гидрокси-5-нонилацетофеноноксим, а Lix-860 — 5-додecilсалицилальдоксим. Концентрация металлов в растворах определялась атомно-абсорбционным методом на спектрометре Profailplus с индуктивно-связанной плазмой. Использовались реагенты — сульфат меди, карбонат натрия и серная кислота марок ХЧ.

Расчет числа ступеней на стадии экстракции при постоянном коэффициенте распределения проводился по формуле [18]

$$n = \frac{\lg\{q[\beta(1-X_0\Gamma)-1]/[\beta(1-\Gamma)-1]\}}{\lg[\beta(1-X_0\Gamma)]}, \quad (1)$$

где X_0 и X_n — относительные содержания суммы примесей (Fe^{3+} , Al^{3+} и др.) в исходной смеси и водной фазе рафината соответственно; q — коэффициент концентрирования, определяемый как $q = X_n(1 - X_0)/[X_0(1 - X_n)]$; Γ — отбор, т.е. доля чистого компонента, выводимого из каскада, от количества этого компонента, циркулирующего в экстракционной или промывной части каскада; β — коэффициент разделения меди и железа.

Число ступеней и баланс масс на стадии промывки рассчитывались по уравнению [18]

$$m = \frac{\lg\{q[\beta(1-Y_0\Gamma)-1]/[\beta(1-\Gamma)-1]\}}{\lg[\beta(1-Y_0\Gamma)]}, \quad (2)$$

где Y_0 и Y_n — относительные содержания лучше экстрагируемых элементов в исходном и промытом экстрактах соответственно; q — коэффициент обогащения, определяемый по формуле $q = Y_n(1 - Y_0)/[Y_0(1 - Y_n)]$; Γ — отбор, т.е. доля чистого компонента от первоначального вводимого в систему количества, остающаяся в экстракте.

Состав органической фазы в точке насыщения (степень ввода исходного раствора) определялся по формуле

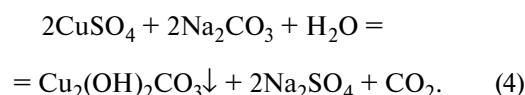
$$Y_B = X_B / (X_B + \beta - \beta X_B), \quad (3)$$

где X_B и Y_B — относительные содержания хуже экстрагируемого компонента в водной и органической фазах соответственно; $Y_A = 1 - Y_B$ — содержание лучше экстрагируемого компонента в органической фазе.

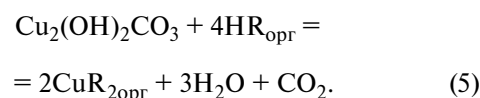
Результаты и их обсуждение

Экстракция меди оксимом из сгущенного осадка

Для извлечения меди из большого объема бедных растворов, например шахтных вод, целесообразно предварительно сконцентрировать ее осаждением при добавлении карбоната натрия. В этом случае медь осаждается в форме гидроксидов или гидрокарбонатов, а кислота нейтрализуется:



После отделения Cu-содержащего осадка $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ от жидкой фазы осуществляется экстракция меди, находящейся в осадке, раствором органического экстрагента класса оксимов $\text{HR}_{\text{орг}}$, при этом медь переходит в органическую фазу в соответствии с одной из возможных реакций:



В экспериментальных исследованиях этого технологического решения экстракции к исходному сернокислому раствору для осаждения меди добавлялся раствор карбоната натрия концентрацией 200 г/дм^3 до достижения pH пульпы 6—7. Осадок меди обезвоживался фильтрованием и перемешивался с 15 %-ным раствором экстрагента в разбавителе. После отстаивания смеси происходило расслаивание фаз — рафинат отделялся от экстракта. Отделенный экстракт для удаления железа, алюминия и других примесей промывался раствором серной кислоты концентрацией 0,1—0,2 моль/дм³. Резэкстракция меди осуществлялась

Таблица 1

Параметры и результаты экстракции меди из сгущенного осадка

№ оп.	Объем исх. раствора V , см ³	Сгущ. осадок		Рафинат		Экстракт		Промывной раствор		Извлечение Cu, %
		V_1 , см ³	pH	C_{Cu} , мг/дм ³	pH	W , см ³	C_{Cu} , г/дм ³	V_2	$C_{H_2SO_4}$, моль/дм ³	
1	100	12	6,2	28,8	7,0	25	9,4	5,0	0,2	99,8
2	20	5	6,5	24,9	4,5	3	15,6	0,75	0,1	99,74
3	30	5	6,9	35,5	6,3	5	14,0	0,75	0,1	99,63
4	40	5	7,0	78,5	6,5	6	15,6	1,2	0,1	99,17

Примечание. Исходный раствор содержит $C_{Cu} = 2,36$ г/дм³, $C_{Fe} = 0,158$ г/дм³.

также раствором H_2SO_4 концентрацией 2 моль/дм³. В работе все операции проводились в одну ступень. Параметры и результаты исследований экстракции меди из сгущенного осадка в различных условиях приведены в табл. 1.

Экспериментально установлено, что при мольном соотношении меди в осадке и оксима, равном 1 : 2, реакция экстракции из осадка гидрокарбоната меди (4) протекает быстро. Скорость расслаивания фаз такая же, как из водных растворов по традиционной схеме экстракции — образуются прозрачная водная фаза и нагруженная органическая фаза.

Повышение расхода экстрагента может привести к экстракции Fe^{3+} и других катионов, осаждающихся с медью, и загрязнению органической фазы примесями.

Из результатов проведенных экспериментов следует, что концентрирование меди в осадке и экстракция из него позволяют в 4—8 раз уменьшить объем поступающих на экстракцию растворов и повысить емкость экстрагента: на 1 % использованного оксима извлекается 1 г меди. Из-за уменьшения объема фаз, участвующих в экстракции, существенно снижаются затраты на очистку рафината от продуктов деструкции экстрагента и разбавителя, а также уменьшается объем экстракционной аппаратуры.

Процесс упрощается, если в водной фазе оставлять 0,1—0,5 г/дм³ меди, которая возвращается в «голову» процесса на осаждение из раствора. Экстракционное извлечение меди из растворов реализуется в режиме полного противотока, состоящего из стадий экстракции, промывки и реэкстракции. Ионы водорода нейтрализуются на первой ступени экстракции, и по ступеням каскада значение pH поддерживается постоянным, поэтому можно

полагать, что концентрация меди не будет существенно меняться по ступеням каскада экстракции.

По уравнениям (1)—(3) рассчитаны параметры стадии экстракции меди из растворов (рис. 1) и промывки экстракта (рис. 2). Концентрация меди в исходном растворе принята равной 5 г/дм³, железа (III) — 3 г/дм³.

Проведенные расчеты показывают, что при коэффициенте разделения $\beta_{Cu/Fe} = 10$ требуются 4 ступени экстракции для полного извлечения меди (>99 %), а при $\beta_{Cu/Fe} = 50$ — всего 3 ступени. В промывной части каскада достаточно 5—6 ступеней для получения меди с содержанием 99,99 % основного вещества при довольно высоком отборе чистого продукта ($\Gamma = 0,9$). При

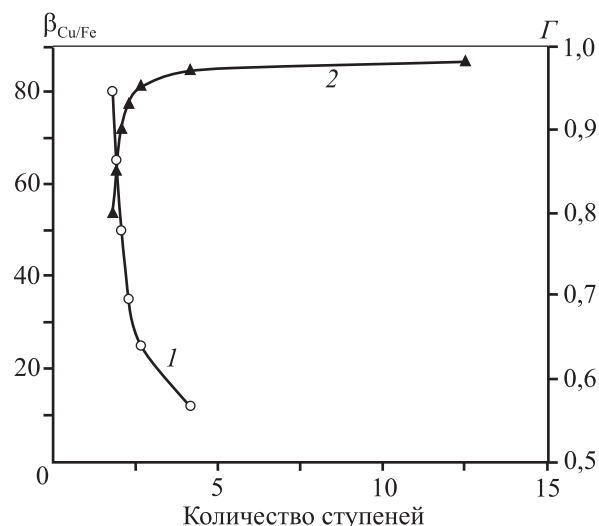


Рис. 1. Изменение числа ступеней стадии экстракции в зависимости от коэффициента разделения (1) при $\Gamma = 0,6$, $X_n = 0,99$ и от величины отбора (2) при $\beta_{Cu/Fe} = 50$, $X_n = 0,99$

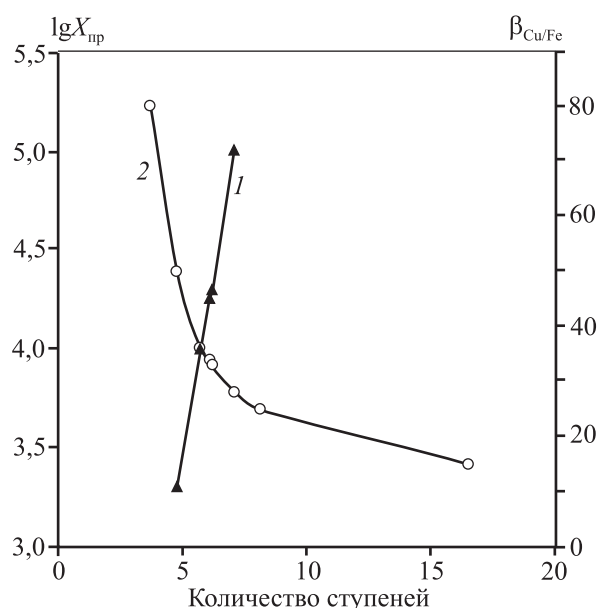


Рис. 2. Изменение числа ступеней промывной части каскада экстракции в зависимости от содержания примесей ($X_{пр}$) в меди (1) при $G = 0,9$, $\beta_{Cu/Fe} = 50$ и от величины коэффициента разделения (2) при $G = 0,9$, $Y_n = 0,9995$, $X_{пр} = 1 - Y_n$

уменьшении $\beta_{Cu/Fe}$ количество требующихся ступеней экстракции, как и следовало ожидать, возрастает. Из промытого экстракта медь извлека-

ют обработкой серной кислотой или обратным электролитом.

Принципиальная схема экстракции меди из сернокислых растворов с предварительным ее концентрированием в осадке показана на рис. 3. Она включает осаждение меди из сернокислого раствора карбонатом натрия, перемешивание обезвоженного осадка гидрокарбоната меди с раствором экстрагента, введение полученной суспензии вместо исходного медьсодержащего раствора на стадии экстракции, промывку насыщенного медью экстракта от примесей слабым раствором кислоты, перевод меди в водную фазу на стадии реэкстракции. Для доизвлечения оставшейся меди подается свежий раствор экстрагента в первую ступень каскада экстракции.

Экстракция меди эмульсией экстрагента с карбонатом натрия

Негативное влияние ионов водорода на процесс экстракции можно нейтрализовать экстракцией меди из сернокислого раствора эмульсией, получаемой смешиванием органического раствора экстрагента $HR_{орг}$ и водного раствора карбоната натрия, переводом экстрагента в натриевую форму $NaR_{орг}$:

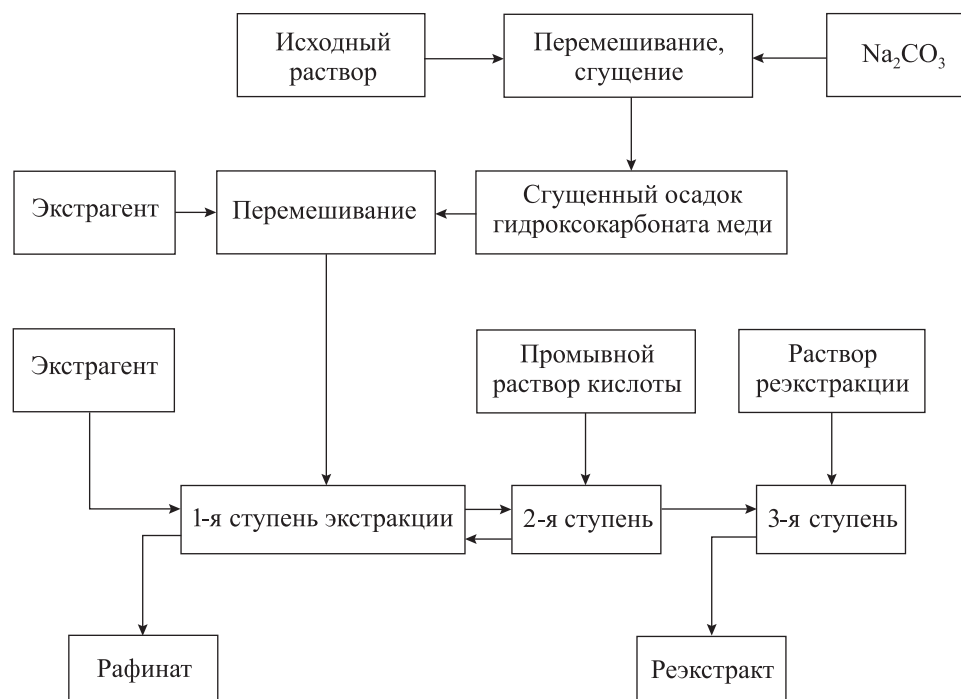
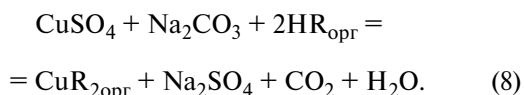


Рис. 3. Принципиальная схема экстракции меди из сернокислых растворов с предварительным концентрированием меди в осадке



Полученная эмульсия вводится в первую камеру каскада экстракторов типа смесителя-отстойника с поддержанием значения pH водной эмульсионной фазы в диапазоне 2,2–2,7. Эмульсия в отстойнике разделяется на органическую и водную фазы. Мольное соотношение добавляемого карбоната натрия и извлекаемой меди поддерживается на уровне около 1,0÷1,1 : 1,0. Насыщенная медью органическая фаза поступает в промывную часть каскада, где обрабатывается в противотоке раствором серной кислоты концентрацией 0,2–0,3 моль/дм³.

В экспериментальных исследованиях этого технологического решения эмульсию получали тщательным перемешиванием раствора оксима в керосине с водным раствором карбоната натрия концентрацией 170 г/дм³, затем ее перемешивали с

исходным Cu-содержащим раствором. При отстаивании органическая и водная фазы быстро расслаиваются, как в традиционном процессе жидкостной экстракции.

Параметры и результаты экстракции меди из сернокислого раствора эмульсией экстрагента с карбонатом натрия в сравнении с раствором экстрагента приведены в табл. 2.

В результате применения эмульсии экстрагента для извлечения меди из сернокислого раствора значение pH рафината повышается более чем в 2–4 раза, концентрация меди в рафинате снижается в десятки раз, а коэффициент распределения меди значительно возрастает (см. табл. 2).

Противоточный процесс экстракции моделировался последовательно несколькими обработками одной органической фазы исходным раствором с одновременным добавлением карбоната натрия. Для экстракции использовался 10 об.%-ный раствор экстрагента в разбавителе. Параметры и результаты исследований представлены в табл. 3.

При последовательном 3-кратном насыщении 10 % органической фазы рабочая емкость возрастает в 4 раза — с 2,8 до 11 г/дм³, т.е. на 1 % оксима приходится 1 г меди.

Таблица 2

Параметры и результаты экстракции меди из растворов оксима с карбонатом натрия

№ опыта	$C_{\text{Лик}}, \%$	$V_{\text{орг}} : V_{\text{вод}}$	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \text{г/дм}^3$	pH рафината	C_{Cu} в рафинате, мг/дм ³	Коэффициент распределения Cu
1	10	1 : 1	—	<1	405	12,4
2	10	1 : 1	10,5	4,3	9,0	603
3	20	1 : 1,5	—	<1	150	23,5
4	20	1 : 1,5	14,3	2,1	6,7	810
Примечание. Исходный раствор pH = 2,6, $C_{\text{Cu}} = 5,44 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Fe}} = 3,0 \text{ г/дм}^3$.						

Таблица 3

Параметры и результаты насыщения органической фазы медьсодержащим раствором

№ опыта	$V_{\text{орг}} : V_{\text{вод}}$	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \text{г/дм}^3$	pH рафината	Концентрация меди		Коэффициент распределения Cu
				Водный раствор, мг/дм ³	Орг. фаза, г/дм ³	
1	2 : 1	10,1	3,8	4,2	2,8	698
2	1 : 1	10,5	2,3	144	8,2	57,2
3	1 : 1	5,3	6,8	2340	11,5	4,91
Примечание. Исходный раствор pH = 2,95, $C_{\text{Cu}} = 5,59 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Fe}} = 3,1 \text{ г/дм}^3$.						

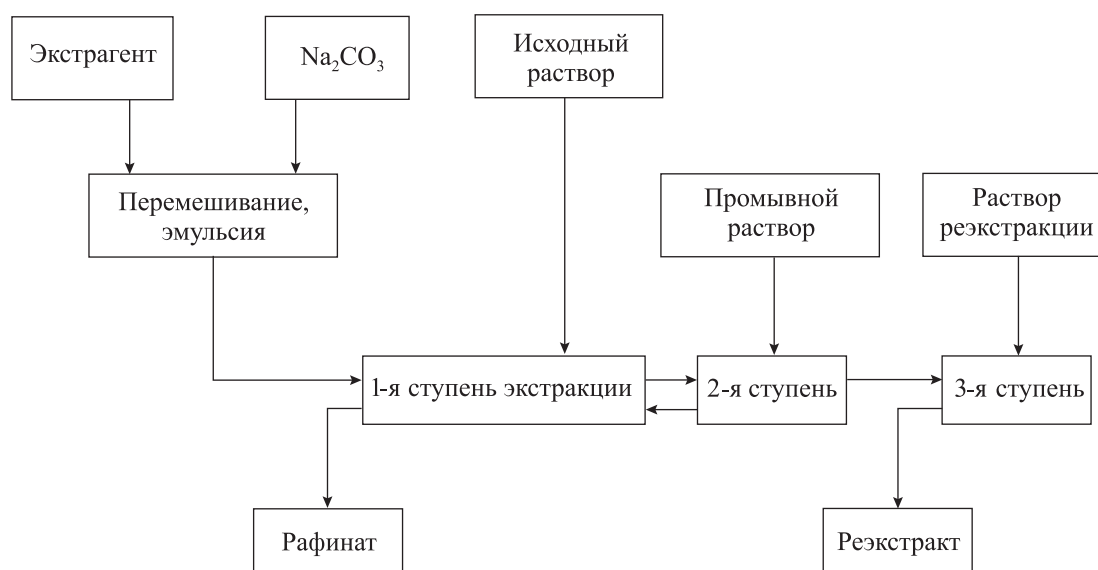


Рис. 4. Принципиальная схема жидкостной экстракции меди из сернокислых растворов эмульсией экстрагента с карбонатом натрия

Концентрация экстрагента в растворе может быть повышена до 25–30 %, емкость органической фазы по меди при этом возрастает и достигает 25–30 г/дм³. Применение концентрации экстрагента выше 35 % приводит к увеличению вязкости насыщенной органической фазы и ухудшению расслаивания.

Принципиальная схема жидкостной экстракции меди из сернокислых растворов с использованием эмульсии экстрагента с карбонатом натрия представлена на рис. 4. Она включает перемешивание раствора экстрагента в разбавителе с водным раствором карбоната натрия, введение полученной эмульсии в первую камеру (ступень) экстракционной части каскада, в которую с противоположной стороны поступает исходный Cu-содержащий раствор, промывку насыщенного медью экстракта от примесей слабым раствором кислоты и перевод меди в водную фазу на стадии реэкстракции.

Выводы

Показана возможность и определены основные параметры экстракции меди оксимами из сгущенного осадка, полученного при добавлении в Cu-содержащий сернокислый раствор карбоната натрия, и экстракции меди из сернокислого раствора с использованием эмульсии экстрагента, состоящей из раствора оксима в разбавителе и водного раствора карбоната натрия.

Разработаны способы повышения показателей экстракции меди из сернокислых растворов оксимами, позволяющие нивелировать негативное влияние на извлечение меди в органическую фазу ионов водорода, выделяющихся при взаимодействии катионов меди с оксимом, повысить коэффициенты распределения, максимально увеличить рабочую емкость экстрагента и значительно уменьшить объемы фаз, участвующих в экстракции.

Литература/References

1. Taylor A. Solvent extraction and its application to copper, uranium and nickel-cobalt. Short course. Australia, Melbourne: ALTA Metallurgical Services, 2018.
2. Nishihama S., Takayuki H., Komasa I. Advanced liquid–liquid extraction systems for the separation of rare earth ions by combination of conversion of the metal species with chemical reaction. *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 171. P.101–108. DOI: doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00198-6.
3. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 56. P. 10–28.
4. Травкин В.Ф. Экстракция рения и молибдена нейтральными фосфорорганическими реагентами при переработке ренийсодержащих свинцовых шламов. *Цвет. металлы.* 2006. No. 8. С. 98–102. Travkin V.F. Extraction of rhenium and molybdenum

- neutral fosfororganichesky reagents when processing re-niysoderzhashchy lead slimes. *Tsvet. metally.* 2006. No. 8. P. 98—102 (In Russ.).
5. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1985.
Meretukov M.A. Processes of liquid extraction in non-ferrous metallurgy. Moscow: Metallurgia, 1985 (In Russ.).
 6. Петров Б.И. Жидкость-жидкостная экстракция: Вчера, сегодня, завтра. *Изв. Алтайск. гос. ун-та. Химия.* 2010. No. 3. С. 185—191.
Petrov B.I. Liquid-liquid extraction: Yesterday, today, tomorrow. *Izv. Altaisk. gos. universiteta. Khimia.* 2010. No. 3. P. 185—191 (In Russ.).
 7. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1982.
Voldman G.M. Bases of extraction and ion-exchange processes of hydrometallurgy. Moscow: Metallurgia, 1982 (In Russ.).
 8. Bartos P.J. SX-EW copper and the technology cycle. *Resources Policy.* 2002. Vol. 28. No. 3-4. P. 85—94. DOI: doi.org/10.1016/S0301-4207(03)00025-4.
 9. Рутчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия, 1983.
Ritchi G.M., Eshbruk A.V. Extraction. The principles and application in metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
 10. Prasad M.S., Kenyen V.P., Assar D.N. Development of SX-EW process for copper recovery — an overview. *Miner. Proces. Extract. Metal. Rev.* 1992. No. 8. P. 80—95. DOI: doi.org/10.1080/08827509208952680.
 11. Sengupta B., Sengupta R., Subrahmanyam N. Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C. *Hydrometallurgy.* 2006. Vol. 81. No. 1. P. 67—73. DOI: doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.10.002.
 12. Cheng C.Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy.* 2006. Vol. 84. No. 1-2. P. 109—117.
 13. Hami D.M., Fathi S.A.M., Yafian M.R., Noushiranzadeh N. Solid phase extraction of copper (II) ions using C₁₈-silica disks modified by oxime ligands. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 179. No. 15. P. 289—294. DOI: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.092.
 14. Stepniak-Biniakiewicz D., Szymanowski J. The influence of the structure of oxime derivatives of 2-hydroxy-5-alkylbenzaldehyde on copper extraction from dilute acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy.* 1981. Vol. 7. No. 4. P. 299—313. DOI: doi.org/10.1016/0304-386X(81)90028-1.
 15. Flett D.S., Okuhara D.N., Spink A.R. Solvent extraction of copper by hydroxy oximes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. Vol. 35. No. 7. P. 2471—2487. DOI: doi.org/10.1016/0022-1902(73)80315-X.
 16. Forgan R.S. Modification of phenolic oximes for copper extraction. 2008. URL: <https://www.era.lib.ed.ac.uk/handle/1842/2764?show=full> (дата обращения 01.10.2017).
 17. Hutton-Ashkenny M., Barnard K. R., Ibana D. Reagent degradation in the synergistic solvent extraction system LIX[®]63/Versatic[™]10/Nonyl-4PC. *Solvent Extract. Ion Exchange.* 2016. Vol. 34. No. 7. P. 603—621. DOI: doi.org/10.1080/07366299.2016.1215653.13.
 18. Михлин Е.Б., Корпусов Г.В. Экстракция редкоземельных элементов цезиевой подгруппы диизоамиловым эфиром метилфосфорной кислоты. *Журн. неорг. химии.* 1965. Т. 10. No. 12. С. 2787—2795.
Mikhlin E.B., Korpusov G.V. Extraction of rare-earth elements of caesium subgroup diizoamilovy air of methylphosphoric acid]. *J. Neorg. Khimii.* 1965. Vol. 10. No. 12. P. 2787—2795 (In Russ.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

© 2018 г. С.В. Мамяченков, С.А. Якорнов, О.С. Анисимова, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин

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

ОАО «УГМК-Холдинг», Свердловская обл., г. Верхняя Пышма

Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма

ПАО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ)

Статья поступила в редакцию 18.12.17 г., доработана 26.04.18 г., подписана в печать 17.05.18 г.

В лабораторных условиях исследовано влияние основных параметров электролиза цинка из щелочного цинкатного раствора на выход по току и расход электроэнергии. В качестве варьируемых параметров выбраны концентрации цинка (начальная и конечная), плотность тока и температура. Электролиты использовали как модельные (приготовленные из стандартных реактивов), так и реальные, полученные выщелачиванием прокаленного промпродукта переработки цинксодержащих пылей черной металлургии. Показано, что выход цинка по току может быть достаточно высоким (более 90 %) даже при начальной концентрации цинка в щелочном электролите 10 г/дм³. Однако для этого требуются низкие токовые нагрузки (100–400 А/м²), использование которых для промышленного электролиза с получением порошкообразного металла нецелесообразно, так как по мере развития поверхности катодного осадка фактическая плотность тока будет снижаться, в том числе ниже предельного тока диффузии комплексных ионов. При этом ожидается рост укрупненных дендритов с образованием «короткозамкнутых» участков в межэлектродном пространстве, что в целом будет снижать выход цинка по току. Укрупненные лабораторные исследования по электролизу цинка из реального цинкатного раствора позволили определить наиболее энергоэффективные (с наибольшим выходом цинка по току и наименьшим расходом электроэнергии) параметры процесса: плотность тока 1000–2000 А/м²; температура электролита 50–80 °С; исходная концентрация цинка 20–50 г/дм³; остаточная концентрация цинка не менее 15 г/дм³. В этих условиях будут обеспечиваться высокий выход по току (85–95 %) и приемлемый расход электроэнергии (2,28–3,20 кВт·ч/кг_{Zn}). Для «истощенного» цинкатного раствора с содержанием цинка 10 г/дм³ максимальный выход по току (более 90 %) реализуется при плотности тока $j = 125 \text{ А/м}^2$, близкой к плотности тока диффузии (около 95,7 А/м²). При $j > 500 \text{ А/м}^2$ выход по току значительно снижается, что обусловлено интенсивным выделением водорода. При исследованиях на укрупненной электролизной ячейке выполнена качественная оценка получаемого катодного осадка (по видимым размерам кристаллов).

Ключевые слова: щелочной электролит, электролиз, цинковые порошки, выход по току, расход электроэнергии.

Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, профессор, зав. кафедрой металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 17, оф. С-108). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Якорнов С.А. — канд. техн. наук, зам. тех. директора по металлургии ООО «УГМК-Холдинг» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 1). E-mail: syakornov@ugmk.com.

Анисимова О.С. — канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: osanis@mail.ru.

Козлов П.А. — докт. техн. наук, зам. директора по науке ТУ УГМК (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 3). E-mail: p.kozlov@tu-ugmk.com.

Ивакин Д.А. — канд. техн. наук, зав. лабораторией Инженерного центра ПАО «ЧЦЗ», (454008, г. Челябинск, Свердловский тракт, 24). E-mail: dai@zinc.ru.

Для цитирования: Мамяченков С.В., Якорнов С.А., Анисимова О.С., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Исследование влияния технологических параметров на эффективность электролиза цинка из щелочных растворов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-12-19.

Mamyachenkov S.V., Yakornov S.A., Anisimova O.S., Kozlov P.A., Ivakin D.A.

Research of the influence of technological parameters on efficiency of zinc electrolysis from alkaline solutions

The effect that the main parameters of zinc electrolysis from an alkaline zincate solution have on current efficiency and power consumption was studied in laboratory conditions. Zinc concentration (initial and final), current density and temperature were chosen as variable parameters. The study used both model electrolytes (prepared using standard reagents) and real ones produced by leaching the

calcined middling product obtained when processing zinc-bearing dusts of ferrous metallurgy. It was shown that the current efficiency of zinc can be quite high (more than 90 %) even at an initial zinc concentration in the alkaline electrolyte of 10 g/dm³. However, this requires low current loads (100–400 A/m²) that are impractical in industrial electrolysis used to produce powdered metal, since the actual current density decreases as the cathode deposit surface develops and may fall below the limiting diffusion current of complex ions. In this case, the growth of enlarged dendrites is expected with the formation of «short-circuited» sections in the interelectrode space, which as a whole will reduce the zinc current efficiency. Larger-scale laboratory studies focused on zinc electrolysis from a real zincate solution made it possible to determine the most energy-efficient (with the highest zinc current efficiency and the lowest power consumption) process parameters: current density – 1000–2000 A/m²; electrolyte temperature – 50–80 °C; initial zinc concentration – 20–50 g/dm³; residual zinc concentration – not less than 15 g/dm³. These conditions will ensure high current efficiency (85–95 %) and electric power consumption (2,28–3,20 kW·h/kg_{Zn}). For the «depleted» zincate solution with a zinc content of 10 g/dm³, the highest current efficiency (more than 90 %) is achieved at a current density of 125 A/m², close to the diffusion current density $j = 95,7 \text{ A/m}^2$. With $j > 500 \text{ A/m}^2$, the current efficiency is significantly lower due to the intensive hydrogen release. A qualitative evaluation of the resulting cathode deposit was made (by the visible dimensions of crystals) in studies on an enlarged electrolytic cell.

Keywords: alkaline electrolyte, electrolysis, zinc powders, current efficiency, electric power consumption.

Mamyachenkov S.V. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 17, off. C-108). E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru.

Yakornov S.A. — Cand. Sci. (Tech.), Deputy technical director for metallurgy, LLC «UMMC-Holding» (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspensky ave., 1). E-mail: s.yakornov@ugmk.com.

Anisimova O.S. — Cand. Sci. (Tech.), Docent, Department of metallurgy of non-ferrous metals, UrFU. E-mail: osanis@mail.ru.

Kozlov P.A. — Dr. Sci. (Tech.), Deputy director, TU «UMMC» (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspensky ave., 3). E-mail: p.kozlov@tu-ugmk.com.

Ivakin D.A. — Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory, Engineering Center of PJSC «CZP» (454008, Russia, Chelyabinsk, Sverdlovsk tract, 24). E-mail: dai@zinc.ru.

Citation: Mamyachenkov S.V., Yakornov S.A., Anisimova O.S., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Research of the influence of technological parameters on efficiency of zinc electrolysis from alkaline solutions. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 12–19 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-12-19.

Введение

При вовлечении в цинковое производство новых видов сырья, в частности пылей черной металлургии, возникает необходимость реализации специфических подходов к их переработке. Новизна разрабатываемой технологии по переработке пылей электродуговых печей (ЭДП) заключается в их вельцевании, предварительном обжиге полученных возгонов для удаления хлора, фтора, свинца и растворении оксида цинка в щелочи с получением раствора, пригодного после минимальной очистки для прямого извлечения металлического цинка электроэкстракцией с получением цинковых порошков [1–3].

Щелочной (цинкатный) способ не получил широкого распространения для извлечения цинка из рудного сырья, несмотря на очевидные преимущества:

- избирательную растворимость амфотерных металлов в щелочных растворах (что особенно важно при переработке сырья, содержащего оксиды цинка и железа) [4–8];

- возможность применения стали в качестве материала для аппаратуры, в том числе для изготовления электродов для электроэкстракции [9–11];

- повышенную электропроводность щелочных растворов по сравнению с сульфатными [12–14].

Главная причина непопулярности этого метода — невозможность получения компактного металла при длительном электролизе: цинк может осажаться на катоде в компактной форме только в течение первых нескольких минут процесса, далее происходит образование рыхлых губчатых осадков вследствие выделения газообразного водорода на поверхности электрода [15–18]. По этой причине щелочной электролиз рационально использовать для целенаправленного получения цинкового порошка с заданной крупностью и определенными физико-химическими свойствами [19–23]. Литературные сведения об условиях проведения электроэкстракции многообразны и противоречивы [24–26]. Концентрации электролита по цинку и щелочи, применяемые плотности тока, температурные режимы, а следовательно, и выход по току, изменяются в широком интервале.

В связи с этим актуально выявить возможности и закономерности извлечения цинка электроэкстракцией из щелочных растворов «вторичного»

происхождения, т.е. полученных в процессе переработки пылей ЭДП.

Целью настоящего исследования являлось определение технологических параметров, обеспечивающих максимальную эффективность извлечения цинка из щелочных растворов.

Экспериментальная часть

Некоторые литературные сведения, описывающие условия проведения электроэкстракции цинка из щелочных электролитов, представлены в табл. 1. Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод о том, что для практического применения основными критериями эффективности в качестве оптимизируемых параметров должны служить выход по току цинка (η_{Zn}) и удельный расход электроэнергии (W).

В экспериментах использовали пластиковую двухэлектродную ячейку с термостатирующей рубашкой и регулируемой скоростью перемешивания, источник постоянного тока Б5-47 с точностью поддержания тока 0,010 А. Катод из нержавеющей стали Х18Н10Т (рабочий электрод) полировали с помощью SiC-бумаги, затем последовательно отмывали дистиллированной водой и этанолом. В качестве противоположного (вспомогательного) электрода также применяли нержавеющую сталь.

С целью оптимизации условий (плотность тока, состав электролита и др.) серии экспериментов проводили с различными рабочими параметрами. Для исследования электроосаждения цинка модельный электролит готовили в соответствии со стандартной методикой из оксида цинка, кристаллического NaOH (реактивы квалификации ХЧ производства России) и дистиллированной воды.

Выход по току цинка рассчитывали по формуле

$$\eta_{\text{Zn}} = \frac{m_i - m_0}{1,219 I \tau} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где m_0 и m_i — массы чистого катода и после электролиза; 1,219 — электрохимический эквивалент Zn, г/(А·ч); I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, ч. Точность определения выхода по току $\pm 1 \%$.

Удельный расход электроэнергии (кВт·ч/кг) определяли следующим образом:

$$W = \frac{1000U}{1,219 \eta_{\text{Zn}}}, \quad (2)$$

где U — напряжение на ванне, В.

На рис. 1 показано изменение выхода по току цинка как функции продолжительности электроэкстракции и плотности тока. Состав электролита в этой серии следующий, г/дм³: 100 Zn, 200 NaOH. Выход по току снижается с 98 до 80 % при увеличении плотности тока от 125 до 500 А/м² из-за осла-

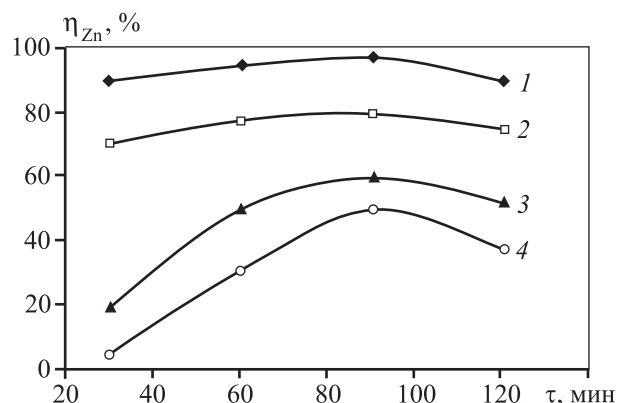


Рис. 1. Изменение выхода по току цинка в ходе электролиза при различной плотности тока $j = 125$ (1), 250 (2), 375 (3) и 500 А/м² (4)

Таблица 1

Условия проведения электролиза цинка из щелочных электролитов

Концентрация реагентов, г/дм ³		j , А/м ²	t , °С	η_{Zn} , %	W , кВт·ч/кг	Лит. источник
Zn	NaOH					
25	240	1000	65	—	2,46	[4]
60	300	2000–8000	75	~100	1,93–2,5	[5]
10	200	125–500	—	80–100	—	[6]
30–70	280–440 (KOH)	500–3500	25–30	93–98	—	[7]
60	300	50–1000	24–74	78–100	1,75–2,17	[8]

блечения влияния концентрационной поляризации на уменьшение концентрации ионов цинка в прикатодном слое. При $j = 500 \text{ А/м}^2$ замечено интенсивное увеличение числа зародышей и их быстрый рост при образовании значительного количества пузырьков водорода на поверхностях как цинка, так и нержавеющей стали, что является причиной снижения выхода по току в ходе продолжительного электролиза при всех рассматриваемых значениях плотности тока.

Увеличение выхода по току в период электролиза до 90 мин связано с сокращением площади стали на катоде вследствие зарождения и роста количества частиц цинка, на которых перенапряжение выделения водорода значительно выше.

В условиях концентрационной поляризации, когда градиент концентрации на границах диффузионного прикатодного слоя достигает максимума, скорость диффузии является максимальной, а плотность тока диффузии равна предельной плотности тока стационарного состояния процесса массопереноса. Значение диффузионной плотности тока можно вычислить из следующего уравнения:

$$j_d = nFDC_{\text{Zn}}/\delta, \quad (3)$$

где n — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — число Фарадея; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; C_{Zn} — объемная концентрация цинка, моль/л; δ — толщина диффузионного слоя, см.

В соответствии с рабочими параметрами предельная величина j_d оказалась равной $95,7 \text{ А/м}^2$. Тем не менее при $j > 500 \text{ А/м}^2$ в электролитах, содержащих около $100 \text{ г/дм}^3 \text{ Zn}$, можно предположить, что предельная диффузионная плотность тока сильно зависит от концентрации цинка.

Самый высокий выход по току из указанного выше раствора за короткое время достигается за 90 мин при $j = 125 \text{ А/м}^2$, при этом система находится вблизи предельной диффузионной плотности тока. Следует учитывать тот факт, что при электролизе щелочных растворов реальные рабочие плотности тока гораздо ниже расчетных по площади вследствие развитой поверхности катодного осадка цинка, т.е. практический рабочий ток может быть значительно выше, чем предельный ток диффузии.

Для выбора оптимальных условий щелочного электролиза цинка проведены серии лабораторных экспериментов при постоянном составе

электролита, г/дм^3 : 25 Zn и 240 NaOH. Варьировали температуру электролита ($t = 35, 50$ и 65°C) и плотность тока ($j = 500, 1000, 1500$ и 2000 А/м^2). Контролировали изменение напряжения на ванне и выхода по току (рис. 2).

Как видно из рис. 2, а, в конце 1-го часа электролиза при $j = 500, 1000, 1500$ и 2000 А/м^2 получены средние значения напряжения на ванне $U = 2,7, 2,9, 3,3$ и $3,7 \text{ В}$ соответственно. С увеличением плотности тока наблюдается значительный рост дендритов, образуются осыпающиеся ветвевидные дендриты, а осадки цинка в порошкообразной и губчатой формах легко отслаиваются от стальной подложки. При повышении значений j более 1500 А/м^2 зафиксирован резкий рост напряжения на ванне.

В течение первых минут электролиза цинк осаждается в компактной форме, затем за счет интен-

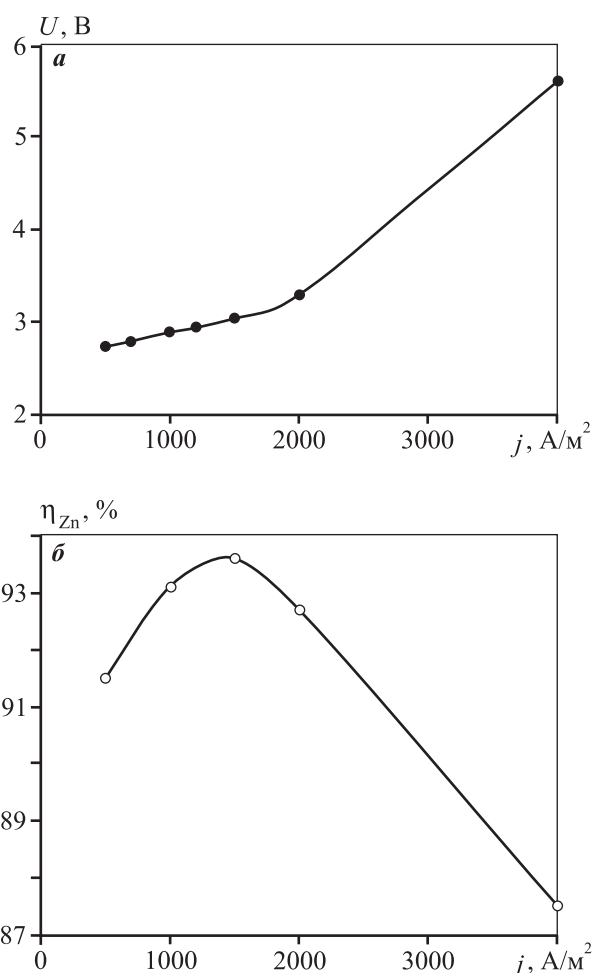


Рис. 2. Влияние плотности тока на напряжение электролизера (а) и выход по току цинка (б)
 $t = 35^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин

сивного выделения водорода формируются губчатые отложения.

Повышение плотности тока сказывается неоднозначно на величине выхода по току (см. рис. 2, б): до $j = 1500 \text{ А/м}^2$ он стабильно увеличивается, дальнейший рост токовой нагрузки вызывает усиление восстановления водорода на катоде и, следовательно, падение значений выхода по току для цинка.

При увеличении температуры от 35 до 50 и 65 °С потенциалы снизились в среднем с 2,9 до 2,7 и 2,6 В соответственно. При этом заметного изменения структуры катодного осадка не наблюдалось.

Расчетное значение расхода электроэнергии во всех экспериментах составляло $W = 2,4 \pm 2,7 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ катодного металла.

В следующей серии экспериментов проведена электроэкстракция цинка при повышенных значениях плотности тока из реальных растворов выщелачивания прокаленных возгонов пылей ЭДП.

При выщелачивании получен цинкатный раствор, содержащий $63,7 \text{ г/дм}^3$ ($0,98 \text{ моль/дм}^3$) цинка и 320 г/дм^3 (8 моль/дм^3) NaOH, из которого разбавлением водой и щелочью получены растворы с содержанием цинка $22,6 \text{ г/дм}^3$, щелочи 80 и 320 г/дм^3 .

Электролизная установка, аналогичная описанной выше, состояла из химического стакана объемом $1,5 \text{ дм}^3$, расположенного в емкости термостата. Катоды и аноды изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Электролиз выполняли при постоянной силе тока, установленной на выпрямителе-стабилизаторе. Выбранные плотности тока несколько выше применяемых в лабораторных сериях, что обусловлено значительным

увеличением площади катодной поверхности при формировании губки.

В табл. 2 представлены основные параметры электролиза и полученные результаты, анализируя которые можно сформулировать следующие закономерности:

— при низких концентрациях цинка и гидроксида натрия возрастает электрическое сопротивление раствора, что сказывается на росте напряжения и выходе цинка по току;

— выход по току уменьшается при увеличении плотности тока, причем данный эффект усиливается при снижении концентрации цинка в растворе;

— при повышении температуры электролита снижается напряжение на ванне и возрастает выход цинка по току;

— при увеличении плотности тока возрастает напряжение на ванне и, соответственно, удельный расход электроэнергии.

Относительно низкие значения выхода цинка по току при электролизе раствора, содержащего $22,6 \text{ г/дм}^3$ цинка, связаны с тем, что в процессе восстановления металла с образованием губки концентрация цинка в электролите снижалась до величин менее 10 г/дм^3 , т.е. электролиз протекал «на истощение».

Для определения минимальной концентрации цинка в щелочном растворе, при которой сохраняется высокий выход по току, выполнен длительный (в течение 6 ч) электролиз раствора с отбором и взвешиванием губки через каждый час. При этом установлена оптимальная плотность тока 1500 А/м^2 (см. рис. 2). Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 2

Параметры и результаты лабораторных исследований по электролизу цинка из реального щелочного раствора

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{Zn}}^{\text{нач}}, \text{ г/дм}^3$	$C_{\text{NaOH}}^{\text{нач}}, \text{ г/дм}^3$	$j, \text{ А/м}^2$	$\tau, \text{ ч}$	Масса Zn-губки, г	$\eta_{\text{Zn}}, \%$	$U_{\text{ср}}, \text{ В}$	$W, \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$
50	63,7	320	2000	1,5	18,45	87,74	3,05	2,85
50	63,7	320	4000	2	49,05	87,47	4,25	3,98
50	22,6	80	4000	2	28,35	50,56	4,20	6,82
75	22,6	80	2000	2	24,70	88,12	3,10	2,89
75	22,6	80	4000	1,3	29,71	79,47	3,90	4,03
20	22,6	80	2000	2	24,30	86,67	4,32	4,09
20	22,6	80	4000	0,75	15,34	72,95	5,60	6,29
20	22,6	320	2000	1,5	14,45	68,72	3,71	4,42

Таблица 3

Параметры и результаты электролиза щелочного раствора «на истощение»

Время от начала электролиза *, ч	C_{Zn} , г/дм ³			Масса Zn-губки, г	η_{Zn} , %	U_{cp} , В	W , кВт·ч/кг
	до электролиза	после электролиза	средняя				
1	35,82	30,52	33,17	6,46	94,63	3,5	3,03
2	30,52	25,32	27,92	6,35	93,02	3,3	2,91
3	25,32	20,15	22,74	6,3	92,29	3,3	2,29
4	20,15	15,47	17,81	5,71	80,72	3,3	3,24
5	15,47	11,49	13,48	4,86	71,19	3,3	3,80
6	11,49	8,94	10,21	3,11	45,56	3,3	5,94

* Электролиз цинка из раствора протекал 6 ч, каждый час проводилась зачистка катода и взвешивалась полученная цинковая губка.

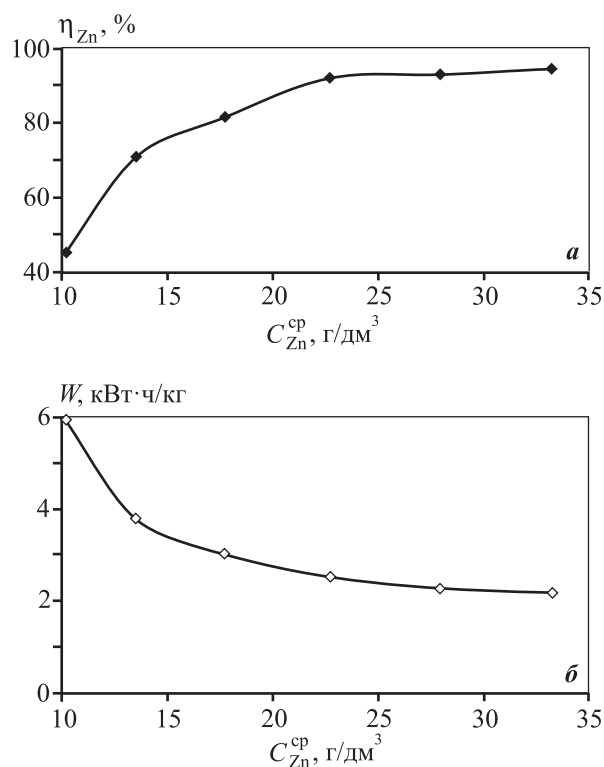


Рис. 3. Зависимости выхода цинка по току (а) и удельного расхода электроэнергии (б) от средней концентрации цинка

$j = 1500 \text{ А/м}^2$, $t = 22^\circ \text{C}$

Полученные результаты показывают, что существенное снижение выхода цинка по току и рост удельного расхода электроэнергии при электролизе щелочного раствора с $j = 1500 \text{ А/м}^2$ наблюдаются при снижении концентрации цинка менее 15 г/дм^3 , что подтверждается данными [4, 5, 8].

Обсуждение результатов

В лабораторных условиях исследовано влияние основных параметров электролиза цинка из щелочного цинкатного раствора, таких, как начальная и конечная концентрации цинка, плотность тока и температура. Показано, что выход цинка по току может быть достаточно высоким ($\eta_{Zn} > 90\%$) даже при его исходном содержании в щелочном электролите 10 г/дм^3 , однако для этого требуются низкие токовые нагрузки ($100\text{—}400 \text{ А/м}^2$), использование которых для промышленного электролиза с получением порошкообразного металла нецелесообразно, так как по мере развития поверхности катодного осадка фактическая плотность тока будет снижаться, в том числе ниже предельного тока диффузии комплексных ионов. При этом ожидается рост укрупненных дендритов с образованием «короткозамкнутых» участков в межэлектродном пространстве, что в целом будет снижать выход цинка по току.

Оптимальный диапазон плотности тока для электролиза щелочных цинкатных растворов с получением порошкообразного продукта, подтверждаемый ранее проведенными исследованиями и примерами из практики электролиза, — от 1000 до 2000 А/м^2 .

Увеличение значения $j > 2000 \text{ А/м}^2$ представляется нецелесообразным, так как возрастает напряжение на ванне и, соответственно, удельный расход электроэнергии. Так, при повышении плотности тока с 500 до 4000 А/м^2 величина U при $t = 20\text{--}35^\circ \text{C}$ увеличилась на $3,1 \text{ В}$ (с $2,5$ до $5,6 \text{ В}$). При этом возрастает расход электроэнергии с $2,3$ до

5,1 кВт·ч/кг_{Zn} (в 2,2 раза) и одновременно снижается выход по току с 94,6 % при токовой нагрузке 1500 А/м² до 88 % при повышении ее более 2000 А/м².

Начальное содержание цинка определяется возможностями технологии получения раствора посредством выщелачивания соединений цинка из вторичного сырья в NaOH. Изученный диапазон концентраций Zn составил 10–65 г/дм³. Для получения щелочных растворов с большим содержанием цинка (100 г/дм³ и более) потребуется использовать растворы, в которых щелочи более 10 моль/дм³. При этом возрастут плотность и вязкость растворов, что ухудшит условия отделения твердого остатка после выщелачивания промпродукта.

Для практически получаемых концентраций цинка в щелочных растворах (до 50 г/дм³) и плотностей тока (1000–2000 А/м²) выход цинка по току достигается высокий (более 90 %), а расход энергии составит менее 3,5 кВт·ч/кг при $C_{Zn} > 15$ г/дм³.

Показано влияние температуры на процесс электролиза, выразившееся в падении электрического сопротивления раствора (и напряжения на ванне) при повышении температуры с 20–35 °С до 65–75 °С: так, напряжение на ванне снизилось на 0,2–0,3 В при токовых нагрузках 500 А/м², на 1,22 В при 2000 А/м² и на 1,7 В при 4000 А/м².

Уменьшение напряжения носит нелинейный характер: так, при повышении температуры раствора с 20 до 50 °С значение U снизилось на ~1,0 В, а при дальнейшем ее росте с 50 до 75 °С — только на 0,25 В.

Исходя из полученных данных по влиянию температуры, для электролиза цинка из щелочного раствора она является фактором, существенно снижающим расход электроэнергии, и с точки зрения экономии процесс оптимально вести при $t = 50\div 80$ °С.

Помимо определения выхода цинка по току и удельного расхода электроэнергии при исследованиях на укрупненной электролизной ячейке выполнена качественная оценка получаемого катодного осадка (по видимым размерам кристаллов). В частности, обнаружено, что крупность кристаллов возрастает:

- при увеличении концентрации цинка в электролите;
- при снижении плотности тока;
- при повышении температуры электролита.

Поэтому при необходимости получения очень тонких и монодисперсных цинковых порошков

требуемые оптимальные режимы электролиза могут существенно отличаться от наиболее энергетически эффективных.

Исходя из этого дальнейшим направлением исследований по разработке технологии получения порошкообразного металлического цинка из щелочного электролита должно быть изучение влияния продолжительности непрерывного наращивания губчатого осадка и ввода коллоидных добавок.

Выводы

1. Выполненные лабораторные исследования по электролизу цинка из щелочного цинкатного раствора позволили определить наиболее энергоэффективные (с наибольшим выходом цинка по току и наименьшим расходом электроэнергии) параметры процесса:

- плотность тока 1000–2000 А/м²;
- температура электролита 50–80 °С;
- исходная концентрация цинка 20–50 г/дм³;
- остаточная концентрация цинка не менее 15 г/дм³.

В этих условиях будет обеспечиваться высокий уровень выхода по току (85–95 %) и относительно низкий расход электроэнергии (2,28–3,20 кВт·ч/кг_{Zn}).

2. Для цинкатного раствора с содержанием цинка 10 г/дм³ самый высокий выход по току (около 100 %) реализуется при плотности тока 125 А/м², близкой к плотности тока диффузии (около 95,7 А/м²). При $j > 500$ А/м² выход по току значительно снижается, что обусловлено интенсивным выделением водорода.

3. В ходе экспериментов по электролизу цинка из щелочных цинкатных растворов при высоких плотностях тока установлены следующие отличия от классического («кислого») электролиза:

- расход электроэнергии при $j = 1500$ А/м² и $t = 65$ °С в электролите, содержащем 25 г/дм³ Zn и 240 г/дм³ NaOH, составил $W = 2,46$ кВт·ч/кг_{Zn}, что на 17–23 % ниже этого показателя при электролизе в кислых сульфатных электролитах (2,95–3,20 кВт·ч/кг_{Zn});

- напряжение на электролизере и удельный расход электроэнергии возрастают по мере увеличения плотности тока;

- напряжение на электролизере уменьшается с повышением температуры без снижения выхода цинка по току;

— на поверхности катода формируются отложения цинка в виде пористой губки, легко рассыпающейся в порошок.

Литература/References

1. Orhan G. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 78. P. 236—245.
2. Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Mikia T., Nagasaka T. The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 159. P. 120—125.
3. Dutra A.J.B., Paiva P.R.P., Tavares L.M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. P. 478—485.
4. Youcai Z., Stanforth R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *J. Hazard. Mater.* 2000. Vol. 80. P. 223—240.
5. Frenay J., Ferlay S., Hissel J. Zinc and lead recovery from EAF dusts by caustic soda process electric furnace proceedings, treatment options for carbon steel electric arc furnace dust. *Iron Steel Soc.* 1986. Vol. 43. P. 417—421.
6. Chen A.L., Zhao Z.W., Jia X.J., Long S., Huo G.S., Chen X.Y. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 97. P. 228—232.
7. Feng L.Y., Yang X.W. Pelletizing and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 89. P. 305—310.
8. Gurmen S., Emre M. A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. P. 559—562.
9. Zhang Y., Deng J., Chen J., Yua R., Xing X. The electrowinning of zinc from sodium hydroxide solutions. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 146. P. 59—63.
10. St-Pierre J., Piron D.L. Electrowinning of zinc from alkaline solutions. *J. Appl. Electrochem.* 1986. Vol. 16. P. 447—456.
11. Qiang L., Youcai Z., Jiachao J., Chenglong Z. Optimized hydrometallurgical route to produce ultrafine zinc powder from industrial wastes in alkaline medium. *Proc. Environ. Sci.* 2012. Vol. 16. P. 674—682.
12. Piron D.L., Sider M. Comparison of energy-consumption in improved sulfate process and alternative technologies for zinc electrowinning. *CIM Bull.* 1988. Vol. 81. Iss. 914. P. 131—132.
13. Eacott J.G., Robinson M.C., Busse E. Techno-economic feasibility of zinc and lead recovery from electric-arc furnace baghouse dust. *CIM Bull.* 1984. Vol. 77. Iss. 866. P. 41—41.
14. Muresan L., Maurin G., Oniciu L., Gaga D. Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 43. P. 345—354.
15. Kahanda G., Tomkiewicz M. Morphological evolution in zinc electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136. No. 5. P. 1497—1502.
16. Chen C.P., Jorn J. Fractal analysis of zinc electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137. No. 7. P. 2047—2051.
17. Sharifi B., Mojtahedi M., Goodarzi M., Vahdati J.K. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. P. 72—76.
18. Diggle J.W. Crystallographic and morphological studies of electrolytic zinc dendrites grown from alkaline zincate solutions. *J. Mater. Sci.* 1973. Vol. 8 (1). P. 79—87.
19. Chandrasekar M.S., Shanmugasigamani P. Synergetic effects of pulse constraints and additives in electrodeposition of nanocrystalline zinc: Corrosion, structural and textural characterization. *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 124. P. 516—528.
20. St-Pierre J., Piron D.L. Electrowinning of zinc from alkaline solutions at high current densities. *J. Appl. Electrochem.* 1990. Vol. 20. P. 163—165.
21. Arouete S., Blurton K.F., Oswin H.G. Controlled current deposition of zinc from alkaline solution. *J. Electrochem. Soc.* 1969. Vol. 116. P. 166—169.
22. Sharifi B., Mojtahedi M., Goodarzi M., Vahdati Khaki J. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. P. 72—76.
23. Despic A.R., Popov K.I. The effect of pulsating potential on the morphology of metal deposits obtained by mass-transport controlled electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* 1971. No. 1. P. 275—278.
24. Banik S.J., Rohan A. Suppressing dendritic growth during alkaline zinc electrodeposition using polyethylenimine additive. *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 179. P. 475—481.
25. Popov K.I., Maksimovic M.D., Trnjancev J.D. Dendritic electrocrystallization and the mechanism of powder formation in the potentiostatic electrodeposition of metals. *J. Appl. Electrochem.* 1981. Vol. 11. P. 239—246.
26. Divyaraj Desai, Xia Wei, Daniel A. Steingart, Sanjoy Banerjee. Electrodeposition of preferentially oriented zinc for flow-assisted alkaline batteries. *J. Power Sources*. 2014. Vol. 256. P. 145—152.

ПЕРЕРАБОТКА СПЛАВА Sb–Pb–Ag МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2018 г. А.А. Королев, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев, В.Г. Лобанов

АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма

Статья поступила в редакцию 28.12.17 г., доработана 14.02.18 г., подписана в печать 17.08.18 г.

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания экологически безопасной, высокопроизводительной и экономичной комплексной технологии вакуумной дистилляции по переработке свинецсодержащих промпродуктов и отходов, в частности сплава, полученного при восстановлении силикатного шлака от плавки медьэлектролитного шлака (SPA) с целью получения товарных моноэлементных концентратов сурьмы, свинца и серебра. Выполнены лабораторные исследования по переработке сплава SPA и расчеты равновесных фазовых диаграмм (VLE – vapor liquid equilibrium) «температура–состав» (T – x) для анализа поведения бинарных сплавов Sb–Pb и Pb–Ag в процессе переработки, предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов в следующих условиях: $T = 900 \div 2100$ К, $P = 1 \div 133$ Па, $\tau = 8 \div 16$ ч. Изучено влияние температуры и давления в системе, продолжительности возгонки на полноту извлечения и степень разделения сурьмы, свинца и серебра из сплава SPA. При построении равновесных фазовых диаграмм VLE расчет коэффициентов активности компонентов бинарных сплавов выполнен с помощью объемной модели молекулярного взаимодействия (MIVM – molecular interaction volume model). Получена информация о влиянии температуры и глубины вакуума на степень возгонки и разделения металлов из Sb–Pb- и Pb–Ag-композиций различного состава. Рассчитаны давления насыщенного пара для Sb ($p^* = 273,664 \div 67436,9$ Па), Pb ($0,149 \div 485,9$ Па) и Ag ($5,054 \cdot 10^{-5} \div 6,558$ Па) при $T = 1073 \div 1773$ К. Показано, что высокие значения отношения давлений ($p_{\text{Sb}}^*/p_{\text{Pb}}^* = 1832,98 \div 138,79$, $p_{\text{Pb}}^*/p_{\text{Ag}}^* = 2948,16 \div 74,09$) и коэффициента разделения ($\lg \beta_{\text{Sb}} = 2,099 \div 3,33$ и $\lg \beta_{\text{Pb}} = 1,813 \div 3,944$) создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда последовательно сурьма и свинец обогащаются в газовой фазе ($\beta_{\text{Sb}} > 1$, $\beta_{\text{Pb}} > 1$), а серебро – в жидкой. Установлено, что молярная доля трудно-возгоняемых свинца/серебра в газовой фазе $y_{\text{Pb}}/y_{\text{Ag}} = (1,55 \div 982) \cdot 10^{-3} / (36 \div 772) \cdot 10^{-3}$ увеличивается с ростом температуры $894 \div 1601 / 1399 \div 2099$ К, давления $1,33 \div 133$ Па и содержания металла в сплаве $x_{\text{Pb}}/x_{\text{Ag}} = 0,9 \div 0,9999 / 0,9 \div 0,99$. С использованием MIVM рассчитаны коэффициенты активности сурьмы $\gamma_{\text{Sb}} = 0,832 \div 0,999$, свинца $\gamma_{\text{Pb}} = 0,474 \div 1,0$ и серебра $\gamma_{\text{Ag}} = 0,331 \div 0,999$ для Sb/Pb- и Pb/Ag-сплавов состава $0,1 \div 0,9 / 0,9 \div 0,1$ в исследованном температурном диапазоне. Практическая значимость выявленных зависимостей количества и состава продуктов возгонки полиметаллических сплавов от указанных параметров процесса обусловлена разработкой принципиальной технологии переработки сплава SPA вакуумной дистилляцией.

Ключевые слова: сплав, вакуумная дистилляция, сурьма, свинец, серебро.

Королев А.А. – гл. инженер АО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1). E-mail: A.Korolev@elem.ru.

Мальцев Г.И. – докт. техн. наук, ст. науч. сотр., гл. специалист Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь». E-mail: mgi@elem.ru.

Тимофеев К.Л. – канд. техн. наук, начальник ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Лобанов В.Г. – канд. техн. наук, доц., вед. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: lobanov-vl@yandex.ru.

Для цитирования: Королев А.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Лобанов В.Г. Переработка сплава Sb–Pb–Ag методом дистилляции. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 20–30.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-20-30.

Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G.

Sb–Pb–Ag alloy processing by vacuum distillation

The paper relevance is determined by the need to create an environmentally safe, high-performance and cost-efficient integrated vacuum distillation technology for the processing of lead-containing middling products and wastes, in particular, a Sb–Pb–Ag (SPA) alloy resulting from the recovery of silicate slag from copper anode slime melting to obtain sellable mono-element concentrates of antimony, lead and silver. Laboratory studies were carried out on SPA alloy processing with the calculations of « T – x » temperature-composition VLE (vapor liquid equilibrium) diagrams to analyze the behavior of Sb–Pb and Pb–Ag binary alloys during processing, select preliminary system temperature and pressure, and assess component separation efficiency in the following conditions: $T = 900 \div 2100$ K, $P = 1 \div 133$ Pa, $\tau = 8 \div 16$ hours. The aim of the study was to investigate the effect of temperature and pressure in the system, the duration of sublimation on the completeness of extraction and the degree of antimony, lead and silver separation from the SPA composition. Activity coefficients of binary alloy components when constructing VLE diagrams were calculated using the MIVM (molecular interaction volume model). The information is obtained regarding the effect of temperature and vacuum level on the

degree of sublimation and separation of metals from Sb–Pb and Pb–Ag compositions of different contents. Saturated vapor pressures were calculated for Sb ($p^* = 273.664 \div 67436.9$ Pa), Pb ($0.149 \div 485.9$), Ag ($5.054 \cdot 10^{-5} - 6.558$) at $T = 1073 \div 1773$ K. It was demonstrated that the high values of the $p_{Sb}^*/p_{Pb}^* = 1832.98 \div 138.79$, $p_{Pb}^*/p_{Ag}^* = 2948.16 \div 74.09$ ratio and $\lg \beta_{Sb} = 2.099 \div 3.33$ and $\lg \beta_{Pb} = 1.813 \div 3.944$ separation factor create theoretical prerequisites for a selective isolation of these metals by vacuum distillation, when antimony and lead are successively enriched in the gas phase ($\beta_{Sb} > 1$, $\beta_{Pb} > 1$), and silver – in the liquid phase. The molar fraction of hard-to-sublimate lead/silver in the gaseous phase $y_{Pb}/y_{Ag} = (1.55 \div 982) \cdot 10^{-3} / (36 \div 772) \cdot 10^{-3}$ is increased with rising temperature $894 \div 1601 / 1399 \div 2099$ K, pressure $1.33 \div 133$ Pa and metal content in the alloy $x_{Pb}/x_{Ag} = 0.9 \div 0.9999 / 0.9 \div 0.99$. The MIVM model was used to calculate the activity factors of antimony $\gamma_{Sb} = 0.832 \div 0.999$, lead $\gamma_{Pb} = 0.474 \div 1.0$, $\gamma_{Ag} = 0.331 \div 0.999$ for Sb/Pb and Pb/Ag alloys with the following composition $0.1 \div 0.9 / 0.9 \div 0.1$ in the investigated temperature range. The found dependences of the amount and composition of polymetallic alloy sublimation products on the process parameters are important for practical application due to the development of a principal technology for SPA processing by vacuum distillation.

Keywords: alloy, vacuum distillation, antimony, lead, silver.

Korolev A.A. – Main engineer, JSC «Uralelectromed» (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspenskij av., 1). E-mail: A.Korolev@elem.ru.

Maltsev G.I. – Dr. Sci. (Eng.), Senior scientific officer, Chief specialist, Research Center of JSC «Uralelectromed». E-mail: mgi@elem.ru.

Timofeev K.L. – Cand. Sci. (Eng.), Chief, Research Center of JSC «Uralelectromed» E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Lobanov V.G. – Cand. Sci. (Eng.), Leading specialist, Research Center of JSC «Uralelectromed». E-mail: lobanov-vl@yandex.ru.

Citation: Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. Sb–Pb–Ag alloy processing by vacuum distillation. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 20–30 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-20-30.

Введение

При комплексной переработке сплава, полученного при восстановлении силикатного шлака от плавки медьэлектролитного шлака, содержащего сурьму, свинец и серебро (SPA), предлагается использовать вакуумную перегонку, считающуюся одним из самых эффективных и экологически чистых методов для разделения и очистки, переработки и рафинирования различных металлов [1]. Она имеет ряд преимуществ, таких, как относительно низкое потребление энергии, короткий производственный цикл, высокая рентабельность, отсутствие подлежащих утилизации отходов, по сравнению с традиционными методами, например пирометаллургической переработкой и электролизом [2]. Теоретические предпосылки для разделения компонентов полиметаллических композиций вакуумной дистилляцией можно оценить, сравнивая величины давления насыщенных паров чистых металлов (p^*) при заданной температуре, а также значения коэффициента разделения (β) легко и трудно возгоняемых компонентов соответственно в газовой и жидкой фазах [3]. При расчете последнего показателя необходимо определить коэффициенты активности (γ) компонентов сплава в зависимости от его состава и температуры системы [4].

Агрегатное состояние компонентов бинарного металлического сплава $i-j$ при вакуумной пере-

гонке в зависимости от его состава (x), температуры (T) и давления (P) в исследуемой системе можно прогнозировать с помощью равновесных фазовых диаграмм «жидкость–газ» (VLE — vapor liquid equilibrium) $T-x$ и $P-x$, рассчитанных для бинарных сплавов $i-j$, в частности Sb–Pb и Pb–Ag, на основе молекулярной модели объемного взаимодействия (MIVM — molecular interaction volume model) [5]. При использовании MIVM задействованы координационные числа (Z), молярные объемы (V_m) и потенциальные энергии парного взаимодействия (B) компонентов сплава [6].

Объективные VLE-зависимости важны для выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов сплава при вакуумной перегонке [7]. Обычно фактическое определение количества и состава продуктов дистилляции из экспериментальных данных занимает много времени и требует значительных финансовых затрат. Следовательно, теоретический расчет является альтернативным и эффективным способом получения информации о предполагаемом количественном и качественном составе получаемых продуктов при вакуумной перегонке многокомпонентных систем в составе возгонов (конденсатов) и кубовых остатков [8].

Цель работы — исследование влияния темпера-

туры и давления в системе на полноту извлечения и степень разделения сурьмы, свинца и серебра из сплава SPA, а также прогнозирование качественного и количественного составов продуктов последовательной вакуумной возгонки сурьмы и свинца из Sb—Pb—Ag-сплава посредством расчета равновесных состояний «газ—жидкость» (VLE), включая зависимости состава фаз от температуры ($T-x$), с использованием MIVM.

Методика исследований

Объект исследования — сплав, полученный при восстановлении силикатного шлака от плавки медеэлектролитного шлака следующего состава, мас. %: 49,81 Sb, 39,35 Pb, 1,888 Ag, 5,012 Cu, 1,5 As, 0,85 Sn, < 0,3 S, 0,213 Ni, 0,041 Fe и 0,004 Zn. Для проведения экспериментов со SPA изготовлена лабораторная установка, состоящая из вакуумирующей системы, нагревательной печи и системы регистрации температуры (рис. 1). Контейнером для размещения опытных образцов служил горизонтально расположенный кварцевый стакан ($L = 1000$ мм, $d = 68$ мм) со слабым наклоном в сторону отгоняемых продуктов, содержащий ряд защитных экранов, который закрывался резиновой пробкой с трубкой для откачки воздуха. На нижней поверхности стакана помещалась кювета из графита с навеской исходного материала ~250 г.

Дополнительное нагревательное устройство ($L = 200$ мм) с температурами ~1103 К и ~500 К соответственно до и после выхода на режим основной печи ($T \geq 1323$ К) предотвращало преждевременную конденсацию Sb и Pb для лучшего отделения от серебра. На краю печи при охлаждении последовательно отогнанных вначале сурьмы ($T_{пл} \approx 903$ К) и затем свинца ($T_{пл} \approx 603$ К) ниже температуры плавления формировался компактный слиток длиной $L \approx 120$ мм. Визуальное наблюдение позволило зафиксировать процессы последовательного появления возгонов сурьмы и формирования слоев свинца с фазовым распределением металла по температурным зонам. Анализ возгонов 1—3 и кубового остатка выполнен атомно-абсорбционным методом на установке GBC 933AB Plus.

Расчет равновесных фазовых диаграмм VLE для бинарных сплавов Sb—Pb и Pb—Ag осуществлялся по известным методикам [9—17] с использованием MIVM и результатов ранее опубликованных работ [18, 19].

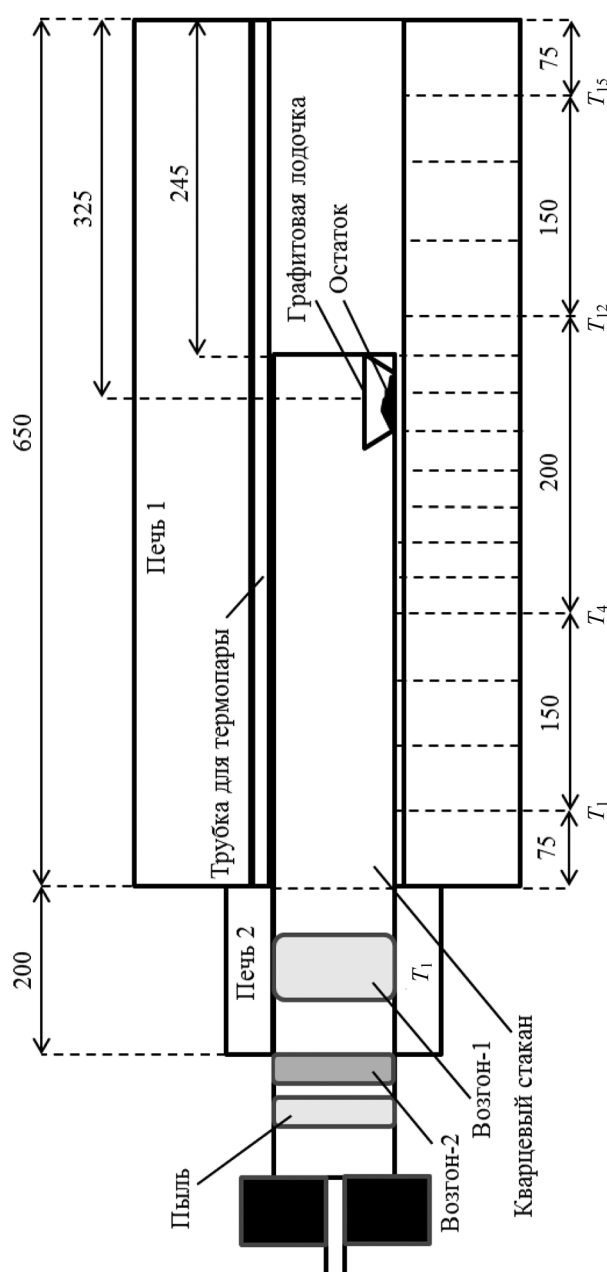


Рис. 1. Схема установки по дистилляции шлака SPA и распределение продуктов перегонки

Результаты и их обсуждение

Необходимые для расчета фазовых диаграмм параметры Pb—Sb- и Pb—Ag-сплавов приведены в табл. 1.

Сурьма и свинец в сплавах Sb—Pb и Pb—Ag имеют высокое давление насыщенных паров (p^*) и легко испаряются в газовую фазу, а свинец и серебро, соответственно, обладают относительно низкой величиной p^* и остаются в жидкой фазе, что

Таблица 1

Значения $\gamma_{i/j/q}^\infty$, i , B_{ij} , B_{ji} , $Z_{i/j/q}$, $p_{i/j/q}^*$, $V_m(i/j/q)$ компонентов $i/j/q$ -сплавов Sb—Pb и Pb—Ag

$i/j/q$ -сплав	T , К	$\gamma_{Pb/Ag/Sb}^\infty$		B^{**}				Z^{***}		
				Pb—Ag	Ag—Pb	Pb—Sb	Sb—Pb	Pb	Ag	Sb
Pb/Ag/ Sb	1300	1,1/1,53/1,1		0,5974	1,445	0,9517	1,099	8,9	10,6	10,82
Металл	$-A^{****}$	$-B$	C	D	$V_m = f(T)$, см ³ /моль					
Pb	10130	0,985	—	11,6	$19,4[1 + 1,24 \cdot 10^{-4}(T - 600)]$					
Ag	14400	0,85	—	11,7	$11,6[1 + 0,98 \cdot 10^{-4}(T - 234)]$					
Sb	6500	—	—	8,495	$18,8[1 + 1,3 \cdot 10^{-4}(T - 904)]$					

* $\gamma_{Pb/Ag/Sb}^\infty$ — коэффициенты активности бесконечно разбавленных растворов компонентов.
 ** $B_{ij} = \exp[-(\epsilon_{ij} - \epsilon_{ji})/(kT)]$, $B_{ji} = \exp[-(\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij})/(kT)]$ — двоичные параметры, характеризующие потенциальную энергию парного взаимодействия элементов.
 *** Z — координационное число жидких металлов.
 **** $\lg p^* = AT^{-1} + B \lg T + CT + D$, где p^* — давление насыщенных паров элемента, Па; A , B , C и D — константы испарения для компонентов жидких сплавов.

Таблица 2

Рассчитанные значения давления и соотношения давлений насыщенных паров Sb, Pb и Ag

T , К	p_{Sb}^* , Па	$p_{Pb}^* \cdot 10^{-2}$, Па	$(p_{Sb}^*/p_{Pb}^*) \cdot 10^3$
823	3,954	0,0263	15,04
873	11,205	0,126	8,912
923	28,363	0,506	5,605
973	65,257	1,76	3,708
1023	138,401	5,41	2,559
1073	273,664	14,9	1,833
T , К	p_{Pb}^* , Па	p_{Ag}^* , Па	p_{Pb}^*/p_{Ag}^*
1073	$1,49 \cdot 10^{-1}$	$5,054 \cdot 10^{-5}$	$2,948 \cdot 10^3$
1173	$8,72 \cdot 10^{-1}$	$6,53 \cdot 10^{-4}$	$1,335 \cdot 10^3$
1273	3,839	$5,611 \cdot 10^{-3}$	$6,842 \cdot 10^2$
1373	$1,353 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3,866 \cdot 10^2$
1473	$4,001 \cdot 10^1$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,354 \cdot 10^2$
1573	$1,026 \cdot 10^2$	$6,73 \cdot 10^{-1}$	$1,525 \cdot 10^2$
1673	$2,344 \cdot 10^2$	2,253	$1,04 \cdot 10^2$
1773	$4,859 \cdot 10^2$	6,558	$7,409 \cdot 10^1$

создает предпосылки для последовательного разделения этих металлов вакуумной дистилляцией (табл. 2).

Для оценки возможности разделения элементов i и j бинарного сплава $i-j$ этим методом используем рассчитанные коэффициенты активности (табл. 3) и коэффициент разделения β_i (табл. 4):

$$\beta_{Sb} = p_{Sb}^* \gamma_{Sb} / (p_{Pb}^* \gamma_{Pb}),$$

$$\beta_{Pb} = p_{Pb}^* \gamma_{Pb} / (p_{Ag}^* \gamma_{Ag}).$$

Значения $\beta_{Sb,Pb} > 1$, поскольку содержание этих металлов в газовой фазе больше, чем в жидкой ($\gamma_{Sb,Pb} \gg x_{Sb,Pb}$); Sb и Pb последовательно обогащают газовую фазу, а Pb и Ag последовательно накапливаются в жидкой фазе ($x_{Pb,Ag} \gg \gamma_{Pb,Ag}$). Таким образом, Sb—Pb—Ag-сплав разделяется на сурьму, свинец и серебро.

Коэффициенты последовательного разделения сурьмы и свинца, свинца и серебра возрастают ($\lg \beta_{Sb} = 3,184 \div 4,267$, $\lg \beta_{Pb} = 1,813 \div 3,944$) по мере снижения температуры процесса (1073÷823 К и 1773÷1073 К) и доли свинца и серебра ($x_{Pb,Ag} = 0,9 \div 0,1$) в составе бинарных Sb—Pb- и Pb—Ag-сплавов, для которых содержание труднолетучимых Pb и Ag в газовой фазе равняется

$$\gamma_{Pb} = \{1 + [p_{Sb}^* \gamma_{Sb} x_{Sb} / (p_{Pb}^* \gamma_{Pb} x_{Pb})]\}^{-1},$$

$$\gamma_{Ag} = \{1 + [p_{Pb}^* \gamma_{Pb} x_{Pb} / (p_{Ag}^* \gamma_{Ag} x_{Ag})]\}^{-1}.$$

Для построения T — x -диаграммы бинарной системы $i-j$ используют интерактивный алгоритм различных значений x_i для определенной температуры до тех пор, пока сумма парциальных давлений не станет равной внешнему давлению [20, 21]. Подставляя соответствующие значения γ_{Sb} , γ_{Pb} , γ_{Ag} , p , p_{Sb}^* , p_{Pb}^* и p_{Ag}^* при различных температурах (см. табл. 2 и 3) в уравнения [18]

$$x_i + x_j = 1, y_i + y_j = 1,$$

$$x_i = (p - p_j^* \gamma_j) / (p_i^* \gamma_i - p_j^* \gamma_j),$$

$$y_i = p_i^* \gamma_i x_i / p,$$

получаем фазовые T — x -диаграммы сплавов Sb—Pb (рис. 2, табл. 5 и 6) [22—24].

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов активности Pb, Sb и Ag в расплаве

T, К	γ	$x_{Pb} (Sb-Pb)$								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
823	γ_{Pb}	0,811	0,844	0,875	0,904	0,931	0,954	0,973	0,988	0,997
	γ_{Sb}	0,997	0,989	0,976	0,956	0,931	0,899	0,862	0,819	0,771
873	γ_{Pb}	0,822	0,853	0,883	0,910	0,935	0,957	0,975	0,989	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,990	0,977	0,959	0,935	0,906	0,871	0,831	0,787
923	γ_{Pb}	0,832	0,862	0,890	0,916	0,939	0,960	0,977	0,989	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,991	0,979	0,962	0,940	0,912	0,879	0,842	0,800
973	γ_{Pb}	0,841	0,869	0,896	0,921	0,943	0,962	0,978	0,990	0,997
	γ_{Sb}	0,998	0,991	0,980	0,964	0,943	0,917	0,887	0,852	0,812
1023	γ_{Pb}	0,849	0,876	0,902	0,925	0,946	0,965	0,979	0,991	0,998
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,981	0,966	0,946	0,922	0,893	0,860	0,823
1073	γ_{Pb}	0,856	0,882	0,907	0,929	0,949	0,967	0,981	0,991	0,998
	γ_{Sb}	0,998	0,992	0,982	0,968	0,949	0,926	0,899	0,868	0,832
1073	γ_{Pb}	0,474	0,534	0,600	0,672	0,748	0,822	0,890	0,948	0,986
	γ_{Ag}	0,991	0,962	0,910	0,837	0,746	0,641	0,531	0,424	0,331
1173	γ_{Pb}	0,554	0,611	0,673	0,737	0,802	0,863	0,919	0,963	0,990
	γ_{Ag}	0,993	0,969	0,930	0,874	0,802	0,719	0,630	0,542	0,462
1273	γ_{Pb}	0,627	0,680	0,735	0,791	0,845	0,896	0,940	0,972	0,993
	γ_{Ag}	0,994	0,976	0,946	0,902	0,847	0,783	0,714	0,645	0,584
1373	γ_{Pb}	0,691	0,739	0,787	0,835	0,881	0,921	0,955	0,980	0,995
	γ_{Ag}	0,996	0,982	0,959	0,927	0,885	0,839	0,788	0,740	0,700
1473	γ_{Pb}	0,748	0,790	0,831	0,872	0,908	0,942	0,968	0,986	0,997
	γ_{Ag}	0,997	0,986	0,968	0,943	0,912	0,877	0,841	0,809	0,787
1573	γ_{Pb}	0,797	0,833	0,868	0,902	0,931	0,957	0,977	0,991	0,998
	γ_{Ag}	0,997	0,989	0,976	0,958	0,935	0,911	0,889	0,870	0,864
1673	γ_{Pb}	0,839	0,870	0,899	0,927	0,950	0,970	0,985	0,994	0,999
	γ_{Ag}	0,998	0,992	0,982	0,969	0,954	0,939	0,927	0,921	0,928
1773	γ_{Pb}	0,876	0,901	0,926	0,947	0,966	0,980	0,991	0,997	1,0
	γ_{Ag}	0,999	0,994	0,987	0,979	0,969	0,962	0,958	—	—

Таблица 4

Рассчитанные значения коэффициента разделения Sb и Pb ($\lg\beta_{Sb}$), Ag и Pb ($\lg\beta_{Pb}$)

x_{Pb}	$\lg\beta_{Sb}$						x_{Pb}	$\lg\beta_{Pb}$					
	823 К	873 К	923 К	973 К	1023 К	1073 К		1073 К	1273 К	1473 К	1573 К	1673 К	1773 К
0,1	4,267	4,034	3,828	3,643	3,478	3,330	0,1	3,150	2,635	2,246	2,086	1,942	1,813
0,2	4,246	4,015	3,809	3,626	3,462	3,314	0,2	3,215	2,678	2,275	2,108	1,960	1,827
0,3	4,225	3,994	3,790	3,608	3,445	3,298	0,3	3,289	2,726	2,305	2,132	1,979	1,842
0,4	4,202	3,973	3,770	3,589	3,427	3,281	0,4	3,375	2,778	2,337	2,157	1,998	1,855
0,5	4,177	3,950	3,749	3,569	3,408	3,263	0,5	3,472	2,834	2,369	2,181	2,015	1,868
0,6	4,152	3,926	3,726	3,548	3,388	3,244	0,6	3,578	2,894	2,402	2,204	2,031	1,878
0,7	4,125	3,901	3,703	3,527	3,368	3,225	0,7	3,695	2,955	2,432	2,224	2,043	1,884
0,8	4,096	3,874	3,679	3,504	3,347	3,206	0,8	3,820	3,013	2,457	2,240	2,050	1,889
0,9	4,066	3,847	3,653	3,480	3,324	3,184	0,9	3,944	3,066	2,474	2,246	2,049	1,892

Из рис. 2 следует, что диапазон температур жидкой и газовой фаз уменьшается по мере снижения давления в системе, что указывает на благоприятное влияние низкого давления на разделение Sb и Pb, Pb и Ag.

Расчетом установлено, что с ростом остаточного содержания трудновозгоняемых свинца и серебра в составе бинарных сплавов Sb—Pb и Pb—Ag ($x_{Pb} = 0,9 \div 0,9999$, $x_{Ag} = 0,9 \div 0,99$), давления (1,33÷133,0 Па) и температуры процесса (894÷1601 К и 1399÷2099 К)

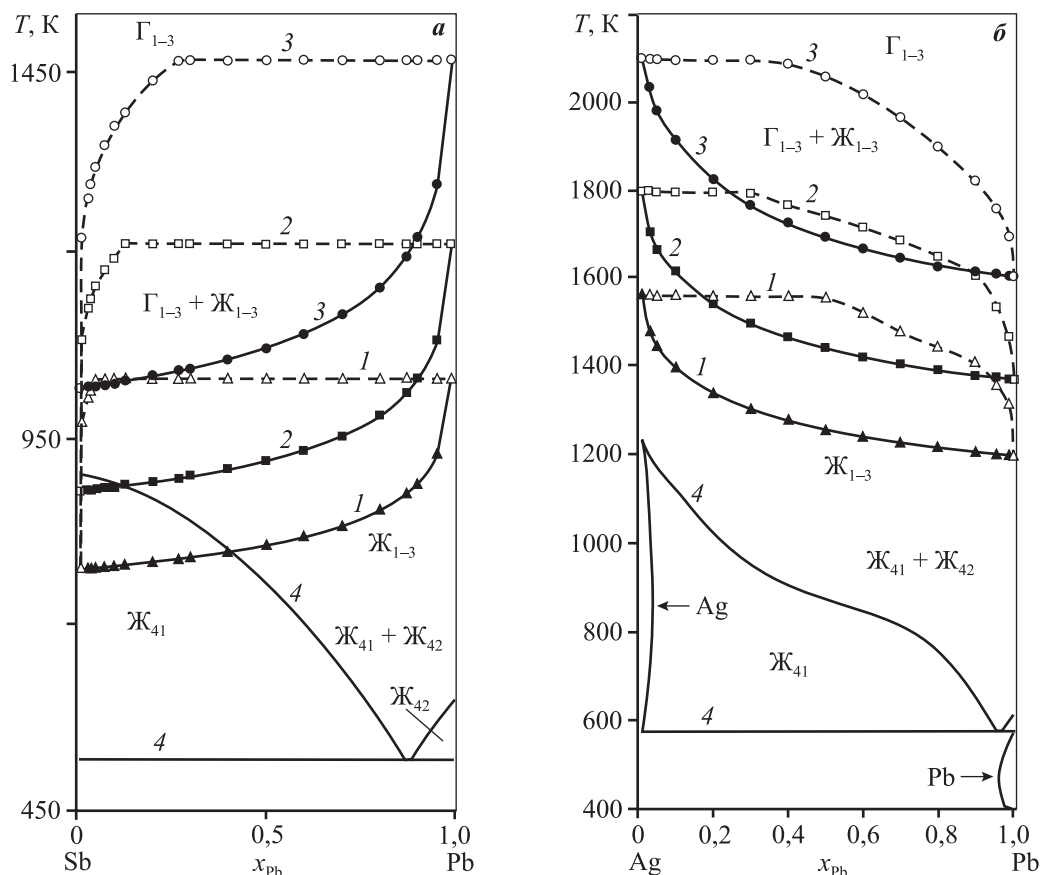


Рис. 2. Фазовые T - x -диаграммы сплавов Sb—Pb (а) и Pb—Ag (б) [25]

P , Па: 1,33 (1), 13,33 (2), 133,3 (3) и 98000 (4)

Таблица 5

Рассчитанные значения γ_{Sb} , γ_{Pb} , T_{liq} , y_{Pb} Sb—Pb-сплава для T - x -диаграмм

P , Па	x_{Pb}	0,90	0,95	0,96	0,97	0,99	0,995	0,999	0,9999
1,33	T_{liq} , К	894	932	946	963	1034	1079	1160	1196
	γ_{Pb}	0,997	0,999	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	γ_{Sb}	0,792	0,790	0,7895	0,789	0,788	0,796	0,811	0,817
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	1,55	4,68	6,59	10,11	50,8	125,5	569,9	940,0
13,3	T_{liq} , К	1034	1086	1103	1126	1216	1269	1344	1369
	γ_{Pb}	0,998	0,999	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	γ_{Sb}	0,825	0,816	0,818	0,820	0,825	0,831	0,840	0,843
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	4,6	13,7	18,9	28,9	126,6	271,9	719,5	970,0
133,0	T_{liq} , К	1225	1296	1319,5	1350,3	1464	1519	1583	1601
	γ_{Pb}	0,998	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	γ_{Sb}	0,856	0,850	0,852	0,854	0,858	0,862	0,867	0,869
	$y_{Pb} \cdot 10^{-3}$	13,1	37,3	51,0	75,4	271,9	469,1	841,4	982,0

количество Pb и Ag, переходящих в газовую фазу, увеличивается: $y_{Pb} = 1,55 \cdot 10^{-3} \div 0,982$, $y_{Ag} = 36 \cdot 10^{-3} \div 0,772$. Отсюда следует, что при давлении ~1 Па и температуре не выше 894/1399 К в равновесной системе Sb—Pb—Ag возможно получение дистилляцией Sb- и Pb-конденсатов, содержащих в качестве примеси ~0,2 и 3,6 мол.% Pb и Ag при содержании свинца и серебра в остатке не выше 90 мол.%. Для получения более чистых Sb- и Pb-

конденсатов необходимо повысить содержание сурьмы и свинца в остатках (>10 мол.%) или увеличить глубину вакуума ($P < 1$ Па), что приведет к снижению температуры возгонки: $T < 894$ К и $T < 1399$ К соответственно.

Параметры опытов по разделению компонентов SPA и состав продуктов возгонки представлены в табл. 7 и 8.

Влияние температуры ($T = 1073 \div 1373$ К) на сте-

Таблица 6

Рассчитанные значения T_{liq} , y_{Ag} Pb—Ag сплава для T - x -диаграмм

P , Па	x_{Ag}	0,90	0,95	0,96	0,97	0,99
1,33	T_{liq} , К	1399	1445	1474	1496	1565
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	36	80	125	173	454
13,3	T_{liq} , К	1617	1666	1707	1732	1799
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	80	149	237	313	625
133,0	T_{liq} , К	1916	1980	2018	2034	2099
	$y_{Ag} \cdot 10^{-3}$	169	301	411	514	772

Таблица 7

Параметры процессов разделения компонентов сплава SPA в течение 8 ч

№ опыта	Сырье	m , г	Продукт	m , г/%	T , К	P , Па	Извлечено из материала, %
1	SPA	274,14	Возгоны	135,44/85,88	1373	13,3	89,2 Sb, 99,94 Pb, 1,16 Ag
			Остаток	38,70/14,12			
2	SPA	205,33	Возгоны	175,37/85,41	1273	13,3	88,2 Sb, 96,8 Pb, 0,48 Ag
			Остаток	29,96/14,59			
3	SPA	259,84	Возгоны	202,66/77,99	1173	13,3	79,8 Sb, 91,8 Pb, 0,39 Ag
			Остаток	57,18/22,01			
4	SPA	276,51	Возгоны	80,24/29,02	1073	13,3	29,7 Sb, 13,8 Pb, 0,084 Ag
			Остаток	196,27/70,98			
5	Остаток-4	195,35	Возгоны	24,37/12,47	1073	13,3	30,4 Sb, 16,4 Pb, 0,068 Ag
			Остаток	170,98/87,53			
6	SPA	270,52	Возгоны	65,30/24,14	1173	133	24,4 Sb, 27,4 Pb, 0,031 Ag
			Остаток	205,22/75,86			
7	SPA	271,21	Возгоны	137,28/50,62	1273	133	59,2 Sb, 48,7 Pb, 0,35 Ag
			Остаток	133,93/49,38			
8	SPA	251,65	Возгоны	210,22/83,54	1373	133	85,1 Sb, 99,5 Pb, 1,64 Ag
			Остаток	41,43/16,46			
9	Остаток-6	204,11	Возгоны	24,24/6,98	1173	133	8,1 Sb, 13,25 Pb, 0,005 Ag
			Остаток	189,87/93,02			
10	SPA	260,02	Возгоны	229,76/88,36	1373	1,33	92,9 Sb, 99,98 Pb, 2,645 Ag
			Остаток	30,26/11,64			

пень извлечения металлов из сплава SPA при постоянных давлении ($P = 13,3 \div 133,0$ Па) и продолжительности процесса ($\tau = 8$ ч) прослеживается в опытах 1–4 и 6–8: с ростом температуры возрастает переход в газовую фазу компонентов Sb, Pb и Ag в пределах, %: 24,4–89,2, 13,8–99,9 и 0,031–1,64. При увеличении продолжительности возгонки дополнительно на 8 ч из кубовых остатков (оп. 6 и 4) состава, %: 49,84 и 49,33 Sb; 37,6 и 47,79 Pb; 2,71 и 3,075 Ag, дополнительно испаряются Sb, Pb и Ag, %: 8,1–30,4, 13,25–16,4 и 0,005–0,068. Максимальное извлечение компонентов из сплава SPA выявлено при $T = 1373$ К и $P = 1,33$ Па, %: 92,9 Sb, 99,98 Pb и 2,645 Ag. Содержание соответствующих элементов (Sb/Pb/Ag, %) в полученных продуктах дистилляции следующее: возгоны — $48 \div 92 / 6 \div 45 / 0,003 \div 0,06$; кубовый остаток — $30 \div 49 / 0,2 \div 47 / 3 \div 16$.

Полученные экспериментальные данные в целом соответствуют показателям равновесных фазовых диаграмм «жидкость–газ» для бинарных сплавов Sb–Pb и Pb–Ag, рассчитанных по молекулярной модели объемного взаимодействия (см. рис. 2, табл. 5 и 6). В частности, с ростом температуры и давления в системе содержание в газовой фазе трудновозгоняемых компонентов свинца и серебра в сплавах Sb–Pb и Pb–Ag соответственно увеличивается, снижая чистоту получаемых сурьмяных и свинцовых конденсатов.

Предложен способ переработки SPA вакуумной перегонкой с содержанием макрокомпонентов (10–90 мас.% Sb и Pb) (рис. 3). Исходная композиция состава, мас.%: 40,9 Sb, 19,0 Pb и 1,75 Ag, может быть дистиллирована в шести последовательных операциях: при давлении ~1 Па и температурах ~900/950/1050 К на первом этапе получено ~99,8 мол.% Sb-концентрата (~0,2 мол.% Pb + Ag) и ~99 мол.% Pb–Ag-остатка (~1,0 мол.% Sb), который на втором этапе также трижды возгоняется при $T \sim 1400, 1473$ и 1573 К с образованием Pb–Ag-концентрата (~95 мол.% Pb + Ag) и Ag–Pb-концентрата (~99 мол.% Ag и ~1 мол.% Pb). Промежуточные конденсаты 2–3 и 5–6 возвращают на повторные операции со свежими порциями шлама SPA и остатка-3 соответственно.

Многоступенчатая схема переработки Sb–Pb–Ag-композиций (см. рис. 3) демонстрирует потенциальные возможности метода вакуумной дистилляции, позволяющего получать продукты возгонки заданного состава путем выбора соответствующих оптимальных значений температуры и давления в системе.

Таблица 8
Состав продуктов (мас.%) разделения компонентов сплава SPA

№ опыта	Продукт	Sb	Pb	Ag	As	Cu
1	SPA	49,81	39,35	1,888	1,5	5,012
	Возгон-2	68,10	28,31	0,026	2,0	0,002
	Возгон-3	27,74	1,51	< 0,002	69,6	< 0,002
	Остаток	37,99	0,16	16,304	0,2	36,457
2	Возгон-1	42,28	55,59	0,016	0,163	0,002
	Возгон-2	59,81	30,25	< 0,002	0,5	< 0,002
	Возгон-3	21,51	1,11	< 0,002	77,0	< 0,002
	Остаток	40,38	0,18	15,048	< 0,1	33,173
3	Возгон-1	64,19	33,70	0,015	0,3	< 0,002
	Возгон-2	75,83	21,76	< 0,002	0,5	< 0,002
	Возгон-3	17,86	0,26	< 0,002	79,49	< 0,002
	Остаток	45,79	14,75	9,573	< 0,1	22,752
4	Возгон-1	31,15	65,64	0,011	< 0,1	< 0,002
	Возгон-2	94,38	2,90	< 0,002	1,0	< 0,002
	Возгон-3	32,73	0,33	< 0,002	65,5	< 0,002
	Остаток	49,33	47,79	3,075	0,3	8,019
5	Остаток-4	49,33	47,79	3,075	0,3	8,019
	Возгон-1	42,71	55,53	0,010	< 0,1	< 0,002
	Возгон-2	88,59	9,45	< 0,002	1,3	< 0,002
	Возгон-3	76,93	5,20	< 0,002	17,0	< 0,002
	Остаток	39,22	45,65	3,568	< 0,1	8,498
6	SPA	49,81	39,35	1,888	1,5	5,012
	Возгон-1	49,66	47,11	< 0,002	0,3	< 0,002
	Возгон-2	90,54	6,74	0,003	1,4	< 0,002
	Возгон-3	51,30	1,29	< 0,002	45,1	< 0,002
	Остаток	49,62	37,67	2,71	0,3	7,321
7	Возгон-2	93,19	6,30	0,014	< 0,1	< 0,002
	Возгон-3	66,17	1,46	0,003	29,7	< 0,002
	Остаток	41,18	40,91	5,005	< 0,1	10,374
8	Возгон-1	53,58	44,66	0,040	0,4	< 0,002
	Возгон-2	50,67	46,75	0,023	0,7	< 0,002
	Возгон-3	26,71	0,87	0,003	71,2	< 0,002
	Остаток	45,22	1,18	14,510	0,2	32,663
9	Остаток-6	49,62	37,67	2,71	0,3	7,321
	Возгон-1	41,02	56,67	< 0,002	0,2	0,003
	Возгон-2	90,10	5,48	< 0,002	2,2	< 0,002
	Возгон-3	82,70	3,72	< 0,002	12,2	< 0,002
	Остаток	49,02	35,13	3,863	0,2	9,366
10	SPA	49,81	39,35	1,888	1,5	5,012
	Возгон-1	11,07	87,44	0,074	< 0,1	0,003
	Возгон-2	64,64	33,27	0,007	1,2	< 0,002
	Возгон-3	24,82	3,36	0,004	71,04	0,002
	Остаток	30,43	0,07	15,945	< 0,1	45,226

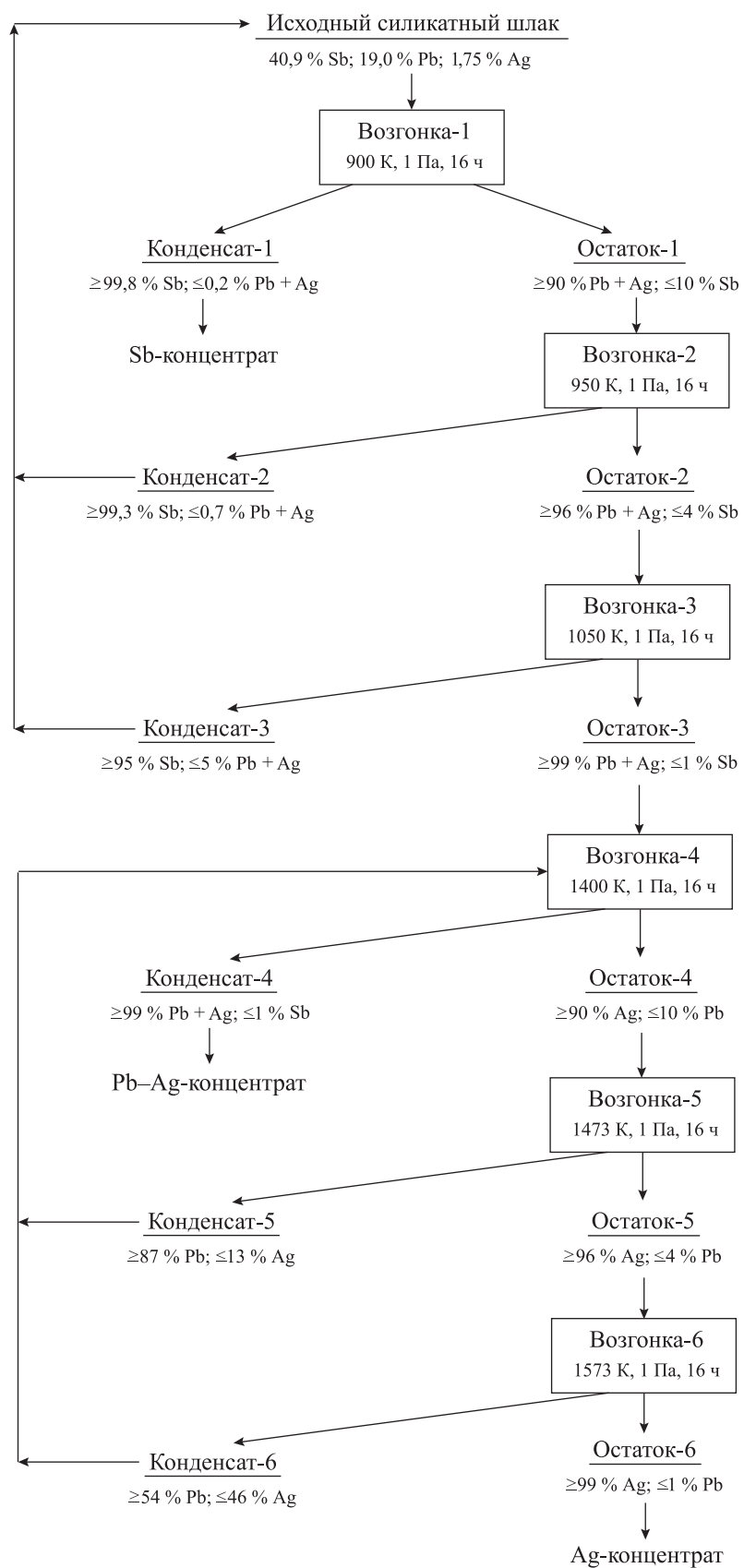


Рис. 3. Схема переработки Sb–Pb–Ag-композиций
Содержания компонентов приведены в мол. %

Выводы

1. В интервале температур 1073—1773 К рассчитаны давления насыщенного пара для Sb, Pb и Ag, равные соответственно $p^* = 273,664 \div 67436,9$ Па, $0,149 \div 485,9$ Па и $5,054 \cdot 10^{-5} \div 6,558$ Па. Высокие значения отношения $p_{\text{Sb}}^*/p_{\text{Pb}}^* = 1832,98 \div 138,79$ и $p_{\text{Pb}}^*/p_{\text{Ag}}^* = 2948,16 \div 74,09$, а также коэффициента разделения $\lg \beta_{\text{Sb}} = 2,099 \div 3,33$ и $\lg \beta_{\text{Pb}} = 1,813 \div 3,944$ создают теоретические предпосылки для селективного выделения этих металлов вакуумной дистилляцией, когда последовательно сурьма и свинец обогащаются в газовой фазе ($\beta_{\text{Sb}} > 1$, $\beta_{\text{Pb}} > 1$), а серебро ($\beta_{\text{Ag}} < 1$) — в жидкой.

2. На основе объемной модели молекулярного взаимодействия рассчитаны коэффициенты активности с отрицательными отклонениями от идеальности ($\gamma_{\text{Me}} \leq 1$) для сурьмы $\gamma_{\text{Sb}} = 0,832 \div 0,999$, свинца $\gamma_{\text{Pb}} = 0,474 \div 1,0$ и серебра $\gamma_{\text{Ag}} = 0,331 \div 0,999$ при содержании компонентов $x_{\text{Me}} = 0,1 \div 0,9$ в бинарных сплавах Sb—Pb ($T = 823 \div 1073$ К) и Pb—Ag ($T = 1073 \div 1773$ К).

3. Анализ равновесных фазовых T — x -диаграмм (VLE) показал, что с ростом остаточного содержания трудновогогоняемых свинца и серебра в составе бинарных сплавов Sb—Pb и Pb—Ag ($x_{\text{Pb}} = 0,9 \div 0,9999$, $x_{\text{Ag}} = 0,9 \div 0,99$), давления (1,33—133,0 Па) и температуры процесса (894—1601 К и 1399—2099 К) количество Pb и Ag, переходящих в газовую фазу, увеличивается ($y_{\text{Pb}} = 1,55 \cdot 10^{-3} - 0,982$, $y_{\text{Ag}} = 36 \cdot 10^{-3} - 0,772$). Следовательно, при давлении ~ 1 Па и температуре не выше 894 и 1399 К в равновесной системе Sb—Pb—Ag возможно получение дистилляцией Sb- и Pb-конденсатов, содержащих в качестве примеси $\sim 0,2$ и $3,6$ мол.% Pb и Ag при концентрациях свинца и серебра в остатке не более 90 мол. %.

4. Полученные экспериментальные данные по возгонке SPA в целом соответствуют показателям равновесных фазовых диаграмм «жидкость—газ» для бинарных сплавов Sb—Pb и Pb—Ag, рассчитанных по молекулярной модели объемного взаимодействия. В частности, с ростом температуры и давления в системе содержание в газовой фазе трудновогогоняемых компонентов свинца и серебра в сплавах Sb—Pb и Pb—Ag соответственно увеличивается, снижая чистоту получаемых сурьмяных и свинцовых конденсатов.

5. Предложен принципиальный способ переработки SPA вакуумной перегонкой, предусма-

тривающий многоступенчатую последовательную дистилляцию Sb—Pb—Ag-сплава:

— на первом этапе возгонка преимущественно сурьмы при температурах ~ 900 , 950 и 1050 К с получением $\sim 99,8$ мол.% Sb-конденсата ($\sim 0,2$ мол.% Pb) и ~ 99 мол.% Pb-остатка ($\sim 1,0$ мол.% Sb, $\sim 0,05$ мол.% Ag);

— на втором этапе возгонка Pb-остатка при $T \sim 1400$, 1473 и 1573 К с образованием Pb-конденсата (~ 95 мол.% Pb, ~ 4 мол.% Ag, ~ 1 мол.% Sb) и Ag-концентрата (~ 99 мол.% Ag, ~ 1 мол.% Pb).

Литература/References

1. Berman A. Total pressure measurements in vacuum technology. 1-st ed. N.Y.: Academic Press, 1985.
2. Winkler O., Bakish R. Vacuum metallurgy. Amsterdam: Elsevier Sci. Ltd., 1971.
3. Jia G.-b., Yang B., Liu D.-c. Deeply removing lead from Pb—Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. Iss. 6. P. 1822—1831.
4. Wang A., Li Y., Yang B., Xu B., Kong L., Liu D. Process optimization for vacuum distillation of Sn—Sb alloy by response surface methodology. *Vacuum*. 2014. Vol. 109. P. 127—134.
5. Dai Y.N. Vacuum metallurgy of nonferrous metals. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
6. Yang B., Kong L.-x., Xu B.-q., Liu D.-c., Dai Y.-N. Recycling of metals from waste Sn-based alloys by vacuum separation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2015. Vol. 25. Iss. 4. P. 1315—1324.
7. Liu D.C., Yang B., Wang F., Yu Q.C., Wang L., Dai Y.N. Research on the removal of impurities from crude nickel by vacuum distillation. *Phys. Proc.* 2012. Vol. 32. P. 363—371.
8. Dai Y.N., Yang B. Non-ferrous metals and vacuum metallurgy. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
9. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. N.Y.: McGraw-Hill, 2001.
10. Tao D.P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys. *Thermochim. Acta*. 2000. Vol. 363. Iss. 1-2. P. 105—113.
11. Poizeau S., Kim H.J., Newhouse J.M., Spatocco B.L., Sadoway D.R. Determination and modeling of the thermodynamic properties of liquid calcium—antimony alloys. *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 76. P. 8—15.
12. Newhouse J.M., Poizeau S., Kim H., Spatocco B.L., Sadoway D.R. Thermodynamic properties of calcium—magnesium alloys determined by emf measurements. *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 91. P. 293—301.
13. Miyazaki N., Adachi N., Todaka Y., Miyazaki H., Nishi-

- no Y. Thermoelectric property of bulk CaMgSi inter-metallic compound. *J. Alloys and Compd.* 2017. Vol. 691. P. 914–918.
14. Gerold V. Materials science and technology: A comprehensive treatment. Vol. 1. Structure of solids. Weinheim: VCH, 1993.
15. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Geiser M., Kelley K.K. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. Metals Park. Ohio: Amer. Soc. for Metals, 1973.
16. Kong X., Yang B., Xiong H., Kong L., Xu B. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2014. Vol. 24. Iss. 6. P. 1946–1950.
17. Yang H.W., Yang B., Xu B.Q., Liu D.C., Tao D.P. Application of molecular interaction volume model in vacuum distillation of Pb-based alloys. *Vacuum.* 2012. Vol. 86. Iss. 9. P. 1296–1299.
18. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Равновесные системы «газ—жидкость» для сплава Pb—Sb при вакуумной дистилляции. Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2017. No. 3. С. 75–99. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Equilibrium «gas-liquid» systems for the Pb—Sb alloy under vacuum distillation. *Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye.* 2017. No. 3. P. 75–99 (In Russ.).
19. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия в системе Pb—Ag при пирометаллургической возгонке. Вестник ЮУрГУ. Metallurgiya. 2017. No. 2. С. 22–33.
- Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Phase equilibria in the Pb-Ag system in pyrometallurgical distillation. *Vestnik YuUrGU. Metallurgiya.* 2017. No. 2. P. 22–33 (In Russ.).
20. Zhao J.Y., Yang H.W., Nan C.B., Yang B., Liu D.C., Xu B.-q. Kinetics of Pb evaporation from Pb—Sn liquid alloy in vacuum distillation. *Vacuum.* 2017. Vol. 141. P. 10–14.
21. Kong L.-x., Xu J., Xu B.-q., Xu S., Yang B. Vapor—liquid phase equilibria of binary tin—antimony system in vacuum distillation: experimental investigation and calculation. *Fluid Phase Equilibria.* 2016. Vol. 415. P. 176–183.
22. Nan C.B., Yang H.W., Yang B., Liu D., Xiong H. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: separation of Bi from Sn by vacuum distillation. *Vacuum.* 2017. Vol. 135. P. 109–114.
23. Song B., Xu N., Jiang W., Yang B., Chen X., Xu B., Kong L., Liu D., Dai Y. Study on azeotropic point of Pb—Sb alloys by abinitio molecular dynamic simulation and vacuum distillation. *Vacuum.* 2016. Vol. 125. P. 209–214.
24. Zhang C., Jiang W.L., Yang B., Liu D.C., Xu B.Q., Yang H.W. Experimental investigation and calculation of vapor—liquid equilibria for Cu—Pb binary alloy in vacuum distillation. *Fluid Phase Equilibria.* 2015. Vol. 405. P. 68–72.
25. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. М.: Машиностроение, 1996. Lyakishev N.P. Phase diagrams of binary metallic systems. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СПОСОБОВ СИНТЕЗА ТИТАНАТОВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ И ДОПИРОВАНИЯ ИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

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

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 15.11.17 г., доработана 10.02.18 г., подписана в печать 19.02.18 г.

Представлен обзор способов получения титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами. Освещены результаты научных исследований авторов из разных стран, связанных с изучением влияния допирования титанатов структуры перовскита редкоземельными элементами на их электромагнитные свойства. Содержание работы также включает в себя сведения о применении титанатов перовскитоподобной структуры в различных отраслях промышленности. На примере титаната бария (BaTiO_3) проведен сравнительный анализ некоторых морфологических свойств (крупность частиц, структура) и электромагнитных характеристик (диэлектрическая проницаемость, температура Кюри, модуль продольных колебаний (d_{33})) порошков, полученных (и допированных) разными методами. Описаны методики получения BaTiO_3 различными способами – сольвотермическим, гидротермальным, золь-гель методом, химическим осаждением и твердофазным спеканием. Представлены результаты исследований влияния изменения технологических параметров (температура, pH, состав исходной смеси материалов и концентрация реагентов) на фазу, морфологию и скорость образования частиц BaTiO_3 при гидротермальном синтезе (с использованием в качестве исходных материалов BaCl_2 , TiCl_4 и NaOH). Также в работе приведены результаты экспериментов по изучению влияния мощности микроволнового излучения при твердофазном спекании BaCO_3 и TiO_2 на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики BaTiO_3 . В результате анализа способов получения BaTiO_3 и допирования его редкоземельными элементами установлено, что в настоящее время к наиболее перспективным технологиям получения материалов перовскитоподобной структуры с заданными свойствами можно отнести гидротермальный способ и твердофазное спекание, в том числе с применением СВЧ-излучения.

Ключевые слова: титанаты, перовскит, перовскитоподобная структура, синтез, методы синтеза, допирование, мелкодисперсные порошки, наноматериалы, наночастицы.

Черепов В.В. – аспирант кафедры цветных металлов и золота (ЦМЗ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: tcherepovv@gmail.com.

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

Будин О.Н. – аспирант кафедры ЦМЗ НИТУ «МИСиС». E-mail: o.n.budin@gmail.com.

Для цитирования: Черепов В.В., Кропачев А.Н., Будин О.Н. Перспективы развития способов синтеза титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 31–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-31-41.

Cherepov V.V., Kropachev A.N., Budin O.N.

Prospects for the development of methods for synthesizing perovskite structure titanates and doping them with rare-earth elements

The paper presents an overview of methods for obtaining perovskite structure titanates and doping them with rare-earth elements. The results of scientific research conducted by authors from different countries related to the study of the effect of doping perovskite structure titanates with rare-earth elements on their electromagnetic properties are discussed. The paper also comprises information on the use of perovskite structure titanates in various industries. As exemplified by barium titanate (BaTiO_3), a comparative analysis of some morphological properties (particle size, structure) and electromagnetic characteristics (dielectric constant, Curie temperature, modulus of longitudinal oscillations (d_{33})) of powders obtained (and doped) by different methods is carried out. Techniques for various BaTiO_3 preparation methods such as solvothermic, hydrothermal, sol-gel, chemical deposition, and solid-phase sintering are described. The paper provides the results of studies on the effect of changes in process parameters (temperature, pH, composition of the initial mixture of materials and concentration of reagents) on the phase, morphology and BaTiO_3 particle formation rate in hydrothermal synthesis (using BaCl_2 , TiCl_4 and NaOH as initial materials). In addition, experiments were conducted to study the

effect of microwave radiation power in BaCO_3 and TiO_2 solid-phase sintering on the dielectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics. The analysis of methods for obtaining BaTiO_3 and doping it with rare-earth elements found that at present the hydrothermal method and the method of solid-phase sintering (including with microwave radiation) can be regarded as advanced technologies for obtaining perovskite structure materials with predetermined properties.

Keywords: titanates, perovskite, perovskite structure, synthesis, synthesis methods, doping, fine powders, nanomaterials, nanoparticles.

Cherepov V.V. — Postgraduate, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: tcherepovv@gmail.com.

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

Budin O.N. — Postgraduate, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: o.n.budin@gmail.com.

Citation: Cherepov V.V., Kropachev A.N., Budin O.N. Prospects for the development of methods for synthesizing perovskite structure titanates and doping them with rare-earth elements. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 31–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-31-41.

Введение

В настоящее время необходимость решения проблем развития и совершенствования технологий, связанных с разработкой новых альтернативных энергетических источников (систем) и энергоносителей, а также защитой человека от комплекса негативных факторов химической, физической и биологической природы, является первоочередной задачей ученых.

Решение таких задач так или иначе подразумевает использование новых конструкционных и композиционных материалов (в том числе керамических и наноструктурированных), а также multifunctional покрытий, обладающих рядом уникальных свойств. Такие материалы и покрытия могут иметь различные кристаллические структуры.

Особый интерес вызывают материалы перовскитной и перовскитоподобной структуры. Их изучение является весьма обширной областью исследований, перспективной для научных открытий [1]. Перовскиты представляют собой одно из наиболее широких и часто встречающихся структурных семейств в химии твердого тела. Структура перовскита позволяет вмещать большое количество катионов и анионов, а также допускать искажения и несоответствия стехиометрии, поэтому соединения, относящиеся к данному классу, характеризуются широким спектром физико-химических свойств [2], что обуславливает их широкое применение в различных областях (отраслях) промышленности.

Благодаря исследованиям известно, что титанаты с перовскитоподобной структурой обладают высокими электромагнитными, каталитическими, оптическими и люминесцентными характери-

стиками, а также химической стойкостью и термостабильностью [3–5].

В настоящей работе выполнен обзор способов получения мелкодисперсных порошков титанатов перовскитоподобной структуры и допирования их редкоземельными элементами (РЗЭ). Актуальность исследования заключается в сборе обобщающих данных о наработках в этой области с целью формирования методик изучения и получения титанатов структуры перовскита (в частности, титаната европия), а также их допирования РЗЭ, обладающих заданными оптическими и электромагнитными свойствами, обуславливающими их применение в фотовольтаике и радиоспектроскопии.

Области применения титанатов перовскитоподобной структуры

Уникальность электромагнитных свойств титанатов перовскитоподобной структуры заключается в том, что соединения этого класса являются мультиферроиками, т.е. в них одновременно существуют два и более типа «ферро»упорядочения — ферромагнитное, сегнетоэлектрическое и сегнетоэластичное. Частным случаем мультиферроиков являются сегнетомангнетики (или магнитоэлектрики).

Магнитоэлектрические материалы могут найти широкое применение в сенсорной технике, приборах СВЧ-излучения и спинтронике, а также в устройствах хранения информации (в качестве битов можно использовать магнитоэлектрические домены) [6].

Наиболее яркими представителями данного

класса материалов, которые уже нашли практическое применение в электронике, являются титанаты бария (BaTiO_3), стронция (SrTiO_3) и кальция (CaTiO_3). Титанаты кальция и бария используются в качестве диэлектрика в производстве многослойных керамических конденсаторов [7]. Кроме того, BaTiO_3 востребован в качестве материала для пьезокерамических излучателей и пьезоэлектрических микрофонов, может служить основой для твердых растворов в производстве терморезисторов (термисторов) с положительным температурным коэффициентом сопротивления. Также считается потенциальным его использование в термоэлектрических преобразователях энергии [8].

Введение легирующих примесей (La, Sb, Zn, Sn, Ce, Zr и Hf) в титанат бария расширяет его применение, например в электромеханических и электрооптических системах, в качестве пьезоэлектрических детекторов и пьезоэлектрических приводов, а также в микроэлектромеханических системах и устройствах с сегнетоэлектрической оперативной памятью (FeRams) и т.д. [9].

Титанат стронция SrTiO_3 используется как компонент при изготовлении сегнетоэлектрической керамики и как нелинейный диэлектрический материал. Его монокристаллы широко применяются в качестве подложек для выращивания тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников и сегнетоэлектриков. Кроме того, отмечается высокая перспективность использования SrTiO_3 в тонкопленочных конденсаторах [10].

В работе [11] было установлено, что легирование SrTiO_3 донорными редкоземельными элементами (RE) в соответствии с составом $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x\text{TiO}_3$ может преобразовывать его проводимость от изолятора к полупроводниковому типу, особенно при высоких температурах. В результате исследований было изучено RE-легирование титаната стронция, в том числе ионами Gd^{3+} , для получения термоэлектрических материалов *n*-типа для «сбора» энергии из любых внешних источников (energy harvesting applications).

Исследования [12] показали, что диэлектрическая проницаемость керамики состава $\text{Sr}_{1-1,5x}\text{Dy}_x\text{TiO}_3$, особенно с $x = 0,01$, выше, чем у нелегированного SrTiO_3 , как при низких, так и при комнатных температурах. Керамический материал состава $\text{Sr}_{0,985}\text{Dy}_{0,01}\text{TiO}_3$ обладает высокой диэлектрической проницаемостью: ~ 33500 при 28 К и ~ 9600 при комнатной температуре при умерен-

ном коэффициенте диссипации $\sim 0,02$. Этот факт делает данную керамику более перспективной для применения в конденсаторах по сравнению с SrTiO_3 .

В то же время показатели диэлектрической проницаемости керамики составов $\text{Sr}_{0,985}\text{Dy}_{0,01}\text{TiO}_3$ и $\text{Sr}_{0,985}\text{Y}_{0,01}\text{TiO}_3$ близки по значениям — это обусловлено близостью размеров ионных радиусов иттрия и диспрозия [12]. Подобная закономерность была отмечена и у стехиометрических (не допированных) титанатов структуры перовскита. Так, SrTiO_3 и EuTiO_3 характеризуются одинаковыми параметрами элементарной ячейки и оба способны зарождать сегнетоэлектрические неустойчивости при низких температурах [3, 13]. Этот факт может послужить основой для новых исследований в данной предметной области.

Титанат кальция (CaTiO_3) потенциально может быть востребован в биомедицине (композитные покрытия для протезных сплавов на основе титана) [14, 15], солнечной фотовольтаике (солнечные элементы) [16], электронике для изготовления высокочувствительных терморезисторов (термисторов) с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления [17], радиационной безопасности (использование керамики на основе алюмотитаната кальция со структурой перовскита для отверждения и захоронения радионуклидов) [18]. Керамический CaTiO_3 также может применяться в электронных микроволновых устройствах благодаря высокому коэффициенту качества резонатора: $Q_u = 8000$ при 1,5 ГГц [4] ($Q_u = Q/f$, где Q — добротность, f — частота).

Нельзя не отметить сплавы CaTiO_3 с MgTiO_3 ($Q_u = 8000$ при 7,5 ГГц) и с $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($Q_u = 20000$ при 1,5 ГГц), которые обладают выдающимися диэлектрическими свойствами, позволяющими использовать их в диэлектрических устройствах резонаторов, фильтрах и антеннах, работающих на частоте СВЧ-диапазона [4].

В работе [4] полученные данные люминесценции показали, что порошки $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{Eu}_{2y/3}\text{TiO}_3$ могут быть интересны в качестве материалов для изготовления осветительных приборов на основе УФ-излучения и синего светодиода (blue LED) с использованием длины волны возбуждения 397 и/или 450 нм.

Доказано, что допирование титанатов перовскитоподобной структуры РЗЭ, а также такими компенсаторами заряда, как Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и Li^+ , улучшают люминесцентные

свойства. Так, в перовските CaTiO_3 , легированном тонкими пленками Pr^{3+} и Li^+ , ионы Li^+ повышают квантовую эффективность излучения, а также способствуют как некоторым морфологическим изменениям, так и изменениям размеров зерен частиц [4].

Еще в 2007 г. авторы статьи [19] утверждали, что допирование титанатов со структурой перовскита ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 и PbTiO_3) ионами редкоземельных металлов с оптической активностью (Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} и Nd^{3+}) может обусловить новые исследования люминесцентных свойств этого класса материалов, результаты которых станут весьма интересным атрибутом для современных технологий.

В настоящее время внимание многих ученых сфокусировано на получении и изучении свойств титанатов перовскитоподобной структуры, в том числе легированных (допированных) РЗЭ.

Способы получения и допирования титанатов перовскитоподобной структуры

Свойства соединений с перовскитоподобной структурой находятся в сильной зависимости от технологии их получения. Например, использование совместного осаждения может привести к хорошо кристаллизованной структуре, в то время как методом нанокастинга (комплементарного синтеза) могут быть получены перовскиты с большой площадью поверхности. Поэтому в зависимости от конечного использования желаемые свойства данного класса материалов могут быть достигнуты путем выбора надлежащего способа синтеза [20, 21].

Синтез титанатов перовскитоподобной структуры может осуществляться различными методами. Так, в соответствии с работой [3] высококачественные наночастицы титаната европия (EuTiO_3) были получены с помощью золь-гель метода. Наряду с этим в статье [4] описывается процесс получения порошков CaTiO_3 , допированных ионами магния и европия, основанный на технологии полимерных прекурсоров. Помимо вышеуказанных способов весьма популярными для получения титанатов и сложных оксидов являются твердофазный [22, 23], механохимический, гидротермальный (в том числе с использованием микроволнового излучения) [24, 25] процессы синтеза, а также методы химического осаждения (соосаждения).

Как уже было отмечено, титанат бария является одним из наиболее изученных титанатов со структурой перовскита. Поэтому отражение зависимости свойств (морфологических и электромагнитных) порошков титанатов со структурой перовскита от технологии их получения (а также способов их допирования) будет особенно показательным на примере BaTiO_3 .

Сравнение свойств образцов BaTiO_3 , допированных ионами европия разными способами

Для сравнения характеристик порошков BaTiO_3 , допированных ионами европия, были выбраны гидротермальный метод [26] и твердофазное спекание [27].

Гидротермальный способ включал в себя подготовку смеси $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и TiO_2 при молярном соотношении $\text{Ba} : \text{Ti} = 1,64$. Далее к ней добавляли заданное количество гидрата ацетата европия и полученную смесь помещали в автоклав на 3 ч при $t = 150^\circ\text{C}$. По завершении реакции содержимое оставляли охлаждаться до 80°C и добавляли муравьиную кислоту для удаления нежелательных карбонатов. Затем продукты фильтровали, промывали горячей дистиллированной водой и сушили в печи при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Таким образом были синтезированы 5 образцов, легированных Eu в мольных соотношениях $\text{Eu} : \text{Ti} = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$ и $0,25$. Их подвергали отжигу при 1000°C в течение 2 ч в муфельной печи. Для дальнейших исследований прессовали гранулы (15 т/см^2), каждую из которых повторно отжигали при $200, 500, 700$ и 1000°C в течение 2 ч.

При твердофазном спекании получали поликристаллические образцы состава $\text{BaTiO}_3 + X$ (где $X = 1, 2$ и $3 \text{ мас.}\%$ — содержание Eu_2O_3).

При сравнении описанных способов допирования установлено, что при использовании гидротермального метода образуются более мелкодисперсные частицы (20—45 нм), чем при твердофазном спекании (1,6—2,5 мкм). При этом в первом случае получены частицы кубической структуры (только последующий отжиг способствует образованию тетрагональной структуры), а в последнем — тетрагональной.

Также в обоих случаях отмечено изменение электромагнитных свойств (по отношению к стехиометрическому BaTiO_3). В образцах, синтезированных методом твердофазного спекания, максимальное значение диэлектрической прони-

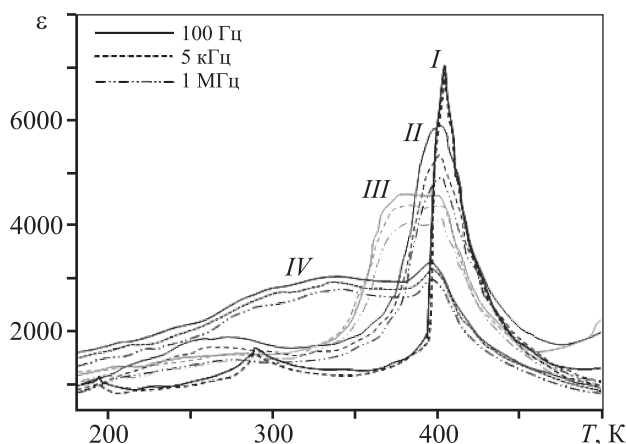


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры [27]

I, II, III и IV – образцы состава $\text{BaTiO}_3 + X_{\text{мас.}\%}\text{Eu}_2\text{O}_3$ при $X = 0, 1, 2$ и 3 соответственно

цаемости (ϵ) для всех образцов было зафиксировано при примерно одинаковой температуре ~ 400 К (температура Кюри) (рис. 1) [27].

При этой же температуре максимальное значение диэлектрической проницаемости было определено у образца, который не содержал ионов Eu. Отмечено, что с увеличением содержания европия в образцах значение ϵ уменьшалось (зависимость имеет линейный характер). При комнатной температуре наблюдалось обратное явление: образец с наибольшим содержанием ионов Eu имел максимальную диэлектрическую проницаемость.

В то же время в образцах, полученных гидротермальным синтезом, не прослеживается никакой зависимости значения диэлектрической постоянной (DC) от соотношения Eu : Ti (рис. 2) [26].

Температуры Кюри образцов находятся в интервале от 80 до 120 К (при 1 кГц). Максимальное значение $DC = 10576$ зафиксировано в материале с соотношением Eu : Ti = 0,15. Диэлектрическая постоянная образца с Eu : Ti = 0,2 больше, чем у образцов с Eu : Ti = 0,05 и 0,1 (которые, в свою очередь, имеют практически одинаковые значения). Отметим также, что величина DC стехиометрического BaTiO_3 на всем интервале температур является минимальной по отношению к представленным образцам.

Таким образом, сравнение показало, что значения некоторых электромагнитных показателей (в частности, температура Кюри и диэлектрическая проницаемость) у материалов, допированных разными способами, существенно различаются.

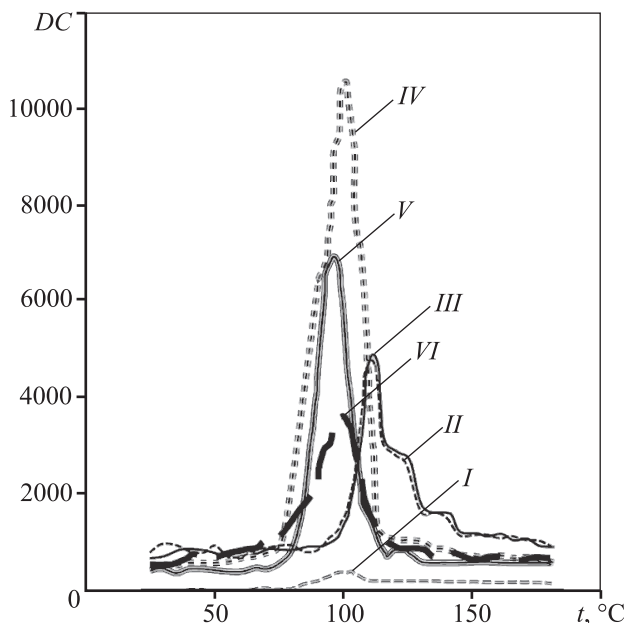


Рис. 2. Влияние допирования BaTiO_3 ионами европия на диэлектрическую постоянную и температуру Кюри [26]

I – образец стехиометрического BaTiO_3 ; *II, III, IV, V и VI* – образцы с соотношением Eu : Ti = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 и 0,25 соответственно

Сравнение морфологических свойств порошков BaTiO_3 , полученных разными способами

В соответствии с работой [28] при использовании сольвотермического метода, в котором прекурсор BaTi(OR)_6 получен путем смешивания Ba(OR)_2 и Ti(OR)_4 в бензоле, были синтезированы частицы, средний размер которых составил менее 20 нм (OR обозначает алкоксид). Растворы готовили путем растворения металлического бария и изопропоксида титана $\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4$ в смеси безводных бензола и изопропанола, в результате чего образовывался прекурсор $\text{BaTi[OC}_3\text{H}_7)_6$. При этом у полученных частиц было выявлено сосуществование как тетрагональной, так и кубической фаз.

Порошки титаната бария, приготовленные гидротермальным способом ($t = 100\div 200$ °C) при взаимодействии тонких частиц TiO_2 с сильнощелочным ($\text{pH} > 12$) раствором $\text{Ba(OH)}_2\cdot\text{TiCl}_4$, имели крупность $d = 50\div 400$ нм [28]. Данный способ предполагает двухступенчатый механизм осаждения: на первой стадии синтеза образуется аморфный осадок, богатый Ti; на второй — происходит реакция между аморфной фазой и ионами Ba^{2+} , оставшимися в растворе, что приводит к кристал-

лизации BaTiO_3 . Подобный способ описан в статье [29], где в качестве исходных материалов использовались BaCl_2 , TiCl_4 и NaOH .

Далее было изучено влияние изменения рабочих параметров, таких, как температура, pH, состав исходного смеси материалов и концентрация реагентов, на фазу, морфологию и скорость образования частиц BaTiO_3 . Изучение влияния каждого из них проводилось при постоянных других параметрах. Результаты исследований отражены в табл. 1. Видно, что температура реакции оказывает выраженное влияние на конечные продукты (обр. 1–5). При комнатной температуре образование частиц BaTiO_3 не наблюдалось даже после очень длительного времени (12 ч) из-за медленной кинетики. Псевдокубический BaTiO_3 с небольшим количеством вторичной фазы, состоящей из BaCO_3 , был обнаружен при $t \geq 60$ °С. Повышение температуры приводит к улучшению кристалличности BaTiO_3 , а увеличение скорости реакции позволяет избежать чрезмерного загрязнения CO_2 и, соответственно, последующего образования примесей BaCO_3 .

При изучении влияния состава исходной смеси материалов (обр. 5–9) установлено, что при молярном отношении $[\text{BaCl}_2] : [\text{TiCl}_4] < 1,0$ про-

исходит образование аморфных, нерегулярных и агрегированных соединений частиц большого размера, а при $[\text{BaCl}_2] : [\text{TiCl}_4] > 1,0$ формируются сферические частицы псевдокубического BaTiO_3 . При дальнейшем увеличении молярного отношения $[\text{BaCl}_2] / [\text{TiCl}_4]$ размер частиц незначительно уменьшился.

Критический порог концентрации BaCl_2 составил около 0,1 моль/л (обр. 5, 10–14). Выше этого значения полная конверсия BaTiO_3 может быть достигнута в течение нескольких минут, а ниже его кристаллизация происходит значительно медленнее (при этом в полученном осадке $\text{Ba} : \text{Ti} < 1$). Данный факт объясняется тем, что более высокие концентрации реагентов приводят к повышенным скоростям зародышеобразования, создавая большее количество маленьких ядер, что способствует осаждению более мелких частиц и равномерному распределению по размерам. Однако чрезмерно высокая концентрация может повлиять на отделение $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от раствора, что может оказать влияние на точный контроль молярного отношения $\text{Ba} : \text{Ti}$.

Установлено, что реакция осаждения с высокой концентрацией OH^- поддерживает высокую

Таблица 1

Экспериментальные параметры и показатели получения BaTiO_3 [29]

№ обр.	t , °С	$[\text{NaOH}]$, моль/л	$[\text{BaCl}_2]$, моль/л	$[\text{BaCl}_2] : [\text{TiCl}_4]$	Первичная фаза	Вторичная фаза	Морфология	d , нм
1	25	6,0	0,5	1,07	АМ	BC, NA	<i>I, A</i>	
2	60	6,0	0,5	1,07	BT	BC, АМ	<i>S, A</i>	110
3	75	6,0	0,5	1,07	BT	BC	<i>S, A</i>	90
4	80	4,0	0,5	1,07	BT	BC	<i>S</i>	80
5	90	6,0	0,5	1,07	BT		<i>S</i>	60
6	90	6,0	0,5	0,8	АМ	BT	<i>I, A</i>	
7	90	6,0	0,5	0,95	BT	АМ	<i>S, I, A</i>	80
8	90	6,0	0,5	1,15	BT		<i>S</i>	60
9	90	6,0	0,5	1,2	BT	BC	<i>S</i>	60
10	90	6,0	0,1	1,07	АМ, BC	BT	<i>I, A, S</i>	
11	90	6,0	0,05	1,07	АМ, BC		<i>I, A</i>	
12	90	6,0	0,2	1,07	BT	BC	<i>I, S</i>	90
13	90	6,0	0,7	1,07	BT		<i>S</i>	50
14	90	6,0	1,0	1,07	BT		<i>S</i>	40
15	90	2,0	0,5	1,07	АМ	BC, NA	<i>A, I</i>	
16	90	3,5	0,5	1,07	BT	АМ, BC	<i>S, A</i>	100

Обозначения: АМ – аморфная фаза; BC – BaCO_3 ; BT – кубический BaTiO_3 ; NA – NaCl ; *S* – сферическая форма; *A* – агрегаты; *I* – нерегулярная (неправильная) форма.

Таблица 2

Сравнение способов синтеза и допирования BaTiO₃

Способ	<i>d</i> , нм	Морфология (структура)	Лит. источник
Синтез			
Сольвотермический	<20	Сосуществование кубической и тетрагональной	[28]
Гидротермальный	50–400	Кубическая, аморфная	[29]
Золь-гель	25–80	Нет данных	[30]
Химическое осаждение	40	Кубическая, тетрагональная (после прокаливания)	[31]
Допирование			
Гидротермальный	20–45	Кубическая, тетрагональная (после отжига)	[26]
Твердофазное спекание	1600–2500	Тетрагональная	[27]

степень пересыщения в реакционной системе, что приводит к улучшению кристалличности BaTiO₃. При повышенном значении pH ($C_{\text{NaOH}} \geq 6,0$ моль/л) была получена чистая и четко определенная кубическая фаза BaTiO₃, в то время как при низком pH ($C_{\text{NaOH}} \leq 2,0$ моль/л) синтезированные частицы были нерегулярными и агрегированными (обр. 5, 15 и 16).

В работе [30] рассмотрены два варианта получения BaTiO₃ способом золь-гель. В первом случае тетрабутилтитанат (0,1 моль) растворяли в изопропиловом спирте при комнатной температуре и затем добавляли безводную уксусную кислоту (0,3 моль), перемешивая в течение 0,5 ч с образованием титанилацилата. Далее проводилось осаждение постепенным введением титанилацилата в водный раствор уксусной кислоты, содержащий ацетат бария (0,1 моль). Значение pH доводили до 3,0–4,0 добавлением безводной уксусной кислоты. Смесь перемешивали в течение 0,5 ч до достижения прозрачного золя, выдерживали при 95 °С до образования геля и сушили 12 ч в печи при 120 °С. В итоге для получения нанопорошков BaTiO₃ высушенный гель прокаливали на воздухе при разных температурах.

Во втором варианте к расплавленной стеариновой кислоте добавляли фиксированное количество стеарата бария, получая прозрачный желтый раствор, в который затем при перемешивании вводили стехиометрическое количество тетрабутилтитаната, в результате чего происходило образование однородного коричневого золя. Далее следовали естественное охлаждение до комнатной температуры и сушка в течение 12 ч для образования геля. Последний прокаливали при различных температурах на воздухе для получения нанокристаллитов BaTiO₃.

Средний размер частиц синтезированных порошков составил 50–80 нм в первом случае и 25–50 нм во втором.

В работе [31] описан еще один способ получения BaTiO₃ — осаждение шавелевой кислотой. Барийсодержащий раствор получали путем смешивания ацетата бария, деионизированной воды и спирта. Далее растворением тетрабутилтитаната в растворе спирта и шавелевой кислоты получали титансодержащий раствор. Затем растворы смешивали при непрерывном перемешивании, после чего следовали процессы сушки и прокалики. В результате были получены частицы BaTiO₃, размер которых составил 38,2 нм. Также было выявлено, что получение чистого соединения BaTiO₃ происходит при температуре прокаливания $t \geq 800$ °С. При этом зафиксирован переход кристаллической структуры из кубической сингонии в тетрагональную при $t > 1000$ °С.

Таким образом, используя разные способы синтеза и варьируя параметрами процесса, можно получать материалы с различной морфологией частиц. Сравнение способов синтеза (и допирования ионами европия) BaTiO₃ по крупности получаемых частиц приведено в табл. 2.

Влияние мощности микроволнового (СВЧ) излучения на свойства керамики BaTiO₃ при твердофазном спекании

Результаты исследований по изучению влияния мощности микроволнового (СВЧ) излучения на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики BaTiO₃, полученной твердофазным спеканием (исходными материалами служили BaCO₃ и TiO₂), представлены в работе [32]. Авторы использовали гибридную микроволновую печь MRF16/22-CMAT (Carbolite Microwave Assist

Technology) мощностью 1,8 кВт, работающую на частоте 2,45 ГГц, в дополнение к нагревательным элементам из дисилицида молибдена (9 кВт). Исследования проводили при мощности СВЧ-излучения $W = 0, 15, 30, 50$ и 75% .

Изменение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и поверхностной плотности заряда образцов (Q_{sw}), а также распределение частиц по размерам образцов, полученных при спекании при различных мощностях СВЧ-излучения, представлены на рис. 3–5.

Из рис. 3 и 4 видно, что максимальные значения диэлектрической проницаемости и поверхностной плотности заряда наблюдаются в образце, полученном при спекании с использованием 30% мощности СВЧ-излучения. В соответствии с приведенными в статье данными диэлектрическая проницаемость увеличилась на 58% , а поверхностная плотность заряда на 17% по отношению к образцу, который был получен без применения СВЧ-излучения.

Наблюдаемое усиление диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств образца может быть объяснено с точки зрения микроструктуры и од-

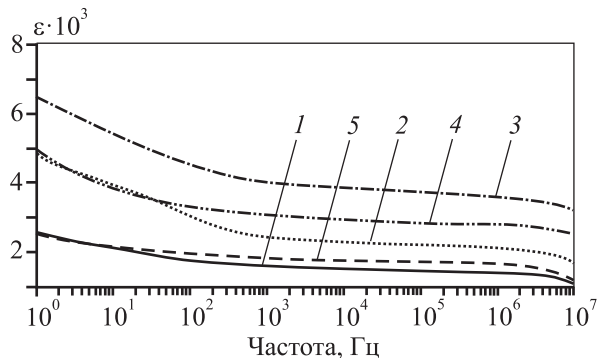


Рис. 3. Изменение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре [32] в зависимости от мощности СВЧ-излучения

1 – $W = 0$, 2 – 15% , 3 – 30% , 4 – 50% , 5 – 75%

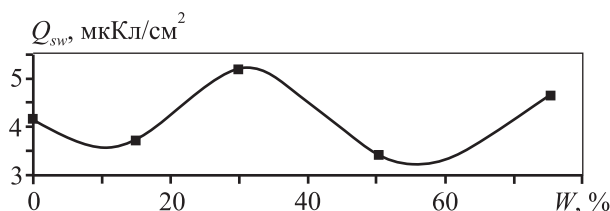


Рис. 4. Изменение поверхностной плотности заряда образцов [32] в зависимости от мощности СВЧ-излучения

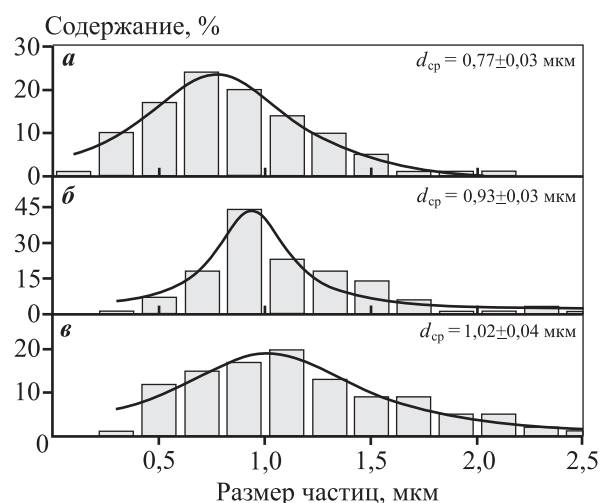


Рис. 5. Распределение частиц по размерам [32] при $W = 0$ (а), 30% (б) и 50% (в)

нородности размера зерен. Влияние размера частиц на электромагнитные свойства керамики BaTiO_3 достаточно широко изложено в научной литературе. Усиление электромагнитных и сегнетоэлектрических показателей характерно для зерен размером $d = 1,7 \div 0,5$ мкм, значительное ухудшение — при $d < 0,5$ мкм и исчезновение при $d = 10 \div 30$ нм [32].

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о возможности управления функциональными свойствами керамики BaTiO_3 путем использования СВЧ-излучения разной мощности.

Сравнение некоторых электромагнитных свойств частиц и керамик BaTiO_3 , полученных разными способами

В работе [28] установлено, что при синтезе частиц титаната бария в виде компактных систем (гранулы, полученные при твердофазном спекании) петля гистерезиса (зависимость поляризации от напряженности электрического поля) оказывается широкой и растянутой (рис. 6, а). Такая форма присуща магнитотвердым материалам, характеризующимся высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной магнитной индукции. В то же время при получении диспергированных частиц (в случае использования метода полимерных прекурсоров) график зависимости поляризации от напряженности электрического поля оказывается узким с длинными концами, что характерно для магнитомягких материалов (рис. 6, б). При этом остаточная поляризация для компактных нано-

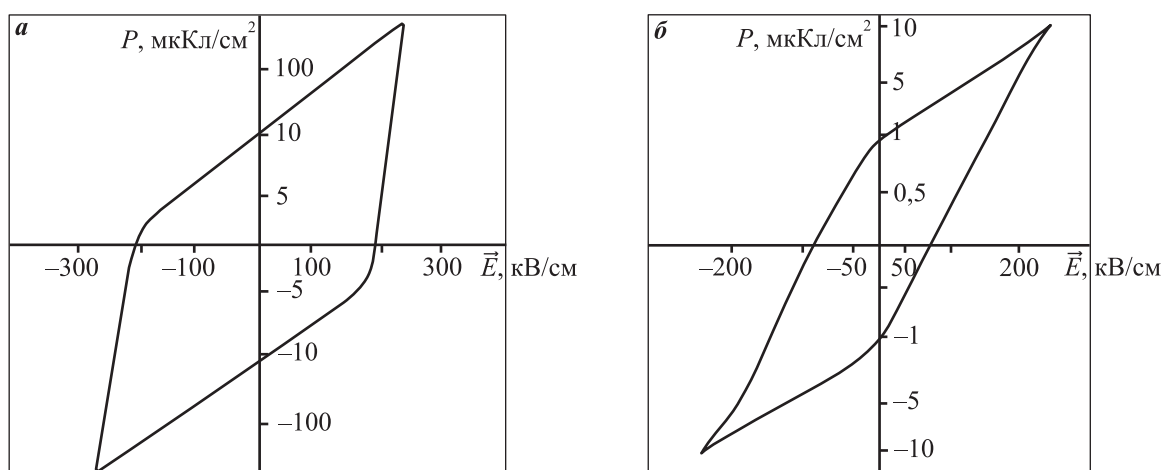


Рис. 6. Зависимость поляризации от напряженности электрического поля для компактных систем (а) и диспергированных частиц (б) титаната бария [28]

частиц ($P = 10$ мкКл/см²) в 10 раз больше, чем для диспергированных (1 мкКл/см²).

Сравнение пьезоэлектрических свойств керамик BaTiO_3 , полученных твердофазным спеканием порошков BaCO_3 и TiO_2 и оксалатным осаждением, показало существенное различие значений пьезоэлектрического модуля (модуль продольных колебаний) $d_{33} = 419$ и 260 пКл/Н соответственно [28].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что в настоящее время существуют несколько базовых способов синтеза (и допирования) титанатов структуры перовскита. В научной литературе широко представлены материалы, в которых отражены результаты исследований по изучению электромагнитных, оптических и морфологических свойств перовскитов, полученных (и допированных) тем или иным способом. Однако при этом получение перовскитов с заданными свойствами вызывает существенные трудности. Поэтому выявление эффективных способов синтеза таких материалов представляет большой научный интерес.

Обобщение результатов научных публикаций показало, что наиболее изученным в данном направлении является гидротермальный способ. К наиболее перспективным можно отнести метод твердофазного спекания, в том числе с применением СВЧ-излучения.

Заключение

Таким образом, в данной работе рассмотрены различные технологии получения титанатов

перовскитоподобной структуры и способы их допирования редкоземельными элементами (на примере титаната бария). В настоящее время известно множество методов синтеза и допирования титанатов структуры перовскита, каждый из которых характеризуется определенными особенностями.

Способы получения титанатов (в том числе и допированных) перовскитоподобной структуры из растворов (в частности, гидротермальный) в сравнении с твердофазными позволяют получать более чистые и мелкодисперсные нанопорошки. С их помощью проще управлять морфологией частиц получаемого материала. В то же время путем твердофазного спекания можно синтезировать частицы в виде компактных систем, характер электромагнитных свойств которых существенно отличается от материалов, полученных из растворов.

Таким образом, варьируя методы получения титанатов и их допирования РЗЭ, можно синтезировать схожие по составу, но совершенно разные по структуре и магнитоэлектрическим характеристикам материалы. Это определяет направления исследований в области получения материалов перовскитоподобной структуры с заданными радиоспектрометрическими свойствами (например, поглощения и переизлучения), находящих применение в быстроразвивающихся перспективных отраслях (солнечная энергетика, оптоэлектроника, термоэлектрика, ВПК).

По результатам проведенного в работе анализа к настоящему времени наиболее перспективным

способом получения материалов перовскитоподобной структуры с заданными свойствами можно отнести твердофазное спекание, в том числе с применением СВЧ-излучения.

Литература/References

1. *Fatih Dogan, Hong Lin, Maryline Guilloux-Viry, Octavio Peña.* Focus on properties and applications of perovskites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015. Vol. 16. No. 2. P. 1. DOI: dx.doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/020301.
2. *Artini C.* Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 37. No. 2. P. 427–440. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.041.
3. *Wei T., Liu H.P., Chen Y.F., Yan H.Y., Liu J.-M.* Preparation, magnetic characterization, and optical band gap of EuTiO_3 nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. No. 2. P. 4505–4509. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.112.
4. *Oliveira L.H., Savioli J., de Moura A.P., Nogueira I.C., Li M.S., Longo E., Varela J.A., Rosa I.L.V.* Investigation of structural and optical properties of CaTiO_3 powders doped with Mg^{2+} and Eu^{3+} ions. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 265–275. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.226.
5. *Санкович А.М.* Механизм образования, термическая устойчивость и термодинамические свойства катионоупорядоченных перовскитоподобных слоистых оксидов ALnTiO_4 и $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$): Автореф. дисс. канд. техн. наук. СПб: СПбГУ, 2012.
Sankovich A.M. The mechanism of formation, thermal stability and thermodynamic properties of cationically ordered perovskite-like layered oxides ALnTiO_4 and $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$): Abstr. Diss. of PhD. Sankt-Peterburg: SPbGU, 2012 (In Russ.).
6. *Кравтцева М.С.* Синтез и свойства тонких эпитаксиальных пленок BiFeO_3 и твердых растворов на его основе: Автореф. ... дисс. канд. техн. наук. М.: МГУ им. М. Ломоносова, 2008.
Kravtseva M.S. Synthesis and properties of thin epitaxial BiFeO_3 films and solid solutions based on it: Abstr. Diss. of PhD. Moscow: MGU, 2008 (In Russ.).
7. Новая технология MLCC для производства керамических конденсаторов больших размеров. URL: http://kit-e.ru/assets/files/pdf/2009_06_12.pdf (дата обращения: 20.06. 2017).
The new MLCC technology for the production of large-size ceramic capacitors. URL: http://kit-e.ru/assets/files/pdf/2009_06_12.pdf (accessed: 20.06. 2017) (In Russ.).
8. *Гриднев С.А.* Электрические свойства полупроводниковых керамик на основе титаната бария. *Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та.* 2012. Т. 8. No. 11. С. 57–61.
Gridnev S.A. Electrical properties of semiconductor ceramics based on barium titanate. *Vestnik Voronezhskogo gos. tekhn. univ.* 2012. Vol. 8. No. 11. P. 57–61 (In Russ.).
9. *Vijatovic Petrovic M.M., Grigalaitis R., Illic N., Bobic J.D., Dzunuzovic A., Banys J., Stojanovic B.D.* Interdependence between structure and electrical characteristics in Sm-doped barium titanate. *J. Alloys and Compd.* 2017. Vol. 724. P. 959–968. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.099.
10. *Анараки С.* Тонкопленочный конденсатор на основе титаната стронция, сформированного золь-гель методом. *Микроэлектроника.* 2015. Т. 44. No. 6. С. 476–480.
Anaraki S. Thin-film capacitor based on strontium titanate formed by sol-gel method. *Mikroelektronika.* 2015. Vol. 44. No. 6. P. 476–480 (In Russ.).
11. *Tkach A., Amaral J.S., Amaral V.S., Vilarinho P.M.* Dielectric spectroscopy and magnetometry investigation of Gd-doped strontium titanate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. No. 6. P. 2391–2397. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.011.
12. *Tkach A., Amaral J.S., Zlotnik S., Amaral V.S., Vilarinho P.M.* Enhancement of the dielectric permittivity and magnetic properties of Dy substituted strontium titanate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. No. 2. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.007.
13. Electrical properties of Un-doped and doped EuTiO_3 -based perovskites. URL: http://theses.whiterose.ac.uk/4064/1/University_of_Sheffield_-final_thesis-1.pdf (accessed: 24.06. 2017).
14. *Daqing Wei, Yu Zhou, Dechang Jia, Yaming Wang.* Formation of $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite coating on titanium alloy for biomedical applications. *J. Biomed. Mater. Res.* 2008. Vol. 84B. No. 2. P. 444–451. DOI: dx.doi.org/10.1002/jbm.b.30890.
15. *Manso M., Langlet M., Martinez-Duart J.M.* Testing sol-gel CaTiO_3 coatings for biocompatible applications. *Mater. Sci. Eng.* 2003. Vol. 23. No. 3. P. 447–450. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00319-3.
16. Лучше кремния. URL: <http://spkurdyumov.ru/uploads/2015/08/luchshe-kremniya.pdf> (дата обращения: 23.06. 2017).
Better silicon. URL: <http://spkurdyumov.ru/uploads/2015/08/luchshe-kremniya.pdf> (accessed: 23.06. 2017) (In Russ.).
17. *Sahoo Subhanarayan, Parashar S.K.S., Ali S.M.* CaTiO_3 nano ceramic for NTCR thermistor based sensor applica-

- tion. *J. Adv. Ceram.* 2014. Vol. 3. No. 2. P. 117–124. DOI: dx.doi.org/10.1007/s40145-014-0100-6.
18. Бекман И.Н., Балец В., Бунцева И.М. Эманионно-термический анализ перовскита. *Радиохимия*. 2004. Т. 46. No. 3. С. 272–279.
Bekman I.N., Balek B., Buntseva I.M. Emanation-thermal analysis of perovskite. *Radiokhimiya*. 2004. Vol. 46. No. 3. P. 272–279 (In Russ.).
 19. Paris E.C., Espinosa J.W.M., de Lazaro S., Lima R.C., Joya M.R., Pizani P.S., Leite E.R., Souza A.G., Varela J.A., Longo E. Er^{3+} as marker for order–disorder determination in the PbTiO_3 system. *Chem. Phys.* 2007. Vol. 335. P. 7–14. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.03.019.
 20. Zhu J., Thomas A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 92. No. 3–4. P. 225–233. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.08.008.
 21. Zhu J., Chen J. Perovskite-type oxides: Synthesis and application in catalysis. URL: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=23377 (accessed: 25.06. 2017).
 22. Yanhua Zong, Kazuma Kugimiya, Koji Fujita, Hirofumi Akamatsu, Kazuyuki Hirao, Katsuhisa Tanaka. Preparation and magnetic properties of amorphous EuTiO_3 thin films. *J. Non-Cryst. Sol.* 2010. Vol. 356. P. 2389–2392. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2010.05.014.
 23. Fengfeng Chi, Yanguang Qin, Shaoshuai Zhou, Xiantao Wei, Yonghu Chen, Changkui Duan, Min Yin. Eu^{3+} -site occupation in CaTiO_3 perovskite material at low temperature. *Current Appl. Phys.* 2017. Vol. 17. No. 1. P. 24–30. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.cap.2016.10.018.
 24. Mazzo T.M., Pinatti I.M., Macario L.R., Junior W.A., Moreira M.L., Viana Rosa I.L., Mastelaro V.R., Varela J.A., Longo E. Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations. *J. Alloys and Compd.* 2014. Vol. 585. P. 154–162. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.174.
 25. Moreira M.L., Paris E.C., do Nascimento G.S., Longo V.M., Sambrano J.R., Mastelaro V.R., Bernardi M.I.B., Andres J., Varela J.A., Longo E. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. No. 17. P. 5174–5185. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.019.
 26. Rath M.K., Pradhan G.K., Pandey B., Verma H.C., Roul B.K., Anand S. Synthesis, characterization and dielectric properties of europium-doped barium titanate nanopowders. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 2136–2139. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.033.
 27. Sitko D., Garbarz-Glos B., Piekarczyk W., Smiga W., Antonova M. The effects of the additive of Eu ions on elastic and electric properties of BaTiO_3 ceramics. *Integrated Ferroelectrics*. 2016. Vol. 173. P. 31–37. DOI: dx.doi.org/10.1080/10584587.2016.1183413.
 28. Geetha P., Sarita P., Krishna Rao D. Synthesis, structure, properties and applications of barium titanate nanoparticles. *Int. J. Adv. Technol. Eng. Sci.* 2016. Vol. 4. No. 1. P. 178–187.
 29. Shen Zhigang, Zhang Weiwei, Chen Jianfeng, Jimmy Yun Low Temperature one step synthesis of barium titanate: Particle formation mechanism and large-scale synthesis. *Chin. J. Chem. Eng.* 2006. Vol. 14. No. 5. P. 642–648. DOI: dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(06)60128-6.
 30. Liqiu Wang, Liang Liu, Dongfeng Xue, Hongmin Kang, Changhou Liu. Wet routes of high purity BaTiO_3 nanopowders. *J. Alloys and Compd.* 2007. Vol. 440. P. 78–83. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.023.
 31. Baorang Li, Xiaohui Wang, Longtu Li. Synthesis and sintering behavior of BaTiO_3 prepared by different chemical methods. *Mater. Chem. Phys.* 2002. Vol. 78. P. 292–298. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00351-6.
 32. Reddy V.R., Upadhyay S.K., Gupta A., Awasthi A.M., Husain Sh. Enhanced dielectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics prepared by microwave assisted radiant hybrid sintering. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. No. 6. P. 8333–8339. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.039.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОШИВКИ СЛИТКОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В ДВУХВАЛКОВОМ СТАНЕ ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ

© 2018 г. М.М. Скрипаленко, Б.А. Романцев, В.Е. Баженов, Б.Х. Чан, М.Н. Скрипаленко,
С.П. Галкин, М.Б. Савонькин, Ю.А. Гладков

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ООО «КванторФорм», г. Москва

Статья поступила в редакцию 17.11.17 г., доработана 11.01.18 г., подписана в печать 22.01.18 г.

Проведена прошивка алюминиевых слитков, полученных наполнительным литьем, в двухвалковом стане винтовой прокатки с направляющими линейками на оправках различной формы со сферической рабочей частью – сплошной, с углублением и поллой. Оправки имели одинаковый диаметр калибрующего участка. Прошивка осуществлялась при температуре слитков 400 °С. Исследовано влияние формы оправки на изменение наружного диаметра и толщины стенки по длине гильзы, а также плотности гильзы по длине. Для измерения плотности гильз они были разрезаны на 15 равных по толщине колец, плотность которых определялась с помощью гидростатического взвешивания. Экспериментальные исследования смоделированы с помощью вычислительных сред конечно-элементного анализа. Получение слитка наполнительным литьем моделировалось с помощью ProCAST, а прошивки – QForm. Путем компьютерного моделирования также оценивались изменения диаметра, толщины стенки и плотности гильз по длине. Проведено сравнение результатов экспериментальных исследований и компьютерного моделирования с целью оценки адекватности полученных моделей в QForm. Отличие данных по плотности не превышает 2 %, по размерам гильз – 20 %. Полученные результаты позволили установить влияние формы прошивной оправки на точность получаемых гильз и их плотность. С точки зрения точности размеров получаемых гильз наиболее предпочтительно использовать полную оправку или оправку с углублением. Каждая из рассмотренных схем прошивки позволяет уплотнить до истинной плотности весь объем гильзы, за исключением при- торцевых областей, где плотность ниже на 1 %.

Ключевые слова: наполнительное литье, ProCast, компьютерное моделирование, прошивка, винтовая прокатка, двухвал- ковый стан, QForm, плотность, толщина стенки, диаметр.

Скрипаленко М.М. – канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр., 4). E-mail: mms@isis.ru.

Романцев Б.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: boralr@yandex.ru.

Баженов В.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС». E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Чан Б.Х. – аспирант кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: tbh510@gmail.com.

Скрипаленко М.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: tfsmn@yandex.ru.

Галкин С.П. – докт. техн. наук., профессор кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Савонькин М.Б. – ст. преподаватель кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: smb018@yandex.ru.

Гладков Ю.А. – канд. техн. наук, руководитель отдела продаж и сопровождения ООО «КванторФорм» (115088, г. Москва 2-й Южнопортовый пр., 16, стр. 2). E-mail: gladyuri@qform3d.ru.

Для цитирования: Скрипаленко М.М., Романцев Б.А., Баженов В.Е., Чан Б.Х., Скрипаленко М.Н., Галкин С.П., Савонькин М.Б., Гладков Ю.А. Компьютерное моделирование процессов прошивки слитков из алюминиевого сплава в двухвалковом стане винтовой прокатки. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 42–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-42-50.

Skripalenko M.M., Romantsev B.A., Bazhenov V.E., Tran B.H., Skripalenko M.N., Galkin S.P., Savonkin M.B., Gladkov Yu.A.

FEM simulation of Mannesmann piercing of aluminum alloy ingots

Mannesmann piercing of ingots, which were made of aluminum alloy by casting, was done using plugs of different shape: entire plug, plug with cavity and hollow plug. Plugs had same diameter of calibrating segment. Piercing was carried out at 400 °C of billets. Influence of plugs' shape on variation of hollow shells' diameter, wall thickness and density along their length was estimated. Hollow shells

were cut into 15 equal rings to measure density using hydrostatic (Archimedean) weighing. Experimental operations were simulated using FEM computer software. Casting was simulated using ProCAST, piercing — using QForm. Variation of hollow shells' diameter, wall thickness and density along their length was estimated after simulation had been done. Experimental and simulation data were compared to check FEM simulation accuracy. Difference between experiment and simulation for density was not more than 2 %, for hollow shells' dimensions — 20 %. Conducted investigation allowed estimation of how plug's shape affects hollow shells' dimensions accuracy and density. It was established that hollow plug or plug with cavity, in terms of dimensions accuracy and density variation, are preferable for piercing. Each of plugs being used, provides manufacturing of hollow shells with maximum density for all volume except close to hollow shell's edges domains, where density is 1 % less than maximum value.

Keywords: ingot casting, ProCAST, computer simulation, piercing, screw rolling, Mannesmann rolling mill, QForm, density, wall thickness, diameter.

Skipalenko M.M. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of metal forming (MF), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: mms@misis.ru.

Romantsev B.A. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of MF, NUST «MISIS». E-mail: boralr@yandex.ru.

Bazhenov V.E. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of foundry technologies and material art working, NUST «MISIS». E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Tran B.H. — Postgraduate student, Department of MF, NUST «MISIS». E-mail: tbh510@gmail.com

Skipalenko M.N. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of MF, NUST «MISIS». E-mail: tfsmn@yandex.ru.

Galkin S.P. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of MF, NUST «MISIS». E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Savonkin M.B. — Senior teacher, Department of MF, NUST «MISIS». E-mail: smb018@yandex.ru.

Gladkov Yu.A. — Cand. Sci. (Tech.), Head of Sales and maintenance department, LLC «QuantorForm» (115088, Russia, Moscow, 2-nd Yuzhnoportoviy pr., 16, buil. 2). E-mail: gladyuri@qform3d.ru.

Citation: Skipalenko M.M., Romantsev B.A., Bazhenov V.E., Tran B.H., Skipalenko M.N., Galkin S.P., Savonkin M.B., Gladkov Yu.A. FEM simulation of Mannesmann piercing of aluminum alloy ingots. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 42–50 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-42-50.

Введение

Исследование пластического поведения литого металла при обработке давлением относится к числу задач, имеющих существенное практическое и теоретическое значение. Особенно это актуально для наиболее сложных процессов прокатки, таких как винтовая. Процесс прошивки в стане винтовой прокатки (так называемом стане Маннесманна) [1] вот уже более 130 лет составляет основу производства бесшовных труб, благодаря разрыхляющим условиям деформации осевой зоны заготовки (эффекту Маннесманна). При этом процесс обладает свойством траекторного управления. Изменением угла подъема траекторий геликоидального истечения удастся подавить этот эффект и создавать технологии и станы винтовой прокатки обратного назначения — для уплотнения сплошных сечений [2].

Процессы прошивки в двухвалковых станах достаточно успешно моделировались с помощью различных вычислительных сред конечно-элементного анализа. В работе [3] применялась программа QForm для оценки энергосиловых параметров и напряженно-деформированного состояния при прошивке в двухвалковом стане с направляющими линейками. Вычислительная среда DEFORM использовалась при исследовании процесса раз-

рушения при прошивке [4]. Этот же процесс авторы [5] моделировали с помощью программного продукта MSC.SuperForm для изучения особенностей напряженно-деформированного состояния, распределения температуры и оценки энергосиловых параметров. В работе [6] процесс прошивки в двухвалковом стане с направляющими дисками — так называемом стане Дишера — смоделирован с помощью Simufact.Forming 10.0 и проведена верификация полученных результатов сравнением с данными опытных прошивок. Вычислительная среда конечно-элементного анализа METFOR использовалась для комплексного исследования при моделировании процесса прошивки в двухвалковом стане с направляющими линейками [7]. Программа Abaqus/Explicit 6.9 применялась для расчета осевого усилия на оправку [8].

Прошивке могут подвергаться заготовки с литой структурой — слитки или непрерывно-литые заготовки [9]. В этом случае интерес представляет влияние режимов деформации и калибровки рабочего инструмента на изменение исходной пористости металла литой заготовки.

В последнее десятилетие появилась возможность моделировать процесс обработки давлением

с учетом свойств литой заготовки. Подобные решения представлены в нескольких исследованиях. Программные продукты компании «Transvalor» (Франция) применялись для компьютерного моделирования процессовковки слитка [10, 11]. Вычислительные среды DEFORM и ProCAST востребованы для компьютерного моделирования процесса прошивки слитка на прессе [12]. В работе [13] для моделирования процессаковки слитка использовались ProCAST и QForm, а в [14] эти же программные продукты позволили выявить недостатки конструкции оправки при прошивке слитков.

Задачами настоящей работы являлись компьютерное моделирование процессов получения слитков наполнительным литьем и их прошивки в двухвалковом стане с направляющими линейками на оправках различной формы и верификация полученных данных путем сравнения их с результатами опытных прошивок по следующим параметрам: толщина стенки и наружный диаметр гильз, а также их плотность.

Методика проведения исследований

В качестве шихты использовали лом сплава АД31 ГОСТ 4784-97. Плавку вели в графитошамотном тигле в печи сопротивления. Рафинирование расплава от неметаллических включений проводили флюсом ARSAL 2125 фирмы «Schafer Chemische Fabrik GmbH» (Германия) при $t = 760^\circ\text{C}$, а дегазацию — с помощью гексахлорэтана (C_2Cl_6) при той же температуре. После рафинирования расплав выдерживали 15 мин и заливали при $t = 740^\circ\text{C}$ в изложницу из сплава АК7 (ГОСТ 1583-93), подогретую до 150°C . В результате получены слитки диаметром 60 мм и высотой 210 мм. Изложницу окрашивали краской Cillolin Al285 также от «Schafer Chemische Fabrik GmbH».

Прошивку полученных наполнительным литьем слитков проводили на двухвалковом прошивном стане МИСиС-130Д [14] по бочковидной схеме (угол раскатки 0°) при угле подачи валков $\beta = 14^\circ$. В качестве направляющего инструмента использовались линейки. Расстояние между валками в пережиме составляло 52 мм, между линейками — 60,5 мм. Валки в пережиме были диаметром 410 мм, длина участка пережима составляла 10 мм, входной и заходной конусы имели одинаковую длину и угол 3° , частота вращения валков — 50 об/мин (рис. 1). Заготовки перед прокаткой нагревали до 400°C в камерной электропечи с силитовыми на-

гревателями. Оправка в процессе прошивки имела возможность вращаться вокруг своей оси при контакте с прошиваемой заготовкой.

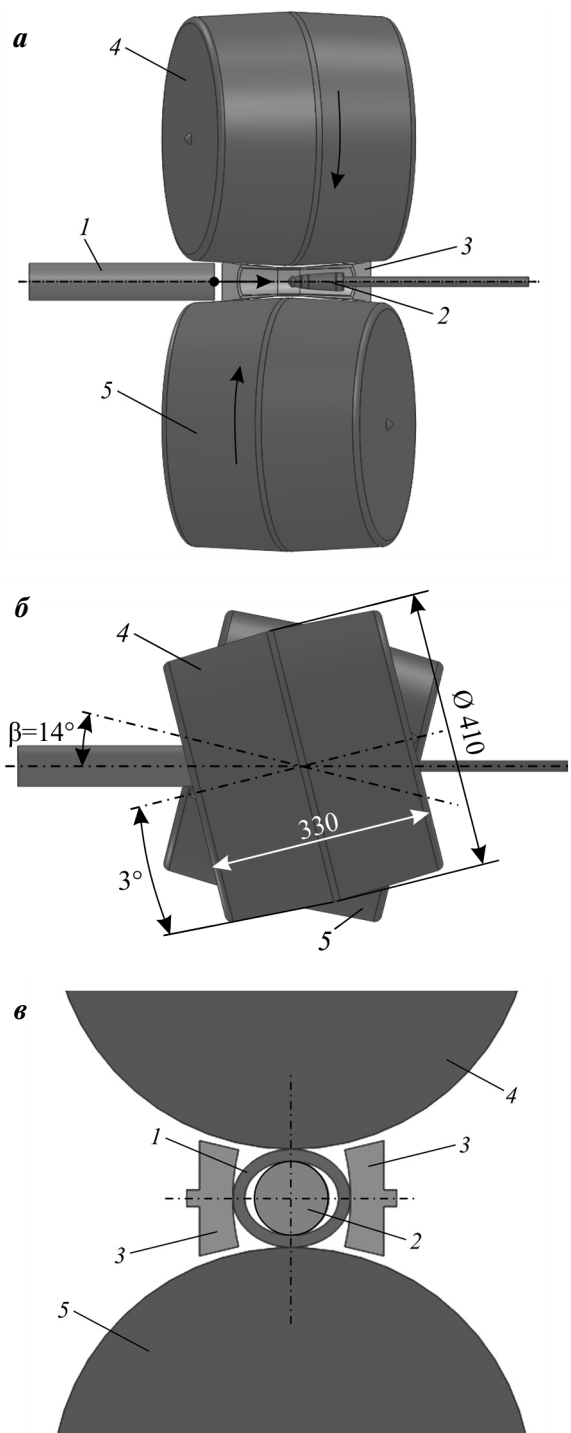


Рис. 1. Схема прошивки в двухвалковом стане МИСиС-130Д

а — вид сбоку (для удобства визуализации одна из линеек не показана), *б* — вид сверху, *в* — вид спереди
1 — заготовка, 2 — оправка, 3 — линейка, 4 — верхний валок, 5 — нижний валок

Для прошивки слитков использовали три вида оправок: сплошную, с углублением и полую (рис. 2). По сравнению с работой [14] применили иную конструкцию и калибровку полой оправки, так как в предыдущей конструкции, как показали результаты исследований, она не обеспечивала должного качества получаемых гильз. Полая оправка в рамках данной работы имела меньшую длину и другую форму рабочей части, а калибровка была максимально приближена к калибровке сплошной оправки (рис. 2). Диаметр каждой оправки на калибрующем участке составлял 30 мм. Конструкция оправки с углублением также была изменена по сравнению с работой [14] таким образом, чтобы соблюдались длина и конусность на каждом участке оправки аналогично калибровке сплошной оправки. При прошивке на сплошной оправке ее носик находился на расстоянии 30 мм перед пережимом, оправки с углублением — на 20,6 мм, полой оправки — на 15,5 мм.

По результатам опытных прошивок определяли толщину стенки и диаметр гильз. Измерения толщины стенки проводили вдоль образующей с шагом 10 мм с помощью кронциркуля Mitutoyo IP67 (погрешность не более 0,01 мм), аналогичным образом (также с шагом 10 мм) измеряли диаметр штангенциркулем (погрешность не более 0,05 мм). В каждом сечении выполнено по 3 замера толщины стенки и диаметра.

Для оценки плотности полученных при прошивке гильз использовали гидростатическое взвешивание с помощью весов Scout 2 производства

компании «ОНАУС» (США). Предварительно каждую гильзу разрезали на 15 равных по высоте колец и определяли плотность каждого из них по отдельности.

Для расчета плотности кольца гильзы по результатам гидростатического взвешивания использовали формулу

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{\text{в}}}{m_2 - m_3}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{в}}$ — плотность воды (принята равной 1 г/см³); m_1 — масса кольца при взвешивании на воздухе, г; m_2 — масса кольца, прикрепленного леской к кронштейну, г; m_3 — масса кольца, прикрепленного леской к кронштейну в воде, г.

Для оценки максимально возможной плотности материала слитков из их донной части отрезали цилиндр высотой 3 см и осадил его до высоты 1,5 см. Затем с помощью гидростатического взвешивания измеряли его плотность.

При моделировании процессов заполнения и затвердевания слитка использовали программу ProCAST. Теплофизические свойства сплава рассчитывали с помощью термодинамической базы CompuTherm LLC Database для алюминиевых сплавов, встроенной в программу ProCAST. Были рассчитаны зависимости теплопроводности, энтальпии, плотности, доли твердой фазы сплава АД31 от температуры, а также температуры ликвидуса и солидуса [14]. Адекватность полученных теплофизических свойств сплавов была показана в работах [15, 16]. Расчетная сетка состояла из ~130 000 элементов. Задавался постоянный коэффициент теплопередачи между слитком и формой, равный 1000 Вт/(м²·К). Такое низкое его значение обусловлено наличием слоя краски на поверхности изложницы. Время заполнения было определено при экспериментальных заливках и составляло 3 с. В ProCAST параметр PIPEFS был задан равным нулю, чтобы для всех узлов сетки можно было рассчитать пористость.

Данные о сетке конечных элементов и результаты моделирования в ProCAST (сведения о пористости слитка) сохраняли в виде файла в формате .ntl. Далее результаты моделирования, полученные в ProCAST, загружали в программу QForm V8.

Для создания сборки валкового узла стана МИСиС-130Д использовали программу SolidWorks. Созданную в ней модель сохраняли в формате .step и загружали в QForm (рис. 3).

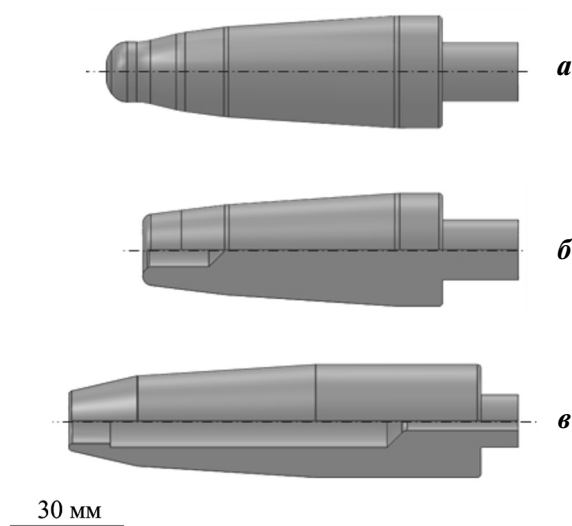


Рис. 2. Оправки для прошивки слитков: сплошная (а), с углублением (б) и полая (в)

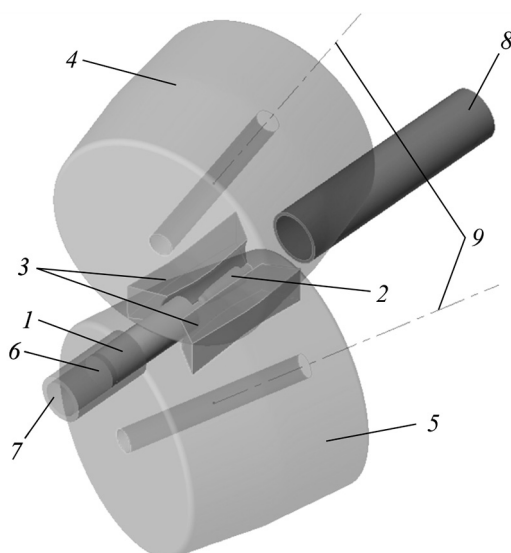


Рис. 3. Сборка для моделирования процесса прошивки в стане МИСиС-130Д, созданная в SolidWorks и загруженная в QForm

1 – заготовка, 2 – оправка, 3 – линейки, 4 – верхний валок, 5 – нижний валок, 6 – толкатель, 7 – входная проводка, 8 – выходная проводка, 9 – оси вращения валков

Прошивку в QForm моделировали согласно настройкам стана МИСиС-130Д и технологическим параметрам при опытных прошивках. Фактор трения, согласно рекомендациям ООО «Квантор-Форм» [17] применительно к винтовой прокатке, для пар «заготовка–валок» был равен 10 – именно такое его значение обеспечило надежный и стабильный захват заготовки валками при компьютерном моделировании прошивки, а для пар «заготовка–линейка» этот фактор задавали равным 0,5. При моделировании в QForm использовали закон трения Леванова [17]. Температура заготовки составляла 400 °С, а температура валков, оправки, линеек, проводок и толкателя – 20 °С. При этом их считали абсолютно жесткими телами.

Теплообмен между заготовкой и инструментами в QForm считали как «простой». При этом температура инструмента была постоянна, за исключением небольшого поверхностного слоя малой толщины. Тепловой поток подводился (или отводился) от заготовки к поверхностному слою инструмента в зависимости от знака разности температур между заготовкой и инструментом. Температура заготовки изменялась в соответствии с уравнением нестационарной теплопроводности с учетом теплообмена с окружающей средой по свободной поверхности. Более подробно об этом режиме можно узнать в [17].

По окончании моделирования в QForm модели полученных гильз сохраняли в формате .stl, загружали в SolidWorks и аналогично измерениям гильз после опытных прошивок определяли изменение диаметра гильзы вдоль образующей с шагом 10 мм и толщины стенки с тем же шагом. Так же по результатам моделирования в QForm каждую гильзу разрезали на 15 равных по высоте колец и для каждого из них рассчитывали среднее значение плотности.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений наружных диаметров гильз и толщин стенок по длине, по данным опытных прошивок и компьютерного моделирования, показаны на рис. 4 и 5. Согласно рис. 4 разница между максимальным и минимальным значениями наружного диаметра гильзы для сплошной и полый оправок при опытных прошивках составляет порядка 2,7 мм, для оправки с углублением – 2,1 мм. Разница между максимальным и минимальным значениями толщины стенки гильзы (см. рис. 5) при опытных прошивках для полый оправки составляет 1,4 мм, сплошной – 2,7 мм, с углублением – 3,1 мм. Анализируя данные обоих рисунков, можно заключить, что использование при прошивке полый оправки представляется наиболее предпочтительным по сравнению с двумя другими ее модификациями.

Проведено сравнение изменения диаметра и толщины стенки по длине гильз для опытных прошивок с изменением этих же показателей, полученных при компьютерном моделировании (рис. 4–6). Рассчитаны средние значения диаметра и толщины стенки гильзы, а также доверительные интервалы при опытных прошивках и компьютерном моделировании.

Для каждой из оправок отличие результатов компьютерного моделирования от экспериментальных данных по диаметру (см. рис. 4) не превышает 8 %, по толщине стенки (рис. 5) – 11 % для сплошной оправки, 18 % для оправки с углублением и 5 % для полый оправки. Также из рис. 4–6 видно, что диаметры гильз, полученных опытным путем, больше, чем при моделировании в QForm. При этом их длины по результатам моделирования оказались больше, чем после опытных прошивок. Подобные отличия по длине гильз также получены в работе [14]. Вскрытие (образование) осевой полости в заготовке из несжимаемого материала увеличивает ее диаметр и сокращает длину.

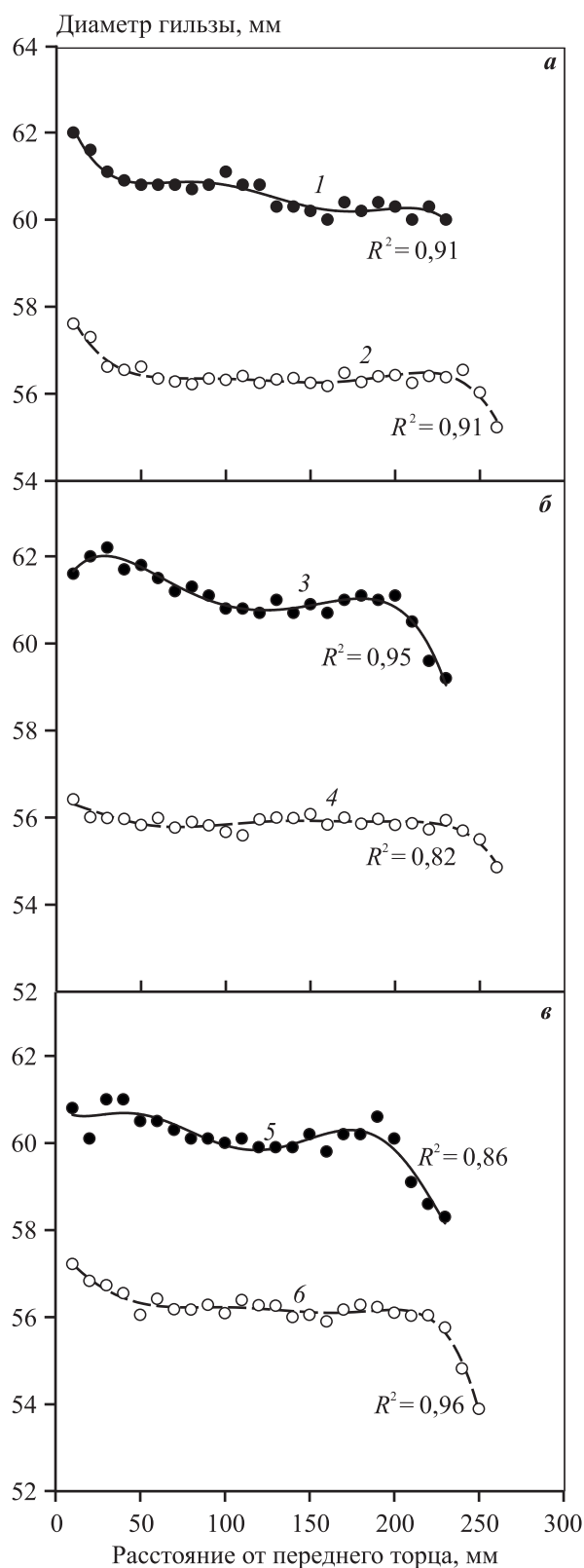


Рис. 4. Сравнительные диаграммы диаметров гильз при опытных прошивках (1, 3, 5) и компьютерном моделировании (2, 4, 6) при использовании сплошной (а), с углублением (б) и полой (в) оправок

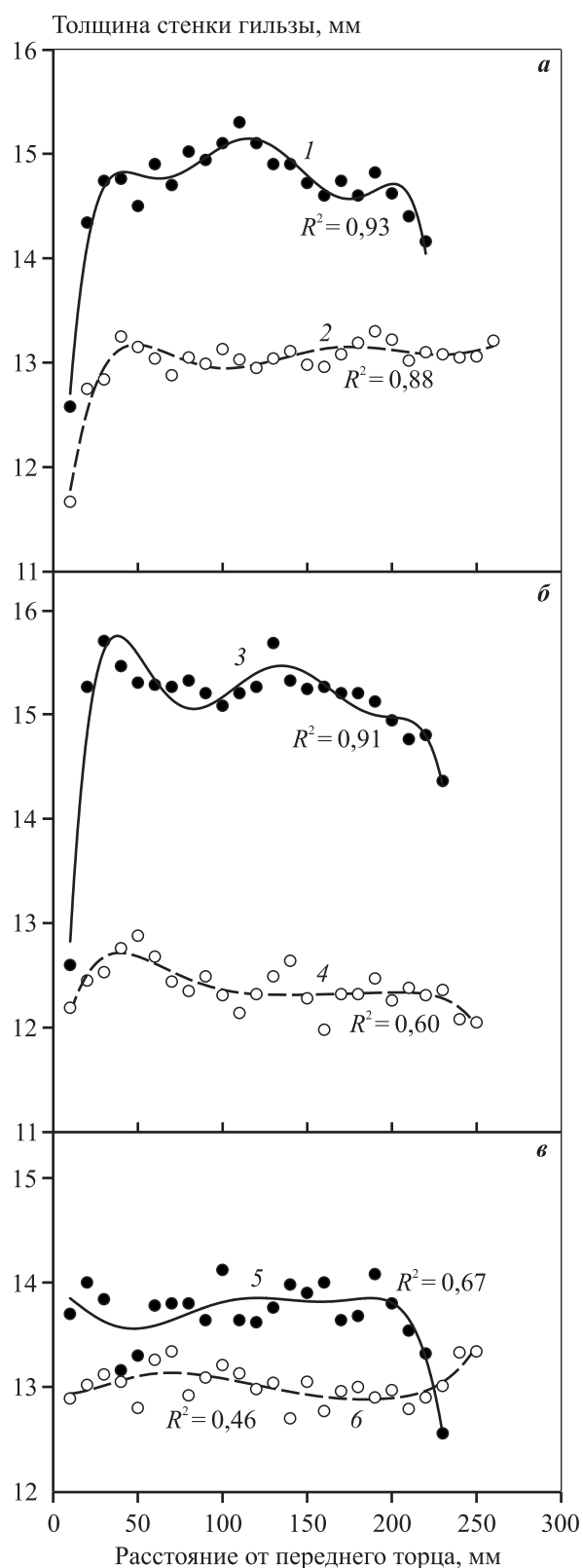


Рис. 5. Сравнительные диаграммы толщин стенок гильз при опытных прошивках (1, 3, 5) и компьютерном моделировании (2, 4, 6) при использовании сплошной (а), с углублением (б) и полой (в) оправок

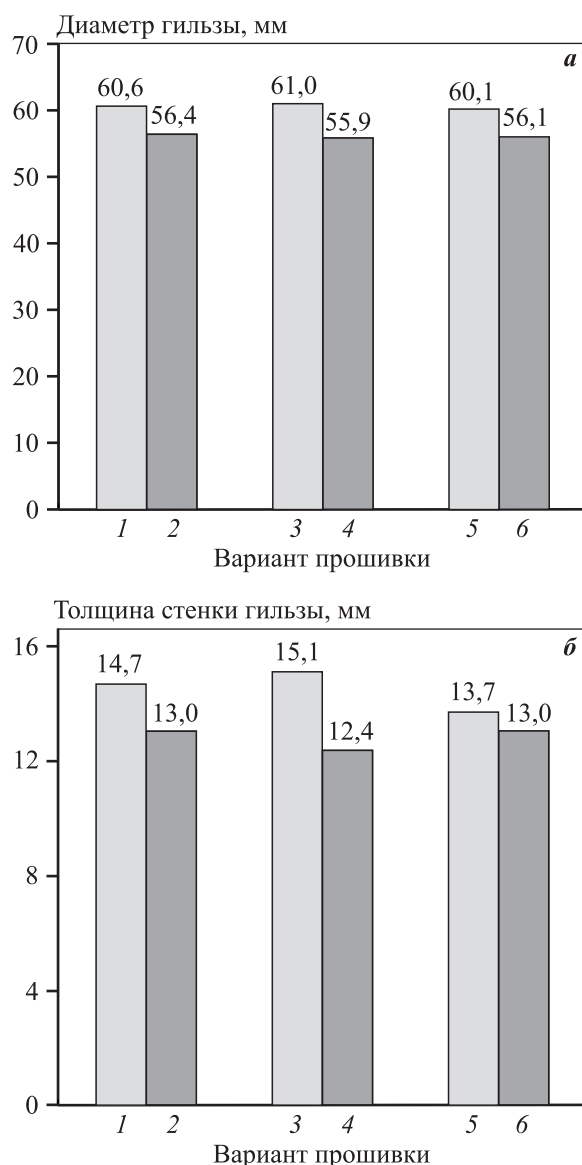


Рис. 6. Средние значения диаметра (*а*) и толщины стенки (*б*) гильз при опытных прошивках (1, 3, 5) и компьютерном моделировании (2, 4, 6) при использовании сплошной (1, 2), с углублением (3, 4) и полый (5, 6) оправок

Авторами [18] достаточно эффективно смоделировано образование осевой полости — так называемый эффект Маннесманна — с помощью усовершенствованной модели разрушения Лемэтра [19, 20], но проверена адекватность алгоритма только для одного режима прокатки и одного материала заготовки. В работах [4, 7] предложены способы моделирования осевого разрушения при винтовой прокатке опосредованно и без достаточной проверки на практике, а в [21] — вообще без таковой. В связи с этим приобретает актуальность

вопрос о разработке в дальнейшем способа моделирования эффекта Маннесманна при винтовой прокатке и прошивке, который не нужно было бы адаптировать при изменении технологических параметров прокатки или смены материала деформируемых заготовок.

По результатам опытных прошивок и компьютерного моделирования построили графики изменения плотности гильз по длине после прошивки на различных оправках (рис. 7), а также сравнили сред-

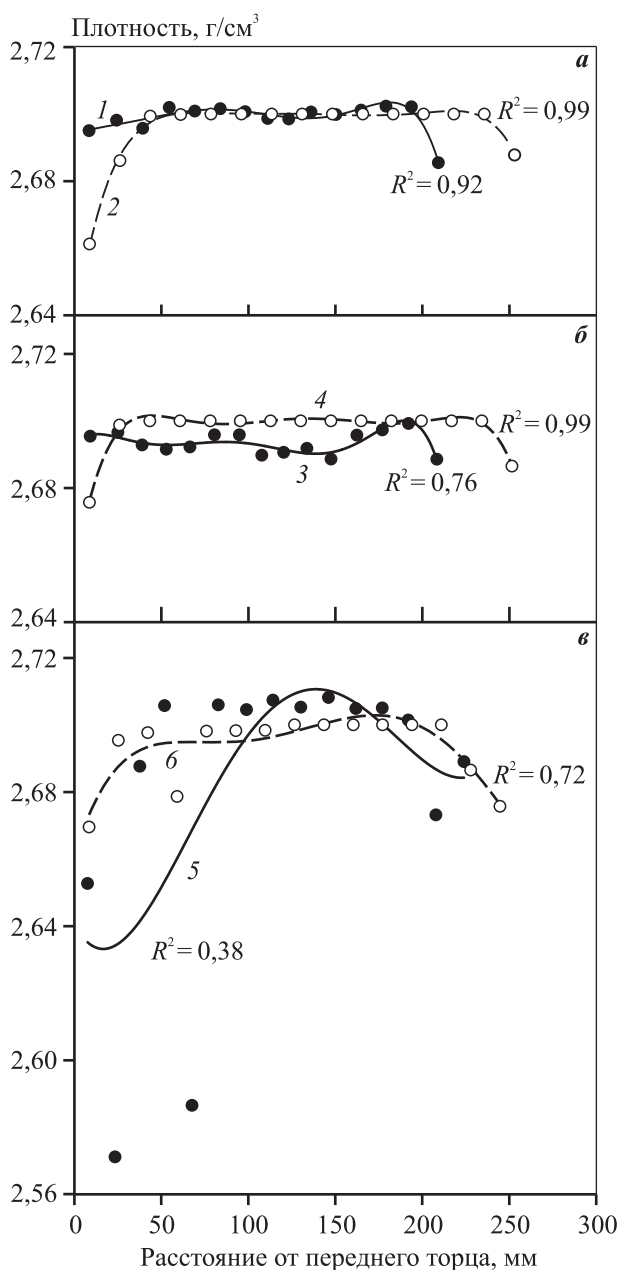


Рис. 7. Изменение плотности металла по длине гильз при компьютерном моделировании (2, 4, 6) и опытных прошивках (1, 3, 5) сплошной (*а*), с углублением (*б*) и полый (*в*) оправками

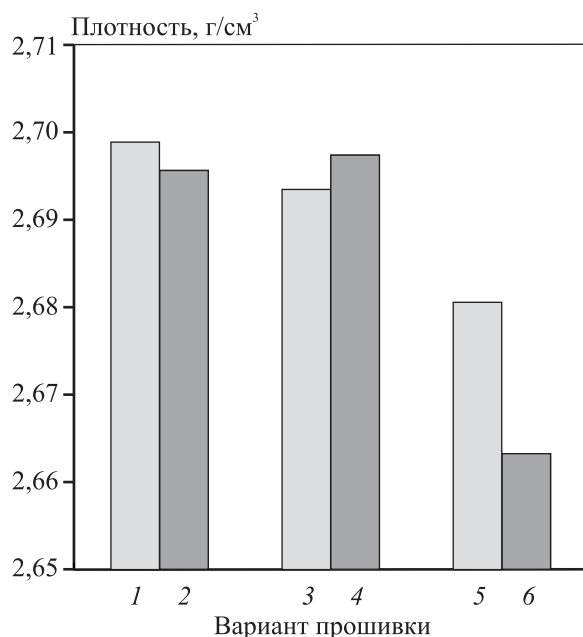


Рис. 8. Средние значения плотности металла гильз при опытных прошивках (1, 3, 5) и компьютерном моделировании (2, 4, 6) при использовании сплошной (1, 2), с углублением (3, 4) и полой (5, 6) оправок

ние значения плотности гильз при компьютерном моделировании и опытных прошивках (рис. 8). По оси абсцисс отложено расстояние от переднего торца гильзы до середины каждого кольца, а по оси ординат — значения плотности для соответствующего кольца. После осадки плотность сплава составляла 2,7 г/см³. Эту величину приняли как истинную плотность сплава при нормальных условиях.

Из рис. 7 видно, что при опытных прошивках, за исключением приторцевых областей гильз, плотность металла достигает значений 2,7–2,71 г/см³, т.е. при прошивке каждой из оправок металл гильзы имеет плотность, сравнимую с истинной плотностью сплава. Результаты компьютерного моделирования качественно отображают такую же тенденцию. Количественно отличия значений плотности гильз при компьютерном моделировании и опытных прошивках, согласно рис. 7 и 8, не превышают 2 %. Вероятной причиной неполного уплотнения приторцевых областей является то, что стадии деформации при винтовой прокатке и прошивке, на которых осуществляется их формоизменение, характеризуются как нестационарные [22]. А схема напряженно-деформированного состояния на подобных стадиях не позволяет деформационно прорабатывать металл так же, как это осуществляется для остального металла на стационарной, т.е. установившейся, стадии прошивки.

Выводы

Проведена прошивка алюминиевых слитков, полученных наполнительным литьем, в двухвалковом стане винтовой прокатки на трех оправках различной формы: сплошной, с углублением и полой. Проведенные эксперименты смоделированы с помощью вычислительных сред конечно-элементного анализа ProCAST и QForm. Исследования позволили установить следующее.

1. Разница между максимальным и минимальным значениями наружного диаметра гильзы для сплошной и полой оправок при опытных прошивках составляет порядка 2,7 мм, для оправки с углублением — 2,1 мм. Разница между максимальным и минимальным значениями толщины стенки гильзы при опытных прошивках для полой оправки составляет 1,4 мм, сплошной — 2,7 мм, с углублением — 3,1 мм. В условиях эксперимента полая оправка позволила получить гильзы с наименьшим колебанием толщины стенки, а оправка с углублением — наименьшее колебание диаметра.

2. При прошивке слитков на каждой из трех оправок, за исключением приторцевых областей, удалось деформационно проработать металл слитков таким образом, чтобы он полностью уплотнился. Вероятной причиной неполного уплотнения приторцевых областей может быть нестационарный характер их деформации при прошивке.

3. При компьютерном моделировании длина гильз получилась больше длины гильз, полученных экспериментально, а диаметр и толщина стенки — меньше. Учитывая имеющийся опыт в моделировании процессов винтовой прокатки и прошивки, предположено, что подобное отличие связано с тем, что при моделировании не учитывалось осевое разрушение заготовки — так называемый эффект Маннесманна. Разработка эффективного способа его моделирования позволит заметно повысить точность результатов компьютерного моделирования процессов винтовой прокатки и прошивки.

4. Плотность гильз при компьютерном моделировании и опытных прошивках отличается не более чем на 2 %.

5. Полученные отличия результатов компьютерного моделирования и опытных прошивок не превышают 18 % и позволяют сделать вывод об эффективности применения ProCAST и QForm для того, чтобы качественно и количественно прогнозировать влияние формы рабочего инструмента на точность размеров получаемых гильз.

Литература/References

1. Erman E. The effect of processing parameters on the propensity for central fracturing in piercing. *J. Appl. Metalwork*. 1987. Vol. 4. No. 4. P. 331–341.
2. Galkin S.P. Radial shear rolling as an optimal technology for lean production. *Steel Trans*. 2014. Vol. 44. No. 1. P. 61–64.
3. Король А.В., Выдрин А.В., Широков В.В. Компьютерное моделирование процесса прошивки в стане винтовой прокатки с бочковидными валками. *Вестн. ЮУГТУ. Сер. Металлургия*. 2015. Т. 15. No. 2. С. 68–74. Korol' A.V., Vydrin A.V., Shirokov V.V. Computer modeling of piercing in a screw mill with barrel-rolling rolls. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gos. univer. Ser. Metallurgiya*. 2015. Vol. 15. No. 2. P. 68–74 (In Russ.).
4. Joun M., Lee J., Cho J., Jeong S., Moon H. Quantitative study on Mannesmann effect in roll piercing of hollow shaft. *Proc. Eng*. 2014. Vol. 81. P. 197–202.
5. Lu L., Wang Z., Wang F., Zhu G., Zhang X. Simulation of tube forming process in Mannesmann mill. *J. Shanghai Jiaotong Univer. (Science)*. 2011. Vol. 16. No. 3. P. 281–285.
6. Pater Z., Kazanecki J. Complex numerical analysis of the tube forming process using Diescher mill. *Archives Metall. Mater*. 2013. Vol. 58. No. 3. P. 717–724.
7. Berazategui D. A., Cavaliere M. A., Montelatici L., Dvorkin E.N. On the modelling of complex 3D bulk metal forming processes via the pseudo-concentrations technique. Application to the simulation of the Mannesmann piercing process. *Int. J. Numer. Methods Eng*. 2006. Vol. 65. No. 7. P. 1113–1144.
8. Yoshida M., Barlat F., Moon Y.H., Lee M.G. 3D FEM simulation of rolling load working on piercer plug in mannesmann piercing process. *AIP Conf. Proc*. Vol. 1252. No. 1. P. 1333–1338.
9. Никулин А.Н. Винтовая прокатка. Напряжения и деформации. М.: Металлургиздат, 2015. Nikulin A.N. Screw rolling. Stress and strain. Moscow: Metallurgizdat, 2015 (In Russ.).
10. Jaouen O., Costes F., Lasne P. A new 3D simulation model for complete chaining casted and forged ingot. In: *Proc. 1-st Int. Conf. on Ingot Casting, Rolling and Forging*. Germany, Aachen: Stahleisen GmBh, 2012. P. 1–9.
11. De Micheli P., Settefrati A., Marie S., Barlier J., Lasne P. Towards the simulation of the whole manufacturing chain processes with FORGE®. In: *Proc. Int. Conf. on New Development in Forging Technology*. Germany, Stuttgart: Inventum GmbH, 2015. P. 1–25.
12. Skripalenko M.M., Bazhenov V.E., Romantsev B.A., Skripalenko M.N., Koltygin A.V., Sidorov A.A. Computer modeling of chain processes in the manufacture of metallurgical products. *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. No. 1-2. P. 86–90.
13. Abdullin A.D., Ershov A.A. End-to-end simulation of casting and metal-forming operations with ProCAST and QForm software. *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. No. 5-6. P. 339–345.
14. Skripalenko M.M., Bazhenov V.E., Romantsev B.A., Skripalenko M.N., Huy T.B., Gladkov Y.A. Mannesmann piercing of ingots by plugs of different shapes. *Mater. Sci. Technol*. 2016. Vol. 32. P. 1712–1720.
15. 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. вуз. 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.
16. Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В. Определение величины коэффициента теплопередачи между отливкой из сплава АК7ч (А356) и формой из холоднотвердеющей смеси. *Изв. вуз. Цвет. металлургия*. 2016. No. 5. С. 42–51. Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Tselovalnik Yu.V. Determination of the heat-transfer coefficient between the AK7ch (A356) alloy casting and no-bake mold. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2016. Vol. 57. No. 7. P. 686–694.
17. «КванторФорм». URL: <http://qform3d.ru> (дата обращения: 13. 11. 2017). QForm software home page. URL: <http://qform3d.ru> (accessed: 13. 11. 2017) (In Russ.).
18. Modelling of the Mannesmann effect in tube piercing — Padua@Research [Padova Digital Univesirty Archive]. URL: <http://paduaresearch.cab.unipd.it/1552/> (Accessed: 17.11.2017).
19. Lemaitre J., Desmorat R. Engineering damage mechanics. Berlin: Springer, 2005.
20. Lemaitre J. A continuous damage mechanics model for ductile fracture. *J. Eng. Mater. Technol*. Vol. 107. No. 1. 1985. P.83–89.
21. Chiluveru S. Computational modeling of crack initiation in crossroll piercing: PhD thesis. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 2007.
22. Karpov B.V., Skripalenko M.M., Galkin S.P., Skripalenko M.N., Samusev S.V., Huy T.B., Pavlov S.A. Studying the nonstationary stages of screw rolling of billets with profiled ends. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. No. 3-4. P. 257–264.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЛИТКОВ ИЗ СПЛАВА 6063 НА ИХ ПЛАСТИЧНОСТЬ, ПАРАМЕТРЫ ПРЕССОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПРЕССОВАННЫХ ПРОФИЛЕЙ

© 2018 г. Р.С. Сырямкин, Ю.А. Горбунов, С.Б. Сидельников, А.Ю. Отмахова

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

ООО «ЛПЗ «Сегал», г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 24.04.18 г., доработана 16.06.18 г., подписана в печать 22.06.18 г.

В результате анализа научно-технической литературы и практических данных было установлено, что изменение параметров литья слитков при применении различных конструкций кристаллизаторов позволяет варьировать степень измельчения зеренной структуры слитков в достаточно широком диапазоне, что должно отражаться на условиях экструзии профилей из алюминиевых сплавов и их физико-механических характеристиках. Поэтому целью настоящей работы являлась оценка влияния степени измельчения зеренной структуры слитков сплава 6063 на деформационные и скоростные параметры прессования и механические свойства получаемых профилей. Для исследований было использовано несколько партий слитков диаметром 178 мм из сплава 6063, отлитых в промышленных условиях, а также профили, полученные методом прямого прессования на горизонтальном гидравлическом прессе усилием 18 МН, подвергнутые закалке и старению. Оценка размера зерна в гомогенизированных слитках проводилась методом световой микроскопии на оптическом микроскопе Olimpus, а испытания механических свойств — на универсальной испытательной машине Inspect 20 кН-1. Установлено, что исходный размер зерна в структуре слитка оказывает значительное влияние как на пластичность заготовок при прессовании, так и на конечную структуру и механические свойства профильной продукции из алюминиевых сплавов. Анализируя полученные результаты, можно заключить, что повышение прочностных характеристик пресс-изделий из слитков с более измельченной структурой связано с тем, что в структуре металла после его деформации сохраняется мелкое зерно, а пластичность литого металла растет с увеличением степени измельчения зеренной структуры в слитке. В связи с этим повышаются эффективность закалки профильной продукции и скорость истечения металла при прессовании.

Ключевые слова: размер зерна, литье, экструзия, механические свойства, структура.

Сырямкин Р.С. — аспирант кафедры обработки металлов давлением (ОМД) Института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета (ИЦМиМ СФУ) (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: roman.syryamkin@gmail.com.

Горбунов Ю.А. — зам. ген. директора по перспективному развитию ООО «ЛПЗ «Сегал» (660111, г. Красноярск, пр-т Пограничников, 103). E-mail: j.a.gorbunov@gmail.com.

Сидельников С.Б. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ОМД ИЦМиМ СФУ. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Отмахова А.Ю. — магистрант кафедры ОМД ИЦМиМ СФУ. E-mail: A.Otmahova@sial-group.ru.

Для цитирования: Сырямкин Р.С., Горбунов Ю.А., Сидельников С.Б., Отмахова А.Ю. Исследование влияния степени измельчения зеренной структуры слитков из сплава 6063 на их пластичность, параметры прессования и свойства прессованных профилей. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 51–57.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-51-57.

Syryamkin R.S., Gorbunov Yu.A., Sidelnikov S.B., Otmahova A.Yu.

Study into the influence of the grain structure refinement degree of Alloy 6063 ingots on their plasticity, extrusion parameters and properties of extruded profiles

The analysis of scientific and technical literature and practical data made it possible to found that changes in casting parameters for ingots using different mold designs allows varying the degree of ingot grain structure refinement in a sufficiently wide range, which should be reflected in the conditions of aluminum alloy profile extrusion as well as physical and mechanical properties of these profiles. Therefore, the purpose of the research was to assess the influence of the degree of grain structure refinement for Alloy 6063 ingots on extrusion deformation and speed parameters and mechanical properties of profiles produced. The study used several batches of Alloy 6063 ingots 178 mm in diameter cast under industrial conditions, as well as profiles obtained by direct extrusion on a 18 MN horizontal

hydraulic press subjected to quenching and aging. The grain size in homogenized ingots was estimated by light microscopy using the Olympus optical microscope, and mechanical properties tests were carried out using the Inspect 20 kN-1 universal test machine. It was found that the initial grain size in the ingot structure exerts a significant influence both on ingot plasticity during extrusion, and on the final structure and mechanical properties of profile products made of aluminum alloys. Having analyzed the results obtained, we can conclude that the increase in strength characteristics of products extruded from ingots with a more refined structure is due to the fact that fine grains are retained in the structure of metal after its deformation, and cast metal plasticity increases with the degree of grain structure refinement in the ingot. This leads to the higher efficiency of profile product hardening and metal outflow rate during extrusion.

Keywords: grain size, casting, extrusion, mechanical properties, structure.

Syryamkin R.S. — Postgraduate student, Metal forming department, Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarsk worker ave., 95). E-mail: roman.syryamkin@gmail.com.

Gorbunov Yu.A. — Deputy director general for prospective development «LPZ «Segal» Ltd. (660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov ave., 103). E-mail: j.a.gorbunov@gmail.com.

Sidelnikov S.B. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the Metal forming department, SibFU. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Otmahova A.Yu. — Graduate student, Metal forming department, SibFU. E-mail: A.Otmahova@sial-group.ru.

Citation: Syryamkin R.S., Gorbunov Yu.A., Sidelnikov S.B., Otmahova A.Yu. Study into the influence of the grain structure refinement degree of Alloy 6063 ingots on their plasticity, extrusion parameters and properties of extruded profiles. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 51–57 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-51-57.

Введение

В течение последних десятилетий во многих компаниях мира активно разрабатываются и осваиваются в производстве новые эффективные способы получения литых заготовок из алюминиевых сплавов. В числе инновационных технических решений в литейных производствах многих заводов нашли применение короткие кристаллизаторы для литья цилиндрических слитков, конструкции которых предусматривают либо установку графитовых колец с разовой смазкой, либо создание регулируемой газомасляной подушки, отделяющей алюминиевый расплав от графитовой стенки кристаллизатора [1, 2]. В обоих случаях охлаждение расплава в радиальном направлении за счет контакта с поверхностью кристаллизатора сводится к минимуму. Отвод тепла из зоны кристаллизации в большей степени происходит в осевом направлении за счет прямого контакта затвердевающей поверхности слитка с потоком воды, выходящей из отверстий, расположенных в нижней части кристаллизатора. При этом скорость охлаждения при кристаллизации расплава значительно повышается. Наряду с улучшением качества поверхности и структуры слитка это позволяет перейти к более высокой скорости литья и, соответственно, увеличению производительности процесса.

Как за рубежом, так и на отечественных заводах конструкции коротких кристаллизаторов с графитовыми кольцами наибольшее распространение получили в производстве слитков из сплавов группы 6XXX. Изменение параметров их литья при

применении этих конструкций кристаллизаторов (наряду с управлением расходом модифицирующей лигатуры Al—Ti—B) расширило возможности измельчения зеренной структуры слитков в достаточно широком диапазоне, что безусловно должно отражаться на условиях экструзии профилей из алюминиевых сплавов и их физико-механических характеристиках.

В классическом понимании теории обработки металлов давлением уменьшение размера зерна в исходной заготовке способствует повышению технологичности сплава [3, 4] и получению полуфабрикатов высокого качества. Однако в известных публикациях [5–17] эти вопросы рассматриваются не всегда так однозначно.

Так, в работе [5] отмечается, что при горячем формоизменении растяжением алюминия с исходным размером зерна 50 мкм деформация осуществляется преимущественно внутризеренным скольжением без существенной миграции границ, при этом рост зерна не происходит. В то же время в статье [6] установлен факт увеличения толщины зернограницных прослоек в слитках сплава 6061 при уменьшении размера зерна с обычных 250 мкм до 50 мкм и ухудшения механических свойств в прессованных изделиях вследствие развития собирательной рекристаллизации.

В связи с этим очевидна актуальность уточнения пределов измельчения размеров зерна в слитках, исходя из химического состава сплава и параметров предполагаемой деформационной

обработки слитков при производстве из них конкретной номенклатуры полуфабрикатов.

Целью настоящей работы являлась сравнительная оценка влияния степени измельчения зеренной структуры слитков из сплава 6063 (наиболее распространенного сплава группы 6XXX) в интервале $d = 150 \div 70$ мкм (что эквивалентно диапазону от 4000 до 20 000 шт. зерен на 1 см^2 сечения слитка) на их пластические характеристики, деформационно-скоростные параметры прессования и механические свойства получаемых профилей. Выбор диапазона значений d обусловлен тем, что в научно-технической литературе приводятся, как правило, данные по деформации слитков с размером зерен от 200 мкм и более, а также слитков с очень сильно измельченной структурой ($d < 10 \div 20$ мкм).

Материалы и методы

Для исследований было использовано несколько партий слитков диаметром 178 мм из сплава 6063, изготовленных на отечественных предприятиях. Химический состав образцов, отобранных для проведения работы, представлен в табл. 1.

Отливка слитков из сплава 6063 выполнялась в промышленных условиях с применением коротких кристаллизаторов с встроенными графитовыми кольцами. Гомогенизационный отжиг образцов осуществлялся в проходных печах гомогенизации при температурах $570\text{—}580^\circ\text{C}$ в течение 2—5 ч. Оценка размера зерна в гомогенизированных слитках выполнялась методом световой электронной микроскопии на оптическом микроскопе Olimpus. Пластические характеристики слитков определялись растяжением образцов при комнатной температуре.

Слитки прессовались прямым методом на горизонтальном гидравлическом прессе усилием 18 МН с закалкой профилей на столе пресса воздушным потоком. Старение профилей осуществлялось при температуре 180°C в течение 5 ч. Далее

проводились испытания механических свойств на универсальной испытательной машине Inspec 20 кН-1.

Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований были сформированы две партии слитков с различной степенью измельчения зерна в диапазоне $d = 100 \div 120$ мкм (группа 1) и $70\text{—}90$ мкм (группа 2). Для отливки образцов первой группы использовались кристаллизаторы с твердой смазкой, наносимой на поверхность графитовых колец до начала литья. Слитки второй группы были получены литьем сплава 6063 в кристаллизаторы, обеспечивающие создание газомасляной подушки между расплавом и графитовым кольцом. Типичная микроструктура полученных партий слитков сплава 6063 представлена на рис. 1.

Полученные данные показывают, что зеренная структура образцов во всех случаях неоднородна по сечению. На периферии слитков обеих групп размер зерна колеблется в диапазоне $55\text{—}85$ мкм. На расстоянии $1/2$ радиуса от центра для образцов первой группы величина $d = 115 \div 155$ мкм, а второй — $80 \div 110$. Однако средние значения размера зерна по сечению составляют для первой партии $d \sim 100 \div 120$ мкм, для второй — $70 \div 90$ мкм.

При исследовании структуры гомогенизированных слитков сплава 6063 в качестве основных показателей, влияющих на их пластические характеристики при прессовании, приняты размер Fe-содержащей α -фазы, степень трансформации игольчатой фазы $\beta(\text{Al}_5\text{FeSi})$ в сфероидизированную $\alpha(\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si})$ и коэффициент сферичности Fe-содержащих фаз после гомогенизации (FC) [18]. Полученные параметры структуры слитков опытных партий представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, характеристики структуры слитков исследуемых групп несколько отличаются друг от друга. Так, диапа-

Таблица 1
Химический состав промышленных партий слитков из сплава 6063

Сплав 6063	Концентрация элементов, мас. %							
	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	Cu	Zn
Фактический	0,48—0,52	0,46—0,50	0,16—0,26	0,01—0,03	0,01—0,03	0,01—0,02	0,01—0,05	0,01—0,05
DIN EN 573-3	0,45—0,9	0,20—0,6	0,35	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

Таблица 2

Характеристики структуры гомогенизированных слитков из сплава 6063

Группа обр.	d , мкм	Размер фазы $\alpha(\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si})$, мкм	Степень трансформации $\beta \rightarrow \alpha$, %	FC
1	100–120	2,9–3,9	92,0–96,0	0,77–0,82
2	70–90	2,6–3,3	95,0–98,0	0,81–0,85

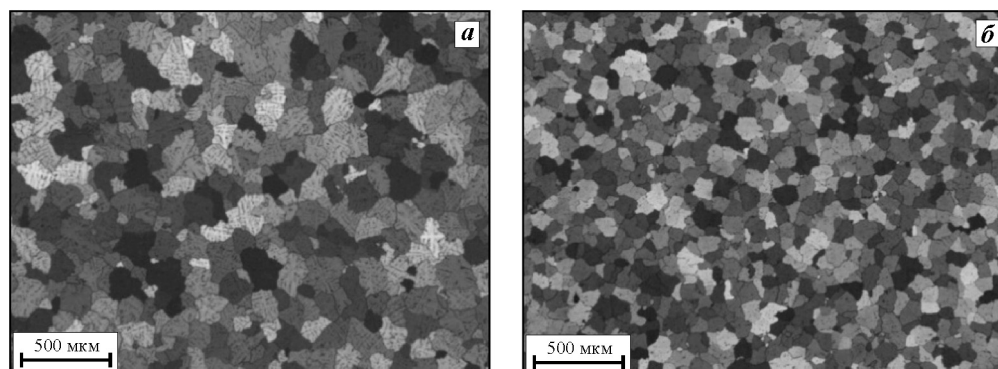


Рис. 1. Микроструктура литых слитков с различной степенью измельчения зерна
 а – группа 1 ($d = 100\div120$ мкм), б – группа 2 (70–90 мкм)

зон разброса размеров фазы $\alpha(\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si})$ в образцах второй группы несколько меньше, чем в слитках первой группы. Вероятно, это связано с большей скоростью охлаждения расплава при кристаллизации слитков второй группы в кристаллизаторах с газомасляной подушкой. В итоге размер пластинчатой фазы $\beta(\text{Al}_5\text{FeSi})$ в литой структуре образцов должен быть меньше по сравнению со структурой слитков первой группы. Как следствие, в структуре гомогенизированных слитков наблюдается меньший размер фазы $\alpha(\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si})$ и повышенное ее количество более округлой формы.

Очевидно, что суммарная протяженность поверхности границ зерен возрастает пропорционально уменьшению размера зерен. Поэтому при постоянном содержании примеси железа в сплаве объем измельченных Fe-содержащих фаз в слитках второй группы распределяется по большей поверхности, и их влияние на охрупчивание границ, соответственно, должно снизиться.

Для количественной оценки влияния параметров структуры (в рамках двух исследуемых групп слитков) на пластичность слитков проведено сопоставление данных по механическим свойствам, полученных в ходе испытаний на растяжение при комнатной температуре, с учетом приложенного к образцам усилия (F) в процессе их удлинения (h).

Полученные графики зависимости прочностных свойств металла слитков для разного уровня измельчения их зеренной структуры представлены на рис. 2. Видно, что слиток с более мелким зерном имеет лучшие пластические характеристики, о чем свидетельствует увеличение длины образца до момента его разрушения на ~22 %, что связано с более высокими коэффициентом трансформации фаз $\beta \rightarrow \alpha$ и степенью сфероидизации.

Повышенные значения усилия, необходимого для совершения деформации образцов, изготовленных из слитков второй группы, могут быть объяснены большей протяженностью границ зерен вследствие их измельчения, что в соответствии с

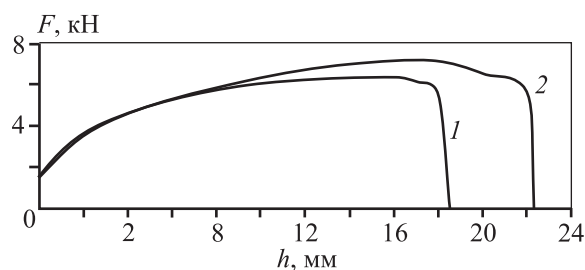


Рис. 2. Изменение прочностных свойств гомогенизированных слитков сплава 6063 с разной степенью измельчения структуры
 1 и 2 – первая и вторая группы слитков

законом Петча—Холла ведет к увеличению прочности материала.

Данные по пластичности образцов, изготовленных из слитков второй группы, полученные при испытаниях на разрыв, подтверждаются фактическими сведениями по предельно допустимым скоростям прессования ($V_{пр}$), зафиксированным при экструзии слитков на горизонтальном гидравлическом прессе усилием 18 МН (рис. 3). В качестве предельно допустимых скоростей прессования для слитков обеих групп приняты значения, зафиксированные при появлении на поверхности профилей таких дефектов, как надир.

Из данных рис. 3 наглядно видно, что более измельченная структура сплава 6063 (партия 2)

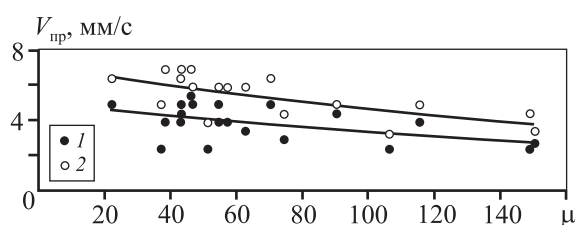


Рис. 3. Изменение предельно достигнутых скоростей прессования в зависимости от размера зерна в исходной заготовке и коэффициента вытяжки при прессовании

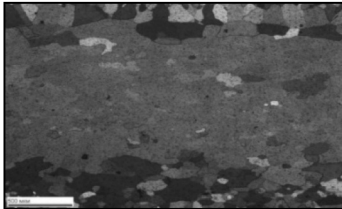
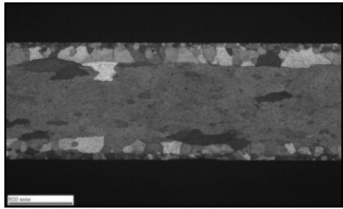
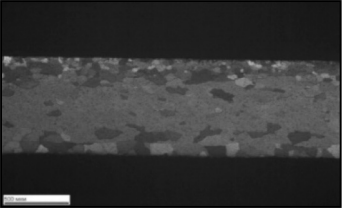
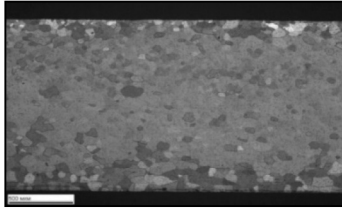
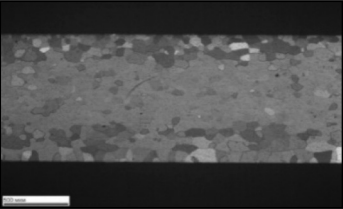
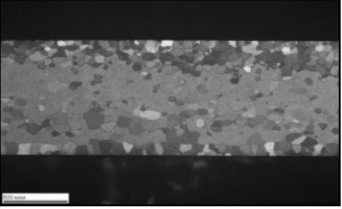
1 — группа 1 ($d = 100 \div 120$ мкм), 2 — группа 2 (70–90 мкм)

позволяет осуществлять его деформацию с более высокими (в среднем на 26 %) скоростями прессования, что подтверждает повышенную пластичность слитков этой группы по сравнению с первой, где образцы отличаются более крупными структурными составляющими. При этом значения скоростей истечения, достигнутые при прессовании профилей с коэффициентом вытяжки $\mu > 120$, не являются предельными для исследуемого структурного состояния материала. Это связано с тем, что конструктивное исполнение выходной линии пресса, использованного при проведении работы, не позволило осуществить экструзию со скоростями истечения выше 35 м/мин и достигнуть максимальной производительности головного оборудования.

Результаты металлографического анализа зеренной структуры профилей, полученных из слитков обеих групп, представлены в табл. 3. Полученные данные показывают сохранение наследственного влияния исходной структуры слитков во всех исследуемых диапазонах коэффициента вытяжки. В структуре металла второй группы после его деформирования сохраняется более мелкое зерно, чем в профилях, отпрессованных из слитков первой группы. При этом с увеличением коэффициента вытяжки при прессовании профилей в их структуре наблюдается рост доли поверхност-

Таблица 3

Размер зерна (доля ККО) в структуре профилей из сплава 6063 в поляризованном свете при увеличении $50\times$

Группа слитков	$\mu = 30 \div 60$	$\mu = 61 \div 100$	$\mu = 101 \div 130$
1	 86 мкм (25 %)	 86,5 мкм (28 %)	 99 мкм (30 %)
2	 69 мкм (12 %)	 77 мкм (24 %)	 85 мкм (27 %)

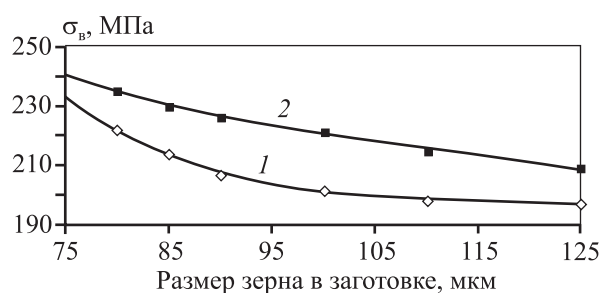


Рис. 4. Изменение временного сопротивления разрыву металла профилей в зависимости от размера зерна в слитке и коэффициента вытяжки

1 – $\mu = 90$, 2 – $\mu = 60$

ного крупнокристаллического ободка (ККО), что связано с развитием собирательной рекристаллизации [19, 20]. Интенсивность этого процесса на профильной продукции возрастает при переходе от малых значений коэффициента вытяжки к большим.

Однако общий размер зерна и доля ККО несколько ниже на профилях, полученных из слитков второй группы, что предположительно должно обеспечить более высокие механические свойства по сравнению с полуфабрикатами из слитков первой группы.

Для подтверждения этого были проведено изучение механических свойств профилей, полученных с разной степенью вытяжки из слитков с разным измельчением зеренной структуры. При этом с целью прослеживания закономерности объем выборки слитков по сравнению с исходным этапом работы был увеличен за счет результатов исследований дополнительных партий с промежуточными значениями размера зерна (рис. 4).

Полученные результаты механических испытаний на разрыв подтвердили предположение о том, что изначальная структура заготовок оказывает влияние не только на их поведение при деформации, но и на конечные свойства полуфабрикатов, получаемых из них. Установлено, что при значениях коэффициента вытяжки при прессовании, равных 60 и 90, предел прочности профилей из сплава 6063 повышается на 20–25 МПа с уменьшением размера зерна в слитках со 125 до 75 мкм.

Заключение

Полученные в работе результаты позволяют заключить, что изменение условий литья слитков из сплава 6063, размера зерна в структуре литых за-

готовок в диапазоне 120–70 мкм и сопутствующие изменения размеров и морфологии Fe-содержащих фаз оказывают свое влияние как на поведение этих заготовок при прессовании, так и на качество получаемых полуфабрикатов, а именно:

— пластичность литого металла с уменьшением размера зерна в слитках возрастает, способствуя достижению более высоких значений предельно допустимых скоростей истечения при прессовании профилей;

— наследственное влияние измельченной структуры слитков сохраняется в конечной продукции, обеспечивая повышение прочностных свойства профилей с уменьшением размера зерна в заготовке в исследованном диапазоне на 20–25 МПа.

Таким образом, использование в промышленном производстве деформированных полуфабрикатов слитков из сплава 6063 с различной степенью измельчения зерна может не только существенно влиять на производительность головного оборудования, но и оказывать достаточно заметное влияние на состояние структуры, механические и, возможно, эксплуатационные свойства конечных изделий. В связи с этим представляется целесообразным проведение более детальных исследований по уточнению реологических характеристик заготовок из сплавов группы 6XXX, получаемых с применением современных систем литья, параметров их термомеханической обработки и конечных свойств получаемых полуфабрикатов.

Литература/References

1. Макаров Г.С. Слитки из алюминиевых сплавов с магнием и кремнием для прессования. Основы производства. М.: Интермет Инжиниринг, 2011.
Makarov G.S. Ingots from aluminum alloys with magnesium and silicon for pressing. Basics of production. Moscow: Intermet Engineering, 2011 (In Russ.).
2. Саха П.К. Технология прессования алюминия. Пер. с англ. М.: НП «АПРАЛ», 2015.
Saha P.K. Aluminum extrusion technology. Moscow: APRAL, 2015 (In Russ.).
3. Грищенко Н.А., Сидельников С.Б., Губанов И.Ю., Лопатина Е.С., Галиев Р.И. Механические свойства алюминиевых сплавов. Красноярск: СФУ, 2012.
Grishchenko N.A., Sidelnikov S.B., Gubanov I.Yu., Lopatina E.S., Galiev R.I. Mechanical properties of aluminum alloys. Krasnoyarsk: SibFU, 2012 (In Russ.).
4. Yu Z.H., Zhang D.T., Zhang W., Qiu C. Deformation behavior and microstructure evolution of 6063 alloy during

- hot compression. *Mater. Sci. Forum.* 2018. Vol. 913. P. 63—68.
5. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Metallurgiya, 1987.
Kaibyshev O.A., Valiev R.Z. Boundaries of grains and the properties of metals. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
 6. Овсянников Б.В. Осторожно — модифицирование зерна. *Технол. легких сплавов.* 2015. No. 2. С. 40—45.
Ovsyannikov B.V. Careful — grain modification. *Tekhnologiya legkikh splovov.* 2015. No. 2. P. 40—45 (In Russ.).
 7. Donik C. Influence of artificial aging on the electrochemical properties of the aluminium AA 6063 alloy. *Mater. Tehnol.* 2018. Vol. 52(1). P. 71—75.
 8. Khlif M., Aydi L., Nouri H., Bradai C. High strain-rate tensile behaviour of aluminium A6063. In: *Proc. 7-th Conf. on Design and Modeling of Mechanical Systems (CMSM'2017)* (March 27—29, Hammamet, Tunisia). *Lecture Notes Mech. Eng.*, 2018. P. 865—870.
 9. Kubásek J., Vojtěch D., Dvorský D. Structure and mechanical properties of aluminium alloy sampled from a firefighter ladder. *Manufact. Technol.* 2017. Vol. 17(6). P. 876—881.
 10. Abioye O.P., Abioye A.A., Atanda P.O., Osinkolu G.A., Folayan A.J. Numerical simulation of outer die angle of equal channel angular extrusion process. *Int. J. Mech. Eng. Technol.* 2017. Vol. 8(12). P. 264—273.
 11. Wang Y., Zhao S., Zhao X. Microstructure of semi-solid 6063 alloy fabricated by radial forging combined with unidirectional compression recrystallization and partial melting process. *MATEC Web of Conferences.* 2017. No. 136. 01003.
 12. Wang Y.Q., Yuan H.X., Chang T., Du X.X., Yu M. Compressive buckling strength of extruded aluminium alloy I-section columns with fixed-pinned end conditions. *Thin-Walled Structures.* 2017. Vol. 119. P. 396—403.
 13. Wang Y., Zhao S., Zhang C. Microstructural evolution of semisolid 6063 aluminum alloy prepared by recrystallization and partial melting process. *J. Mater. Eng. Performa.* 2017. Vol. 26(9). P. 4354—4363.
 14. Li S.-K., Li L.-X., Liu Z.-W., Wang G. Effect of extrusion speed on weld strength of 6063 square tube. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao. Chin. J. Nonferr. Met.* 2017. Vol. 27(9). P. 1775—1784.
 15. Liu Z.-W., Li L.-X., Yi J., Li S.-K., Wang Z.-H., Wang G. Influence of heat treatment conditions on bending characteristics of 6063 aluminum alloy sheets. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* (Eng. Ed.). 2017. Vol. 27(7). P. 1498—1506.
 16. Imam M., Racherla V., Biswas K., Fujii H., Chintapenta V., Sun Y., Morisada Y. Microstructure-property relation and evolution in friction stir welding of naturally aged 6063 aluminium alloy. *Int. J. Adv. Manufact. Technol.* 2017. Vol. 91(5-8). P. 1753—1769.
 17. Muhammad W., Brahme A.P., Kang J., Mishra R.K., Inal K. Experimental and numerical investigation of texture evolution and the effects of intragranular backstresses in aluminium alloys subjected to large strain cyclic deformation. *Int. J. Plastic.* 2017. Vol. 93. P. 137—163.
 18. Al-Maraleh G. Effect of heat treatment parameters on distribution and volume fraction of Mg₂Si in the structural Al 6063 alloy. *Amer. J. Appl. Sci.* 2006. Vol. 3 (5). P. 1819—1823.
 19. Брянецев П.Ю. Исследование и оптимизация режимов термической обработки слитков сплавов системы Al—Mg—Si: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2007.
Bryantsev P.Y. Research and optimization of modes of thermal processing of ingots of alloys of system Al—Mg—Si: Abstr. diss. of PhD. Moscow: MISIS, 2007 (In Russ.).
 20. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Metallurgiya, 1978.
Gorelik S.S. Recrystallization of metals and alloys. 2-nd ed. Moscow: Metallurgiya, 1978 (In Russ.).
 21. Bandini C., Reggiani B., Donati L., Tomesani L. Development and validation of a dynamic and static recrystallization model for microstructural prediction of AA6060 aluminum alloy with qform. In: *Proc. Conf. Eleventh International Aluminum Extrusion Technology Seminar.* Madison: Omnipress, 2016. Vol. 1. P. 789—800.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕЦИКЛИНГА АЛЮМИНИЕВЫХ ШЛАКОВ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

© 2018 г. **К.В. Никитин, А.В. Соколов, В.И. Никитин, В.Н. Дьячков**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 06.06.18 г., доработана 04.07.18 г., подписана в печать 29.07.18 г.

На основании исследований фракционного, химического и фазового составов Al-содержащих шлаков различного происхождения установлено, что они являются многокомпонентными системами, состоящими из металлической и неметаллической частей. В составе неметаллической части имеются водорастворимые и водонерастворимые соединения. Предложена практическая схема рециклирования Al-содержащих шлаков для выделения водонерастворимого компонента с целью его дальнейшего использования в качестве вторичного огнеупорного обсыпного материала (ВтОМ). Установлено положительное влияние ВтОМ на качество огнеупорных керамических форм при литье по выплавляемым моделям и чистоту поверхности алюминиевых опытных отливок. Его применение способствует повышению прочности огнеупорных керамических форм в 9 раз по сравнению с формой из кварцевого песка, а также увеличению газопроницаемости на 15 и 33 % по сравнению с формами из электрокорунда и кварцевого песка соответственно. Исследованы процессы формирования огнеупорной керамической формы, получаемой на основе ВтОМ. С позиции коллоидной химии теоретически обоснован механизм взаимодействия частиц обсыпного материала с суспензией. При формировании слоев керамической формы с использованием ВтОМ образуются отрицательно заряженные мицеллы гидроксида алюминия. Взаимодействие разноименно заряженных мицелл $Al(OH)_3$ и SiO_2 способствует плотному прилеганию частиц вторичного огнеупорного обсыпного материала друг к другу. Теоретическое обоснование процессов формирования слоев керамической формы с применением ВтОМ позволяет объяснить снижение показателей шероховатости в 3,7 раза на поверхности отливок из сплава АК9ч при литье по выплавляемым моделям по сравнению со стандартными технологическими процессами.

Ключевые слова: рециклинг, алюминиевые шлаки, литье по выплавляемым моделям, вторичный огнеупорный обсыпный материал, огнеупорная керамическая форма.

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.

Соколов А.В. — канд. техн. наук, ассистент кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: sokolow86@mail.ru.

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

Дьячков В.Н. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: dyachkov@list.ru

Для цитирования: Никитин К.В., Соколов А.В., Никитин В.И., Дьячков В.Н. Применение продуктов рециклинга алюминиевых шлаков в технологиях литья по выплавляемым моделям. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 58–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-58-71.

Nikitin K.V., Sokolov A.V., Nikitin V.I., D'yachkov V.N.

The use of aluminum slag recycling products in investment casting technologies

The studies of fractional, chemical and phase compositions of aluminum-containing slags of different origin found that slags are multi-component systems consisting of metal and non-metal parts. The non-metal part contains water-soluble and water-insoluble components. A practical scheme for recycling aluminum-containing slags was proposed in order to isolate the water-insoluble component to be further used as a secondary refractory dusting material. It was found that the secondary refractory dusting material has a positive effect on the quality of refractory ceramic molds in investment casting and the surface finish of experimental aluminum castings. This material improves the strength of refractory ceramic molds by 9 times in comparison with silica sand molds and increases gas permeability by 15 % to 33 % in comparison with fused alumina and silica sand molds, respectively. The study covers the processes used to produce refractory ceramic molds based on the secondary refractory dusting material. The mechanism of interaction between dusting material particles and suspension is theoretically justified in terms of colloid chemistry. Negatively charged aluminum hydroxide micelles appear when ceramic mold layers are formed using the secondary refractory dusting material. Interaction between

differently charged $\text{Al}(\text{OH})_3$ and SiO_2 micelles makes secondary refractory dusting material particles come in close contact with each other. The theoretically justified processes of ceramic mold layer formation with the secondary refractory dusting material make it possible to explain the reduction in the surface roughness of castings made of AK9ch aluminum casting alloy using investment casting by 3.7 times compared with standard production processes.

Keywords: recycling, aluminum slags, investment casting, secondary refractory dusting material, refractory ceramic mold.

Nikitin K.V. — Dr. Sci. (Eng.), Associate prof., Dean of the Faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244).
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Sokolov A.V. — Cand. Sci. (Tech.), Assistant of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: sokolow86@mail.ru.

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

D'yachkov V.N. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof. of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: dyachkow@list.ru.

Citation: Nikitin K.V., Sokolov A.V., Nikitin V.I., D'yachkov V.N. The use of aluminum slag recycling products in investment casting technologies. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 58–71 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-58-71.

Введение

Рециклирование алюминиевых отходов является одной из важнейших задач на современном этапе. В первую очередь это связано с большой экономией энергоресурсов. Так, на производство первичного алюминия затрачивается около 190 МДж/кг электроэнергии, а вторичного — не более 20 МДж/кг [1].

По оценкам экспертов, в процессах вторичной металлургии только в мировой алюминиевой промышленности ежегодно образуется около 5 млн т отходов [2]. По мнению экспертов, ежегодно в Российской Федерации образуется около 100 тыс. т Al-содержащих солевых шлаков [3] при производстве первичного алюминия и сплавов на его основе, а также на предприятиях вторичной металлургии при переработке ломов и отходов. По данным исследователей количество шлака может составлять до 500 кг на 1 т Al-сплава в зависимости от рециклируемых продуктов [2, 4]. Солевые шлаки в основном образуются при рециклировании алюминиевых ломов и отходов в наклонных печах роторного типа под слоем расплавленных солевых флюсов [5–7].

В зависимости от своего происхождения шлаки могут иметь различный химический состав, в который входят алюминий, его оксиды, а также другие элементы и солевые соединения. Они представляют собой большую опасность для окружающей среды, так как при контакте с водой в атмосферу выделяются экологически вредные вещества [8, 9]. Значительная часть алюминиевых шлаков подвергается захоронению на специализированных поли-

гонах, где могут происходить их перемешивание, а также контакт с окружающей средой. Анализ состава таких шлаков показывает, что в них может содержаться до 20 % Al. Кроме металлического алюминия в состав шлаков входят его оксиды, карбиды, шпинель и другие соединения различных металлов [9–11], образующие так называемую водонерастворимую составляющую. Указанные компоненты шлаков представляют интерес после рециклирования для повторного использования в различных отраслях промышленности.

Продукты рециклирования шлаков находят применение в производстве стекол на основе алюмината кальция [12] и различных строительных материалов в гражданском и дорожном строительстве [13–17], а также для получения теплоизоляционных пористых материалов [18]. Гидроксид алюминия, выделяемый из солевых шлаков, можно использовать для увеличения молярного отношения алюминия к хлору в растворе оксихлорида алюминия, который далее применяется в качестве коагулянта для очистки воды, а выделяемый неметаллический продукт с содержанием более 80 % глинозема может быть востребован в производстве огнеупорных материалов [19]. Гидрокарбонат аммония, получаемый в процессе выщелачивания алюминиевых солевых шлаков, представляет интерес для производства удобрений [20].

В работе [21] представлены исследования о пригодности гранулированного доменного шлака в качестве формовочного материала для полной или частичной замены существующего кварцево-

го песка в литейном производстве. Показано, что данный вторичный материал оказывает положительное влияние на технологические свойства литейной формы и, как следствие, на качество алюминиевых и чугунных отливок. Известны результаты исследований, показывающие, что комплексная переработка алюминиевых солевых шлаков позволяет использовать продукты рециклинга в качестве добавок в противопопригарные краски, составы огнеупорных бетонов для футеровки плавильных печей и т.д. [22]. Продукты рециклинга алюминиевых солевых шлаков также могут служить добавками в стержневые смеси [23].

Однако исследований, направленных на использование продуктов рециклинга алюминиевых шлаков в литейном производстве, крайне мало. В связи с этим целью данной работы являлось изучение возможностей применения продуктов рециклинга алюминиевых шлаков для изготовления огнеупорных керамических форм для литья по выплавляемым моделям.

Материалы и методика экспериментов

Эксперименты проводили в Центре литейных технологий СамГТУ. Объектами исследования были:

— солевые алюминиевые шлаки, которые образуются во вращающихся наклонных печах типа

ALTEK на поверхности расплава при переработке отходов на основе алюминия;

— солевые шлаки из печи типа REMETALL;

— шлаки, которые накапливаются в системах газоочистных установок (ГОУ).

С целью удаления водорастворимой составляющей из алюминиевых шлаков была разработана специальная лабораторная установка, обеспечивающая барботаж воды (рис. 1). Применение барботажа позволяет интенсифицировать растворение солевых соединений, находящихся в шлаке, что будет способствовать более полному удалению водорастворимых компонентов. В корпусе установки размещается корзина с укрепленным на дне сменным фильтром из мешковины. На фильтр засыпается порция шлака, и емкость заполняется горячей водой (60—80 °С). Далее включается подача воздуха так, чтобы не было выплескивания воды за пределы установки. Через определенные промежутки времени в корзину подается новая порция шлака. По мере растворения солевой составляющей часть полученного раствора сливается в емкость, и процесс повторяется.

Для изготовления огнеупорных керамических форм (ОКФ) использовали различные огнеупорные материалы и готовые связующие (табл. 1).

Фазовые составляющие шлаков определяли методом локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с помощью растрового элек-

Таблица 1
Основные материалы для изготовления керамических оболочек

Материал	ГОСТ, ТУ	Характеристики материала	
		Фракция, мм	Плотность, г/см ³
Плавленный кварц «Экосил-Мелур»	ТУ 5931-002-71435339-2004	< 0,063; 0,125–0,315; 0,315–0,43	—
Электрокорунд белый	ГОСТ 3647-80, ГОСТ 28818-90	20 (F70), 25 (F60), 32 (F54), 40 (F46), М 63 (F230)	—
Песок кварцевый 5К3О302	ГОСТ 2138-91	0,125–0,315, 0,315–0,43	—
Кварц молотый пылевидный марки А (маршалит)	ГОСТ 9077-82	—	—
Связующее Армосил А	ТУ 2145-005-95412478-2006	—	1,128–1,130
Связующее Армосил К	ТУ 2145-008-61801487-2010	—	1,168–1,182
Связующее Сиалит-20С	ТУ 2145-003-438/1938-97	—	1,133–1,138

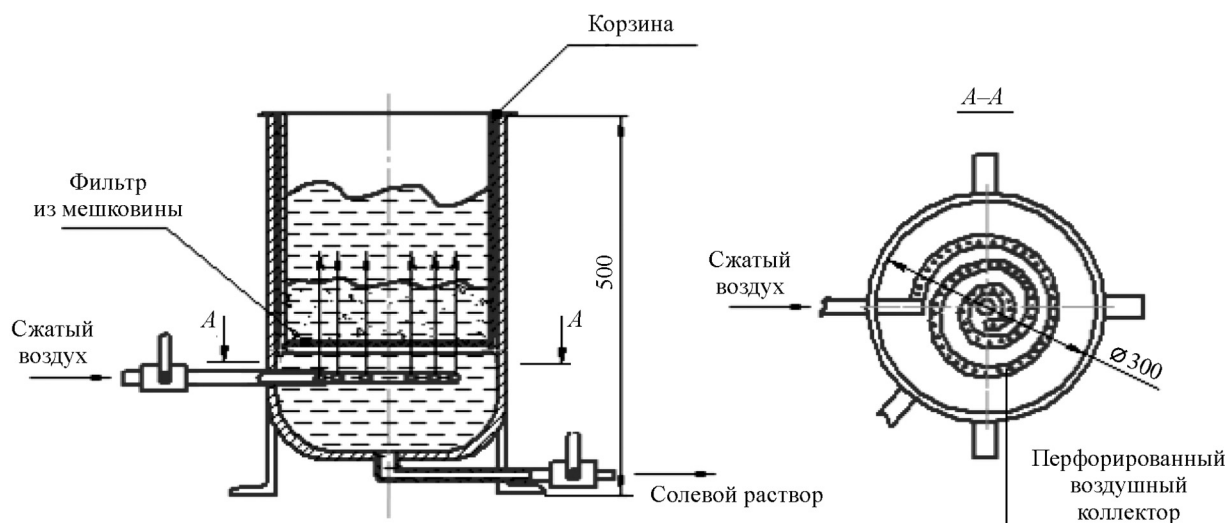


Рис. 1. Лабораторная установка для удаления водорастворимой составляющей из алюминиевых шлаков

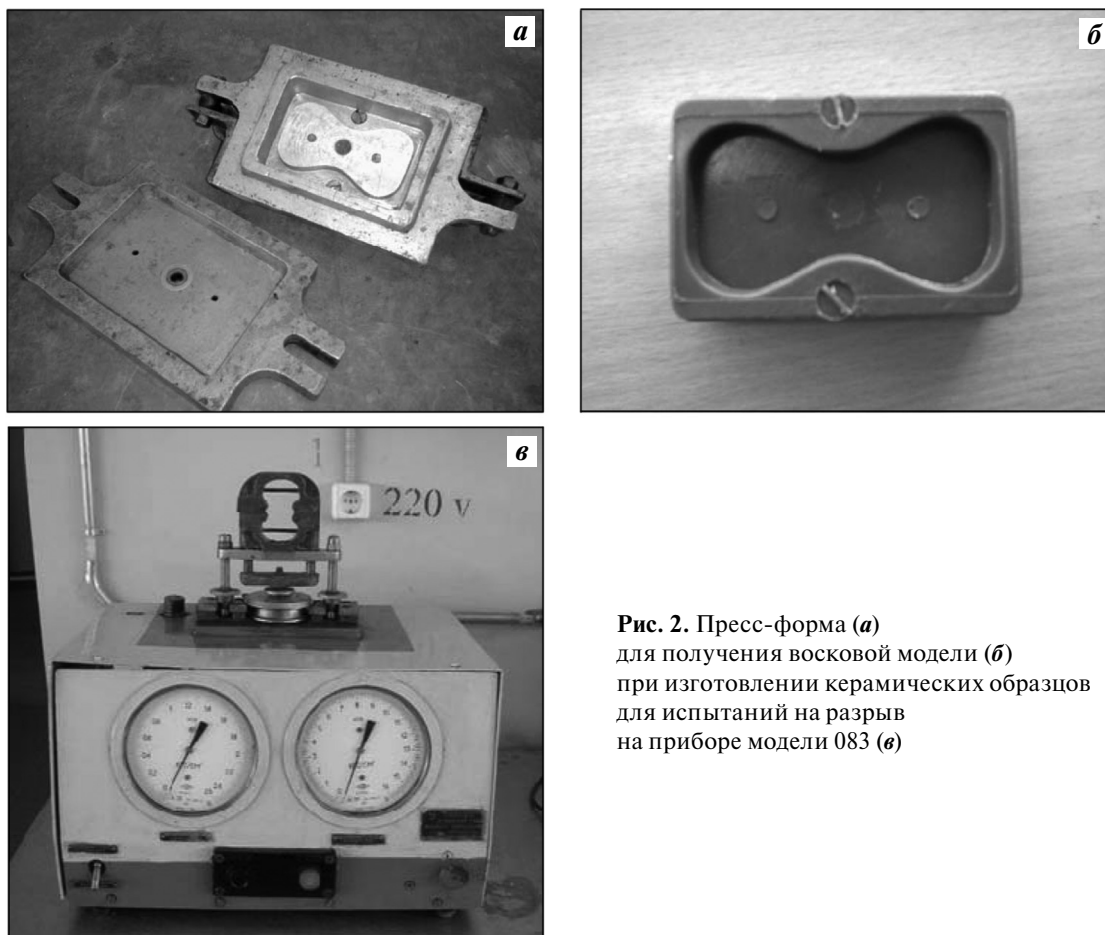


Рис. 2. Пресс-форма (а) для получения восковой модели (б) при изготовлении керамических образцов для испытаний на разрыв на приборе модели 083 (в)

тронного микроскопа (РЭМ) модели JSM-6390A (Япония).

Предел прочности ОКФ на разрыв оценивали на образцах по ГОСТ 2.3409.7-78. Модели изготавливали путем запрессовки модельного состава

марки ПС 50-50 в пресс-форму специальной конструкции (рис. 2).

Для формирования слоев керамических форм готовили суспензию путем введения в готовое связующее огнеупорного пылевидного наполнителя.

После приготовления суспензию выдерживали в течение 1 ч. Вязкость контролировали вискозиметром ВЗ-4. Перед нанесением керамического покрытия суспензию перемешивали в течение 3—5 мин. Формирование слоев осуществляли кратковременным погружением восковых моделей в огнеупорную суспензию и обсыпкой огнеупорным материалом. Образцы сушили на воздухе в естественных условиях. Первый слой подвергали сушке в течение 24 ч, а второй и последующие — в течение 2 ч. Выплавление модельной массы из керамической оболочки производили в горячей воде ($t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Прокалку керамических оболочек осуществляли в печи сопротивления при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч.

Предел прочности на изгиб ОКФ определяли по следующей методике. На первом этапе получали модели запрессовкой модельного состава в вафельную пресс-форму известной конструкции. Слои керамической формы формировали, как описано выше. Испытание на изгиб проводили на приборе модели 051. Предел прочности на изгиб вычисляли по формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3pl}{2bh^2}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ — прочность, кгс/см²; p — нагрузка, при которой разрушился образец, кг; l — расстояние между опорами, см; b и h — ширина и высота образца в месте его разрушения при испытаниях соответственно, см.

Газопроницаемость керамических оболочек оценивали по общепринятой методике. Выплавленные модели получали запрессовкой модельного состава в пресс-форму специальной конструкции. Далее изготавливали образцы огнеупорной керамической формы, которые испытывали после прокалывания на приборе модели 04315, укомплектованном приставкой модели 01511М (патрон Фишера).

Коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР) ОКФ определяли на экспериментальной установке ЭУ-1КТЛР (рис. 3). Показания измерений фиксировали через каждые 2 мин.

Значения КТЛР рассчитывали по уравнениям:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}, \quad (2)$$

$$\Delta T = T_1 - T_2, \quad (3)$$

где l и Δl — длина и удлинение образца; T_1 и T_2 —

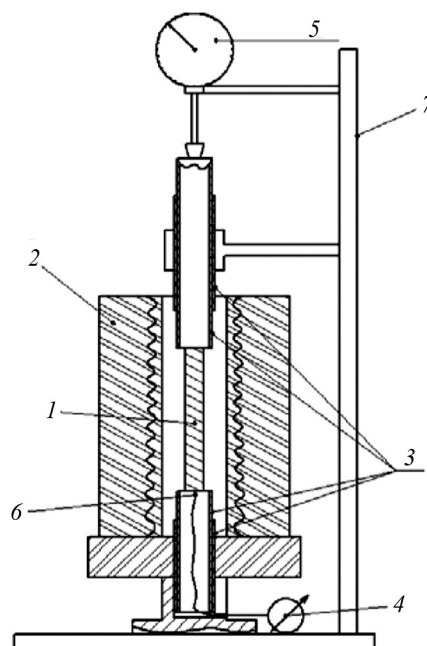


Рис. 3. Экспериментальная установка ЭУ-1КТЛР для измерения коэффициента теплового линейного расширения

1 — образец, 2 — электрический нагреватель, 3 — кварцевые трубки, 4 — мультиметр, 5 — устройство измерения перемещения часового типа, 6 — термопара, 7 — штатив

текущая и начальная температуры образца соответственно.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Составы и свойства алюминиевых шлаков

Исследовались фракционный состав и морфология частиц шлаков в зависимости от их происхождения.

Частицы шлака из печи ALTEK характеризуются различной (сферической, игольчатой, пластинчатой) морфологией и склонностью к агломерации за счет их высокой удельной поверхности (рис. 4, а, б). Размеры отдельных частиц находятся в диапазоне 70—160 мкм. Шлак из газоочистных установок образован частицами в виде пористых агломератов (рис. 4, в). Их морфология обусловлена уплотнением пылевидной фракции за счет конденсации паров хлоридных соединений на дисперсных частицах оксидов, которые взвешены в отходящих газах, являющихся продуктами сгорания газообразного энергоносителя. Размеры час-

Таблица 2

Фазовый состав шлаков различного происхождения

Вид шлака	Фазы *									
	Al	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	AlN	NH ₄ Cl	MgAl ₂ O ₄	CaO	NaCl	KCl
ALTEK	+/+	+/+	+/+	+/+	-/-	-/-	+/+	+/+	+/-	+/-
REMETALL	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/-	-/-	+/+	+/-	+/-
ГОУ	-/-	+/+	-/-	+/+	-/-	-/-	-/-	-/-	+/-	+/-

* В числителе — до удаления водорастворимой составляющей, в знаменателе — после него.

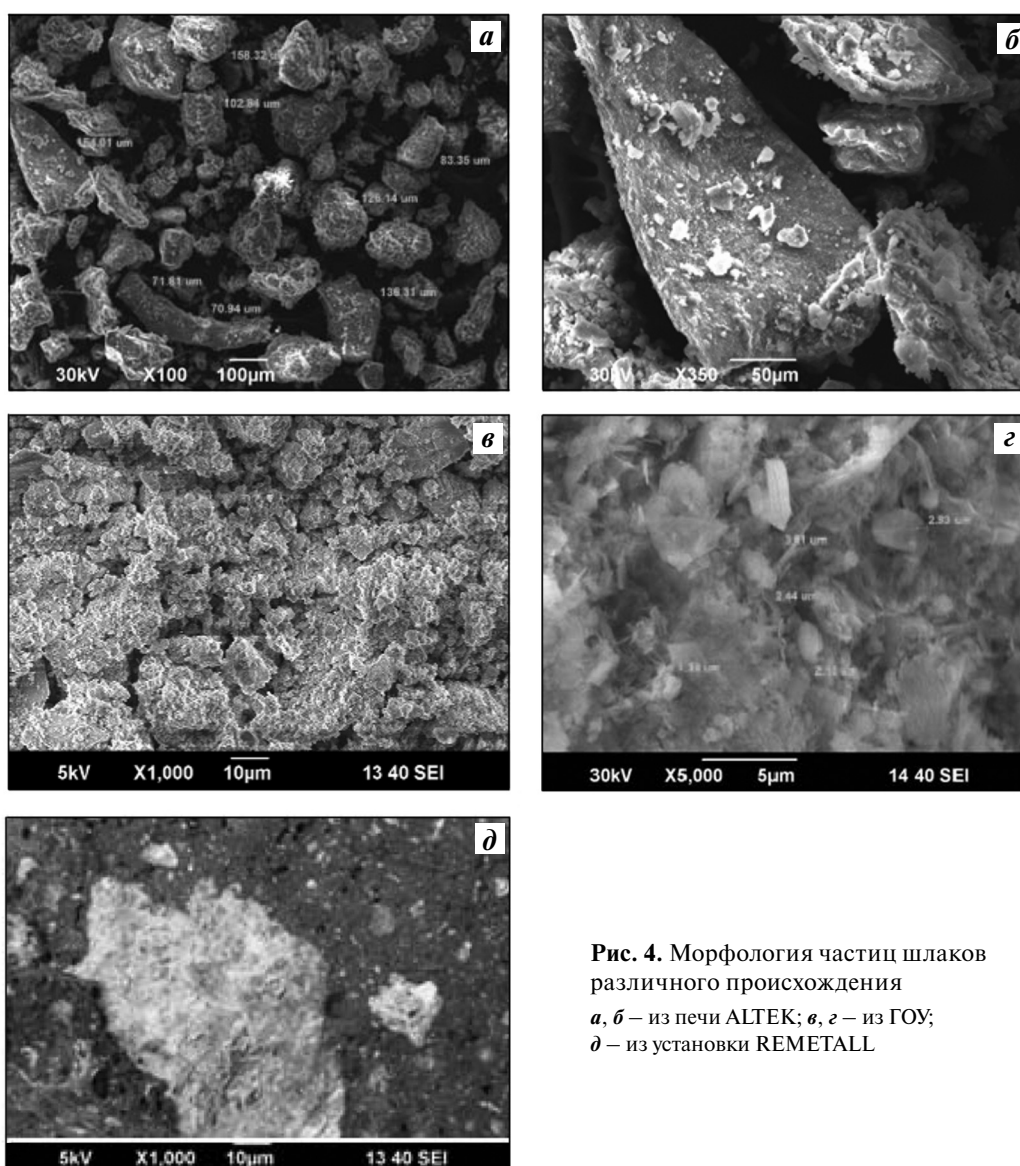


Рис. 4. Морфология частиц шлаков различного происхождения

а, б — из печи ALTEK; *в, г* — из ГОУ;
д — из установки REMETALL

тиц колеблются в диапазоне 2—50 мкм (рис. 4, г). Частицы шлака REMETALL имеют хлопьевидную морфологию размером 3—60 мкм (рис. 4, д).

В табл. 2 приведены результаты МРСА шлаков до и после удаления водорастворимой составля-

ющей. Видно, что все они являются многокомпонентными системами.

Различия в фазовых составах обусловлены особенностями конструкции плавильных печей, а также различиями переплавляемых

алюминиевых отходов, технологий переплава и применяемых рафинирующе-дегазирующих реагентов.

Плавка шлака в печах типа ALTEK с наклонной осью осуществляется с добавлением флюса в количестве 0,2–0,6 % от массы оксидов. За счет этого формируется сухой рассыпчатый шлак. Шлак, образовавшийся в печи типа ALTEK, содержит в своем составе соединение $MgAl_2O_4$ (шпинель). Наличие фаз на основе алюминия и магния позволяет сделать вывод о том, что переработке подвергались в основном отходы системы Al–Mg. Как правило, в печах ALTEK переплавляются мелкие кусковые отходы алюминиевых сплавов.

Во вращающихся роторных печах REMETALL с неподвижной осью обычно производится переплав богатых металлсодержащих шлаков. При этом вводится 0,8–1,2 % флюса от массы оксидов для обеспечения текучести жидкого шлака и увеличения выхода металлической части. Количество флюса может составлять до 50 % от массы плавки. В отличие от шлака ALTEK в шлаке из печи REMETALL содержатся соединения NH_4Cl (хлористый аммоний) и AlN (нитрид алюминия). В составе шлаков ГОУ в основном присутствуют оксиды алюминия и кремния.

Кислород входит в состав оксидов Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, SiO_2 , CaO и Fe_2O_3 . Натрий и калий присутствуют в соединениях с хлором, наличие которых обусловлено использованием соответствующих рафинирующих флюсов, применяемых при переплавке отходов.

Общим фактом является отсутствие хлоридов натрия и кальция после операции по удалению водорастворимых составляющих в лабораторной установке. Остальные соединения входят в состав водонерастворимого компонента.

На рис. 5 показано сравнительное соотношение основных составляющих шлаков ALTEK и REMETALL. Видно, что шлак ALTEK характеризуется повышенным содержанием металлической (10 %) и водонерастворимой (73 %) частей. В шлаке REMETALL преобладает водорастворимая часть (70 %).

Таким образом, можно сделать предположение, что водонерастворимые продукты рециклинга алюминиевых шлаков возможно использовать в качестве вторичного огнеупорного материала (ВтОМ) для производства керамических форм при литье по выплавляемым моделям. И наиболее рациональным с указанной точки

зрения является рециклинг шлаков из печи типа ALTEK.

Для получения слоев керамической формы, как правило, применяется зернистый материал фракций 0,2 и 0,4 мм. В связи с этим оценивали фракционный состав ВтОМ после удаления водорастворимой составляющей из шлака ALTEK (табл. 3, рис. 6). Видно, что фракции требуемого размера (0,2–0,4 мм) составляют наибольшее количество в общем составе продукта: в 10 кг ВтОМ содержится суммарно 6,25 кг (62,5 %) фракций нужной крупности.

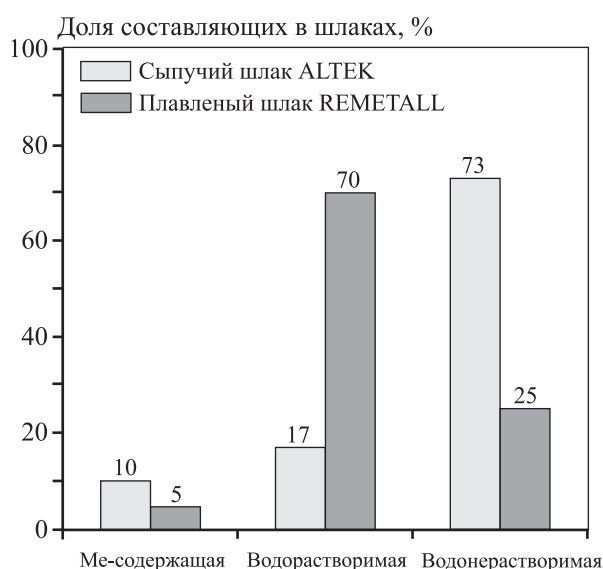


Рис. 5. Состав шлаков в зависимости от происхождения

Таблица 3
Фракционный состав ВтОМ

Фракция, мм	Доля фракции по размерам, %	Содержание в 10 кг, кг
< 0,05	4,0	0,40
0,063	4,2	0,42
0,1	5,6	0,56
0,16	7,1	0,71
0,2	18,0	1,80
0,315	21,0	2,10
0,4	23,5	2,35
0,63	6,4	0,64
1,6	5,5	0,55
2,5	3,1	0,31
> 2,5	1,6	0,16

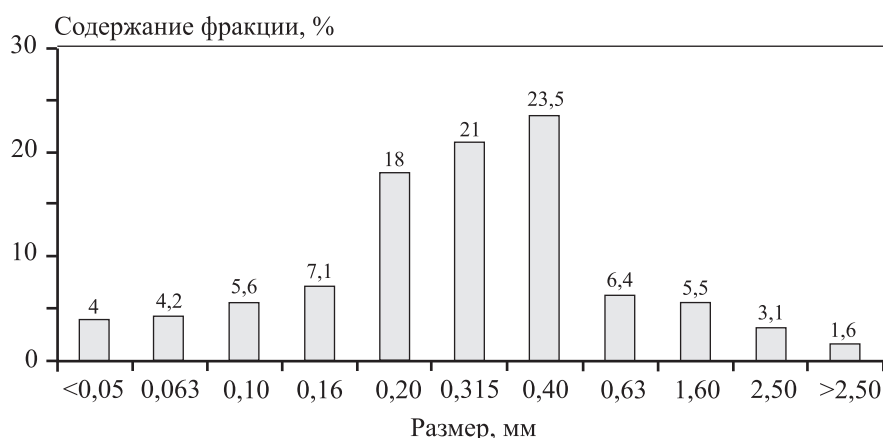


Рис. 6. Фракционный состав ВтОМ

Влияние ВтОМ на свойства огнеупорных керамических форм и качество поверхности опытных отливок

Перед изготовлением керамических форм производили сушку ВтОМ при температуре 300 ± 10 °С в течение 1 ч. Формирование слоев керамических форм осуществляли обсыпкой вручную.

Исследовано влияние различных видов связующего на физико-механические свойства ОКФ при использовании ВтОМ в качестве материала обсыпки. После изготовления выплавляемых моделей образцов для определения предела прочности на разрыв и изгиб на их поверхности формировали 5 огнеупорных слоев с обсыпкой, 6-й слой являлся закрепляющим и был без обсыпки. Для первого слоя использовали обсыпочный материал фракции 0,2 мм, для второго и последующих — 0,4 мм. Размер образцов составлял $40 \times 20 \times 5$ мм. Первый слой сушили в течение 4 ч, все последующие слои формировали с интервалом в 2 ч. Прокалку образцов осуществляли при 900 ± 20 °С в течение 1 ч. В качестве готовых связующих применяли водные кремнезоли: Армосил А, Армосил К и Сиазит 20С. Наполнителем в суспензии служил плавленный кварц Экосил-Мелур. Максимальные значения прочности были достигнуты при использовании связующего Армосил К (рис. 7). В связи с этим все последующие эксперименты производили с помощью именно этой марки связующего.

Рассмотрено влияние ВтОМ на прочность ОКФ на изгиб в сравнении с формами, полученными на основе кварцевого песка и плавленного кварца (рис. 8). Видно, что огнеупорные керамические

формы с использованием ВтОМ на 30 % уступают по прочности образцам на основе плавленного кварца и в 9 раз превосходят формы на основе кварцевого песка. Полученные данные подтверждают положительное влияние ВтОМ на прочность ОКФ.

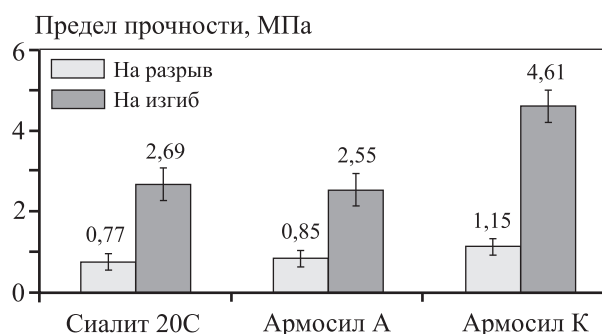


Рис. 7. Влияние вида связующего на предел прочности керамических форм

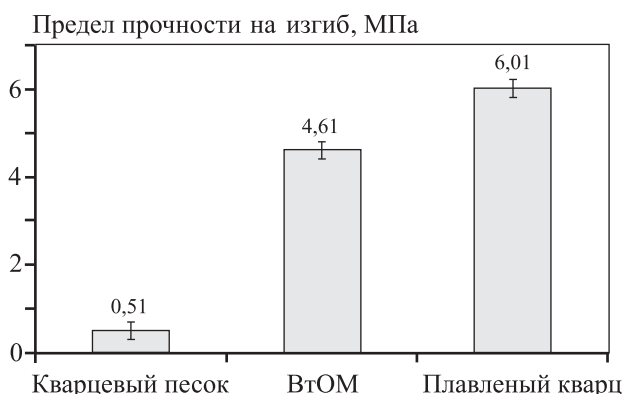


Рис. 8. Влияние вида обсыпочного огнеупорного материала на предел прочности на изгиб керамической формы

На рис. 9 представлены результаты изучения влияния ВтОМ на коэффициент теплового линейного расширения ОКФ. Анализ полученных данных показал, что формы из ВтОМ в температурном диапазоне 250—350 °С по значению КТЛР близки к формам из электрокорунда.

Исследовано влияние вида огнеупорного материала (кварцевый песок, электрокорунд, плавленный кварц и ВтОМ), применяемого в качестве обсыпки, на величину газопроницаемости ОКФ. Образцы перед испытанием подвергались прокалике в течение 1 ч при температуре 900 °С. Установлено (рис. 10), что керамические формы из ВтОМ имеют более высокие значения газопроницаемости по сравнению с ОКФ на основе кварцевого песка (в 1,5 раза) и электрокорунда (в 1,2 раза).

Рассмотрено влияние вида огнеупорного материала, применяемого в качестве обсыпки, на величину шероховатости опытных отливок из сплава АК9ч. Керамические формы отдельно получали обсыпкой плавленным кварцем и ВтОМ. Наполнителем в суспензии служил плавленный кварц. Формы прокаливали по вышеописанной методике. Температура литья составляла 740—750 °С, а форм при заливке — 300±10 °С. Изображения опытных отливок представлены на рис. 11. При использовании в качестве обсыпки ВтОМ происходило более легкое отделение остатков формы от отливки по сравнению с ОКФ из плавленного кварца. И изломы керамических форм (рис. 12) в первом случае характеризуются более ровной поверхностью контакта.

Далее измеряли шероховатость поверхностей контакта отливок с ОКФ (рис. 11). Влияние вида

материала обсыпки на этот показатель представлено на рис. 13. Видно, что использование ВтОМ в качестве обсыпочно-го материала при изготовлении огнеупорных керамических форм приводит к повышению чистоты поверхности отливок из

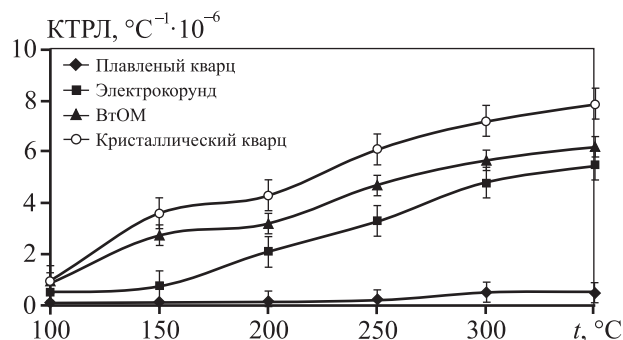


Рис. 9. Влияние вида огнеупорного обсыпочно-го материала на КТЛР огнеупорных керамических форм

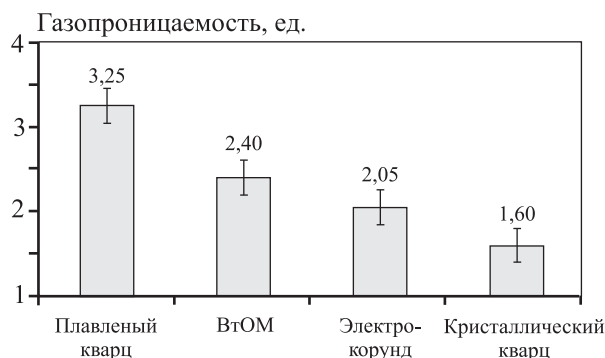


Рис. 10. Влияние материала обсыпки на газопроницаемость огнеупорных керамических форм

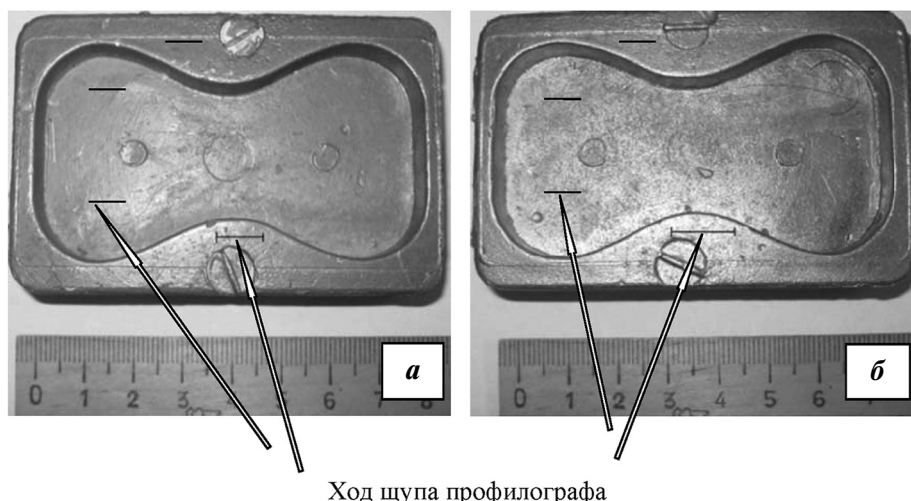


Рис. 11. Опытные отливки для оценки шероховатости, полученные с использованием керамических форм из ВтОМ (а) и плавленного кварца (б)

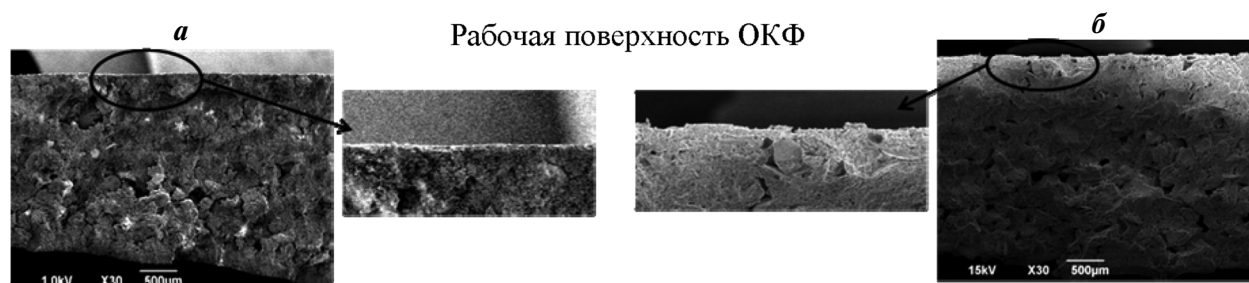


Рис. 12. Изломы огнеупорных керамических форм из ВтОМ (а) и плавленного кварца (б)

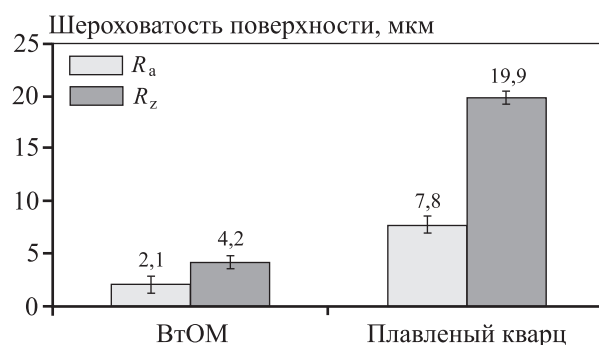


Рис. 13. Влияние материала обсыпки на шероховатость поверхности отливок

сплава АК9ч, что выражается в снижении шероховатости поверхности R_a в 3,7 раза и R_z в 4,7 раза.

Повышение чистоты поверхности (снижение показателей шероховатости) опытных отливок, полученных литьем в керамические формы на основе ВтОМ, можно объяснить с привлечением основных положений коллоидной химии. Дисперсионной средой в данном случае выступает суспензия на основе кремнезоля, частицы материала обсыпки можно рассматривать как дисперсные. Механизм образования геля включает в себя несколько основных стадий: объединение частиц диоксида кремния (SiO_2) в цепочки, их ветвление и формирование непрерывной сетки геля [23,

24]. Указанные процессы можно ускорить за счет добавления в кремнезоль вещества, которое оказывает дестабилизирующее действие на двойной электрический слой вокруг частиц SiO_2 . В результате этого происходит фиксация частиц друг относительно друга с формированием силоксановых связей.

Как установлено выше, в составе ВтОМ имеется алюминий в свободном виде и в составе соединений. Наличие алюминия на поверхности кремнезема приводит к повышению отрицательного поверхностного заряда, в результате чего происходит видоизменение адсорбции катионных веществ на поверхности кремнезема [24]. При контакте свободного алюминия с кремнезolem в процессе формирования слоев керамической формы запускаются механизмы образования гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. При этом строение алюминат-иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ имеет геометрическое подобие $\text{Si}(\text{OH})_4$, что обуславливает его возможность взаимодействовать с поверхностью частиц SiO_2 по механизму обменной реакции с образованием алюмосиликатных участков, которые имеют фиксированные отрицательные заряды. Механизм формирования алюмосиликатного аниона за счет реакции $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ с поверхностью частиц кремнезема схематически представлен на рис. 14.

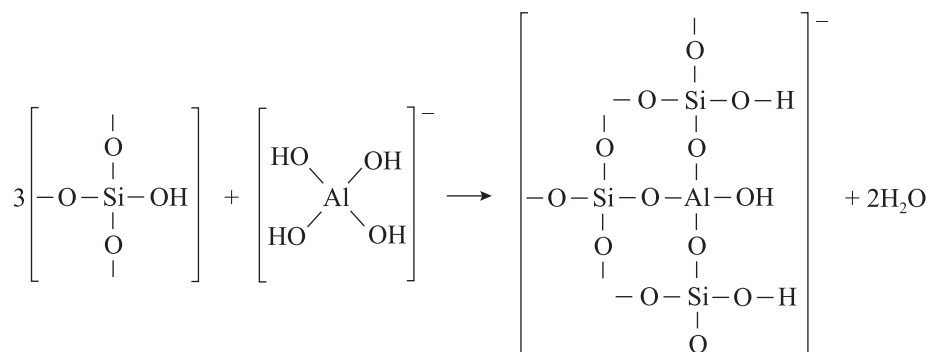


Рис. 14. Схема образования алюмосиликатного аниона [24]

Выполнен теоретический анализ строения ионных мицелл в системе «суспензия — обсыпный материал». Согласно основным положениям коллоидной химии, ионная мицелла — это сферическое образование, в сердцевине которого имеется ядро, покрытое слоем полярных (ионных) групп [25]. Молекулы SiO_2 , находящиеся на поверхности, в результате взаимодействия с водой гидратируются с образованием кремниевой кислоты. За счет последующей диссоциации ионы SiO_3^{2-} остаются на поверхности частиц, обуславливая их отрицательный заряд. При этом противоионы водорода переходят в раствор. При использовании плавленного кварца в качестве обсыпного материала мицеллы водного золя SiO_2

с одноименно заряженными диффузными слоями стремятся к отталкиванию с формированием непрочных связей (рис. 15).

При использовании ВтОМ мицелла гидроксида алюминия, которая образуется в результате контакта свободного алюминия с кремнеземом, имеет на контактном слое отрицательный заряд, а мицелла водного золя SiO_2 характеризуется положительным зарядом на диффузном слое противоионов (рис. 16). В связи с этим можно сделать вывод о том, что применение ВтОМ для формирования слоев керамической формы будет способствовать образованию связей мостикового типа. За счет притяжения мицелл с разноименно заряженными диффузными слоями происходит более плот-

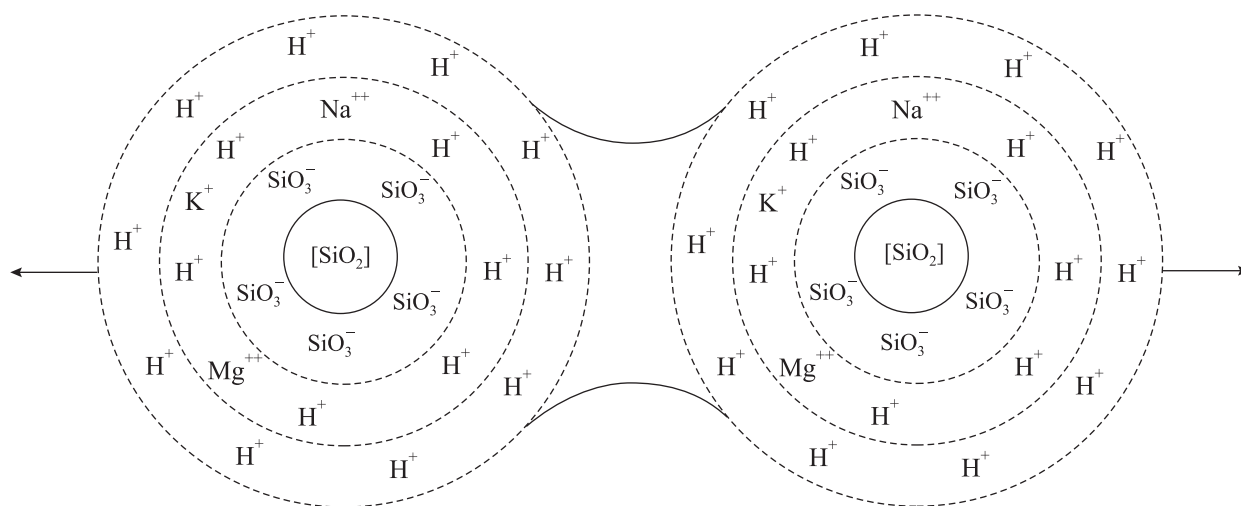


Рис. 15. Схема отталкивания мицелл водного золя диоксида кремния

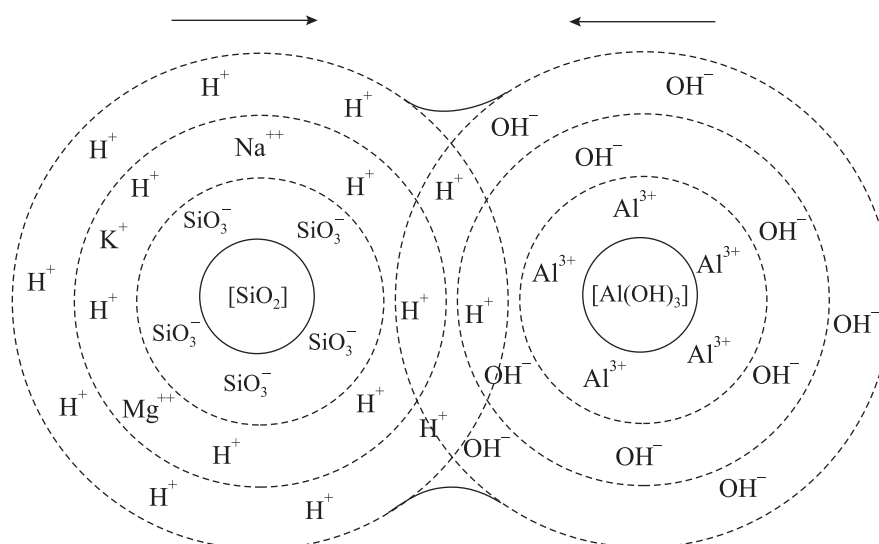


Рис. 16. Коалесценция мицелл водного золя диоксида кремния и гидроксида алюминия

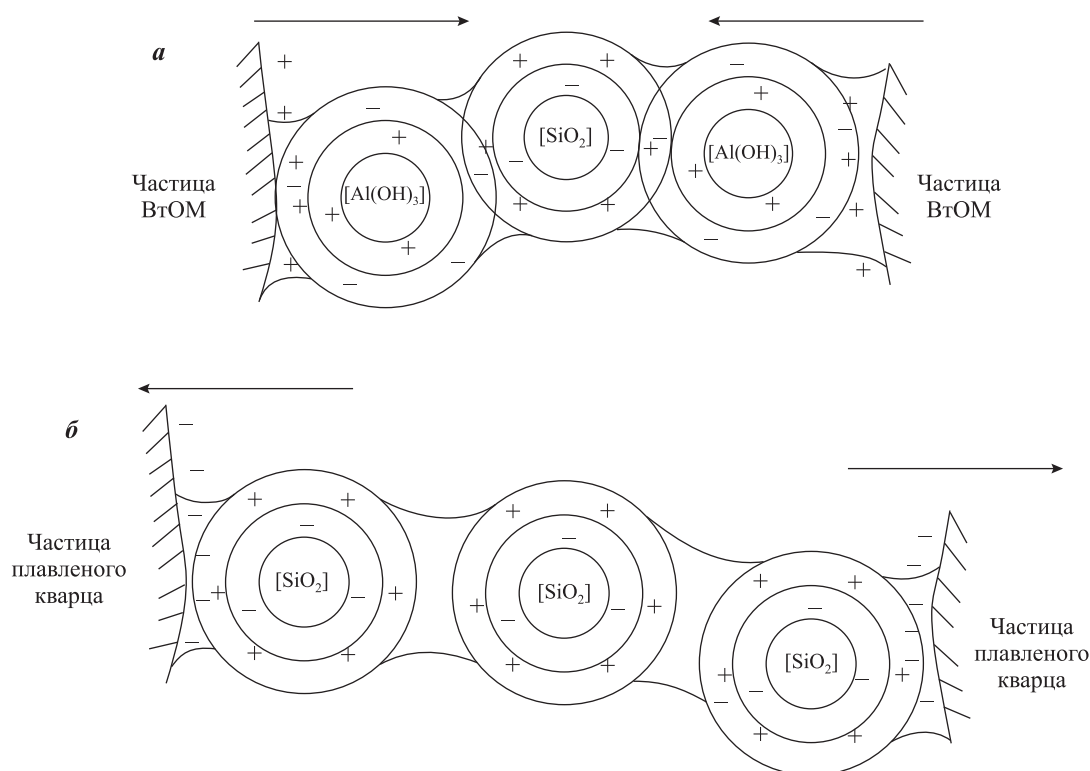


Рис. 17. Вид мостиковых связей в зависимости от вида обсыпного материала – ВтОМ (а) и плавленого кварца (б)

ное взаимодействие частиц ВтОМ по сравнению с плавленым кварцем (рис. 17).

Использование ВтОМ в качестве обсыпного материала способствует образованию гидрогеля из алюмосиликата. Просушивание слоев в естественных условиях и прокаливание формы при высоких температурах приводят к тому, что золь переходит в гель с образованием пор. Можно высказать предположение, что частицы ВтОМ покрыты алюмосиликатным гелем, заполняющим пространство между порами. Алюминий при этом входит в структуру геля в виде тетраэдров, выполняющих роль мостиковых связей между спаренными кремнекислородными тетраэдрами. В связи с этим тетраэдры гидроксида кремния встраиваются в положение мостиков преимущественно после того, как в системе исчерпывается алюминий. Данное предположение находит подтверждение в исследованиях, посвященных процессам рециклинга доменного шлака [26]. Следует отметить, что повышенное количество ионов $(\text{OH})^-$ способствует формированию гидрогеля в течение достаточно короткого периода с образованием пространственного трехмерного каркаса [27, 28]. Последний представляет собой макроструктуру алюмосиликатного геля.

Заключение

На основании исследований фракционного, химического и фазового составов установлено, что алюминийсодержащие шлаки различного происхождения представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из металлической и неметаллической (водорастворимые и водонерастворимые соединения) частей.

Предложена практическая схема рециклирования шлаков для выделения водонерастворимой составляющей с целью ее дальнейшего использования в качестве вторичного обсыпного материала.

Установлено положительное влияние вторичного обсыпного материала на качество огнеупорных керамических форм при литье по выплавляемым моделям и чистоту поверхности алюминиевых опытных отливок. Применение ВтОМ способствует повышению прочности ОКФ в 9 раз по сравнению с формой из кварцевого песка, а также увеличению газопроницаемости на 15 и 33 % по сравнению с ОКФ из электрокорунда и кварцевого песка соответственно.

Выполнен теоретический анализ процессов формирования ОКФ с использованием ВтОМ.

С позиции известных положений коллоидной химии показаны механизмы взаимодействия частиц различных обсыпчных материалов с суспензией. Применение ВТОМ для формирования керамического покрытия обуславливает образование мицелл гидроксида алюминия с отрицательным зарядом на контактном диффузном слое. Взаимодействие разноименно заряженных мицелл $Al(OH)_3$ и SiO_2 способствует плотному прилеганию частиц ВТОМ друг к другу.

Теоретическое обоснование процессов формирования слоев огнеупорной керамической формы с применением ВТОМ позволяет объяснить снижение показателей шероховатости в 3,7 раза на поверхности отливок из сплава АК9ч при литье по выплавляемым моделям по сравнению со стандартными технологическими процессами.

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

Литература/References

1. Gaustad G., Olivetti E., Kirchain R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. No. 58. P. 79—87.
2. Tsakiridis P.E. Aluminium salt slag characterization and utilization — A review. *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 217–218. P. 1—10.
3. Макаров Г.С. Перспективы рециклинга алюминия в России. *Технология легких сплавов*. 2007. No. 2. С. 81—87.
Makarov G.S. Perspective of recycling of aluminium in Russia. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2007. No. 2. P. 81—87 (In Russ.).
4. Peterson R.D., Newton L. Review of aluminum dross processing. *Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting*. 2002. P. 1029—1037.
5. Gel V.I., Rudakov D.N. Development of aluminium scrap melting technology. *Non-Ferr. Met.* 2013. No. 2. P. 35—39.
6. Thoraval M., Friedrich B. Metal entrapment in slag during the aluminium recycling process in tilting rotary furnace. In: *Proc. EMC: Eur. Metal. Conf.* (Düsseldorf, Germany, 14—17 June 2015). Clausthal-Zellerfeld, 2015. P. 1—10.
7. Calder G.V., Stark T.D. Aluminum reactions and problems in municipal solid waste landfills. *J. Hazardous, Toxic and Radioactive Waste*. 2010. No. 14. P. 258—265.
8. Selyanin I.F., Deev V.B., Kukharensko A.V. Resource-saving and environment-saving production technologies of secondary aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 3. P. 272—276.
9. Лысенко А.П., Пузанов Д.С. Задачи и перспективы переработки оксидно-солевых отходов вторичной металлургии алюминия. *Вестн. МГОУ*. 2011. No. 3. С. 10—14.
Lysenko A.P., Puzanov D.S. Challenges and prospects of processing the oxide and salt waste secondary metallurgy of aluminium. *Vestnik MGOU*. 2011. No. 3. P. 10—14 (In Russ.).
10. Ghorab H., Rizk M., Matter A., Salama A.A. Characterization and recycling of aluminum slag. *Polymer-Plast. Technol. Eng.* 2004. Vol. 43. P. 1663—1673.
11. Huang X.-L., El Badawy A., Arambewela M., Ford R., Barlaz M., Tolaymat T. Characterization of salt cake from secondary aluminum production. *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 273. P. 192—199.
12. López-Delgado A., Tayibi H., Pérez C., José F., Félix A., López A. A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 16. P. 180—186.
13. Galindo R., Padilla I., Rodríguez O., Sánchez-Hernández R., López-Andrés S., López-Delgado A. Characterization of solid wastes from aluminum tertiary sector: The current state of spanish industry. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2015. Vol. 3 No. 2. P. 55—64.
14. Bajare D., Korjakins A., Zakutajevs M., Voroneko F. Applying of aluminium scrap recycling waste (non-metal product, NMP) for production environmental friendly building materials. In: *Modern building materials, structures and techniques: Proc. 10th Intern. Conf.* (Vilnius, Lithuania, 19—21 May 2010). Vilnius: Vilnius Gediminas Technical University, 2013. P. 13—17.
15. Yuvaraj Mr.T., Palanivel Dr.M., Vigneswar S., Bhoopathy R., Gnanasekaran V. Environmental feasibility in utilization of foundry solid waste (slag) for M20 concrete mix proportions. *J. Environmental Sci., Toxicol. Food Technol.* 2015. Vol. 9. No. 1. P. 16—23.
16. Andrews A., Gikunoo E., Ofosu-Mensah L., Tofah H., Bansah S. Chemical and mineralogical characterization of ghanaiian foundry slags. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2012. Vol. 11. No. 2. P. 183—192.
17. Reuter M., Xiao Y., Boin U. Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes. In: *Proc. VII Inter. Conf. on Molten Slags Fluxes and Salts* (Cape Town, South Africa, 25—28 January 2004). The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. P. 349—356.
18. Podbolotov K.B. Refractory Porous materials based on secondary resources and phosphate compounds. *Refract. Industr. Ceram.* 2017. Vol. 57. No. 5. P. 484—489.
19. Lucheva B., Tsonev Ts., Petkov R. Non-waste aluminum

- dross recycling. *J. University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2005. Vol. 40. No. 4. P. 335–338.
20. Li P., Zhang M., Teng L., Seetharaman S. Recycling of aluminum salt cake: Utilization of evolved ammonia. *Metal. Mater. Trans. B*. 2013. Vol. 44. No. 1. P. 16–19.
21. Narasimha Murthy, J. Babu Rao. Granulated blast furnace slag: Potential sustainable material for foundry applications. *J. Sustain. Metal*. 2017. Vol. 3. No. 3. P. 495–514.
22. Рязанов С.А. О комплексной переработке алюминиевых шлаков. *Литейщик России*. 2010. No. 7. С. 43–45. Ryazanov S.A. On complex processing of aluminum dross. *Liteishchik Rossii*. 2010. No. 7. P. 43–45 (In Russ.).
23. Beňo J., Adámková E., Mikšovský F., Jelínek P. Development of composite salt cores for foundry applications. *Mater. Technol*. 2015. Vol. 49. No. 4. P. 619–623.
24. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1: Пер.с англ. М.: Мир, 1982. Ajler R. Chemistry of silica. Pt. 1. Moscow: Mir, 1982 (In Russ.).
25. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 2: Пер.с англ. М.: Мир, 1982. Ajler R. Chemistry of silica. Pt. 2. Moscow: Mir, 1982 (In Russ.).
26. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для вузов. 3-е изд., испр. СПб: Химия, 1995. Fridrihsberg D.A. Course of colloid chemistry. SPb: Khimiya, 1995 (In Russ.).
27. Брыков А.С. Химия силикатных и кремнеземосодержащих вяжущих материалов: Учеб. пособие. СПб: СПбГТИ (ТУ), 2011. Brykov A.S. Chemistry of silicate and silica-containing binders: Textbook. SPb: SPbGTI (TU), 2011 (In Russ.).
28. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. Chukin G.D. Surface chemistry and structure of dispersed silica. Moscow: Tipografiya Paladin, LLC «Printa», 2008 (In Russ.).

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ TaSi₂–SiC, *IN SITU* АРМИРОВАННОЙ ДИСКРЕТНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2018 г. С. Воротыло, Е.Д. Полозова, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 14.08.18 г., подписана в печать 12.09.18 г.

Изучена возможность повышения механических свойств керамического материала системы TaSi₂–SiC путем армирования нановолокнами карбида кремния, формируемыми *in situ* в волне горения СВС-системы. Для получения нановолокон, а также повышения экзотермичности реакционных смесей применялась энергетическая добавка политетрафторэтилена (ПТФЭ) C₂F₄. С помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при использовании механического активирования исходных реакционных смесей была получена керамика 70%TaSi₂ + 30%SiC, в которой карбид кремния находится в виде округлых зерен и дискретных нановолокон. Спеченные с помощью горячего прессования армированные керамические образцы имели относительную плотность до 98 %, твердость 19,0–19,2 ГПа и трещиностойкость 7,5–7,8 МПа·м^{1/2}, что заметно превосходит трещиностойкость ранее полученной без добавок ПТФЭ керамики близкого состава.

Ключевые слова: TaSi₂, SiC, нановолокна, высокотемпературная керамика, СВС.

Воротыло С. — аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: s.vorotilo@misis.ru.

Полозова Е.Д. — студент, лаборант кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: polozova.katena@mail.ru.

Левашов Е.А. — докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: Воротыло С., Полозова Е.Д., Левашов Е.А. Особенности синтеза высокотемпературной керамики TaSi₂–SiC, *in situ* армированной дискретными нановолокнами карбида кремния. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 72–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-72-76.

Vorotilo S., Polozova E.D., Levashov E.A.

Peculiarities of the synthesis of high-temperature ceramics TaSi₂–SiC, reinforced *in situ* by discrete silicon carbide nanofibers

The possibility of the increase of the properties of ceramics in the TaSi₂–SiC system via the reinforcement by the SiC nanofibers formed *in situ* in the combustion wave has been studied. For the formation of nanofibers as well as for increase of the exothermicity of the reaction mixtures, energetic additive PTFE (C₂F₄) was used. Using the method of self-propagating high-temperature synthesis of the mechanically activated mixtures, 70%TaSi₂+30%SiC ceramic was produced, with SiC present as the round-shaped grains and as nanofibers. Ceramic specimens sintered by hot pressing were characterized by relative density up to 98 %, hardness 19,0–19,2 GPa and fracture toughness 7,5–7,8 MPa·m^{1/2}, which is noticeably above the fracture toughness of the ceramic with similar composition produced without the PTFE additions.

Keywords: TaSi₂, SiC, nanofibers, high-temperature ceramics, SHS.

Vorotilo S. — Postgraduate student, Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PMA MC), NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky ave, 4), Engineer of Research Education Center of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: s.vorotilo@misis.ru.

Polozova E.D. — Student, Labassistant, Department PMA MC NUST «MISIS». E-mail: polozova.katena@mail.ru.

Levashov E.A. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department PMA MC, Head of REC SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Citation: Vorotilo S., Polozova E.D., Levashov E.A. Peculiarities of the synthesis of high-temperature ceramics TaSi₂–SiC, reinforced *in situ* by discrete silicon carbide nanofibers. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 72–76 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-72-76.

Введение

Карбид кремния (SiC) обладает высокими механическими свойствами и стойкостью к окислению при температурах до 1200 °С. Карбидокремниевая керамика находит широкое применение в качестве как высокотемпературного конструкционного материала, так и прекурсоров для нанесения покрытий [1, 2]. Однако карбид кремния обладает рядом недостатков, в том числе низкой трещиностойкостью, которые ограничивают применение этого перспективного материала [3–5].

Ранее было показано, что СВС-композиты TaSi₂—SiC обладают повышенной трещиностойкостью, достигающей 6,5 МПа·м^{1/2}, благодаря формированию иерархической микроструктуры [6, 7]. Дисилицид тантала имеет высокую стойкость к окислению при температурах до 1600 °С, а комплексные оксидные фазы TaSiO_x — высокие антифрикционные свойства и эффективно защищают материал от окисления [8]. Композиты TaSi₂—SiC перспективны для применения не только как конструкционные материалы, но и как прекурсоры (катоды-мишени) для ионно-плазменных технологий осаждения покрытий.

Дальнейшего увеличения механических свойств композитов TaSi₂—SiC можно достичь путем армирования керамической матрицы дискретными нановолокнами SiC [9]. Повышение трещиностойкости и термостойкости исключительно важно для материала мишеней-катодов, применяемых в ионно-плазменных процессах осаждения покрытий. Введение нановолокон SiC по традиционной порошковой технологии не всегда эффективно из-за сложности их равномерного распределения в материале и дороговизны исходного сырья.

Применение газифицирующих добавок политетрафторэтилена (ПТФЭ) при синтезе SiC позволяет получать в продуктах горения карбидокремниевые нановолокна [10–15]. При этом одновременно решается проблема синтеза и равномерного распределения нановолокон в керамической матрице. Кроме того, газифицирующие добавки значительно влияют на макрокинетические параметры горения: увеличивают скорость и температуру горения, снижают температуру инициирования, обеспечивают более полную конверсию реагентов в волне горения [16–18].

Целью данной работы являлось исследование возможности получения высокотемпературных керамических материалов TaSi₂—SiC с иерархи-

чески организованной микроструктурой и *in situ* армированием сформированными нановолокнами SiC.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных реагентов использовались порошки:

- тантала марки ТаПМ зернистостью менее 63 мкм;
- кремния, полученного размолотом монокристаллов КЭФ-4.5 (фракция менее 63 мкм);
- сажи марки П804Т;
- политетрафторэтилена марки Ф-4.

Готовились смеси двух составов, мас. %:

1 — 53%Ta + 38%Si + 9%С;

2 — 54%Ta + 33%Si + 3%С + 10%С₂F₄.

Для повышения их реакционной способности проводили механическое активирование в планетарной центробежной мельнице Активатор-2S в течение 20 мин (694 об/мин, $K = 1$). Синтез осуществляли в СВС-реакторе в атмосфере аргона при давлении 3 атм. Температуру (T_r) и скорость (U_r) горения реакционных смесей измеряли в реакторе постоянного давления с использованием высокоскоростной видеокамеры Panasonic WVBL600 и микротермопары W/Re. Микроструктурные исследования продуктов горения и компактной спеченной керамики выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Hitachi» S3400N (Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Продукты горения размалывали в шаровой вращающейся мельнице в барабане с твердосплавной футеровкой и твердосплавными шарами в течение 4 ч. Спекание проводили на горячем прессе Direct Hot Pressing - DSP-515 SA («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH», Германия) при температуре 1600 °С, давлении 30 МПа, выдержке 10 мин.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Твердость образцов измеряли на приборе HVS-50 с нагрузкой 20 кг и выдержкой 10 с. Данная нагрузка была выбрана для формирования отчетливо различимых трещин в углах отпечатков, которые использовали для вычисления трещиностойкости по методике [11].

Результаты и их обсуждение

Введение в реакционную смесь ПТФЭ в количестве 10 мас. % существенно повлияло на макро-

Фазовый состав продуктов горения исследуемых смесей

Состав смеси	Фаза	Структурный тип	Содержание, мас. %	Периоды, нм
1	TaSi ₂	hP9/3	68	$a = 0,4787$ $c = 0,6576$
	beta-SiC	cF8/3	32	$a = 0,4352$
2	TaC	cF8/2	2	$a = 0,4454$
	TaSi ₂	hP9/3	65	$a = 0,4789$ $c = 0,6578$
	beta-SiC	cF8/3	33	$a = 0,4352$

кинетические параметры горения. Так, для смеси состава 1 значения $T_r = 1357$ °C, $U_r = 0,21$ см/с, а для смеси 2 с добавкой ПТФЭ $T_r = 1637$ °C, $U_r = 0,25$ см/с. Из таблицы видно, что в продуктах горения смеси 2 в незначительном количестве присутствует фаза TaC.

Характерные микроструктуры продуктов горения, полученных из смесей обоих составов, приведены на рис. 1. Из его данных следует, что

они имеют иерархическое строение, заключающееся в том, что зерна фаз TaSi₂ и SiC размером до 4 мкм (рис. 1, а) окружены наноразмерными зернами этих же фаз, сформировавшимися в зоне вторичного структурообразования (рис. 1, б). Подробно механизм образования подобной структуры рассмотрен в работе [6]. Продукты горения из смеси 2 наряду с двухуровневой структурой содержат равномерно распределенные в керамической матрице дискретные нановолокна SiC_f диаметром 70–90 нм и длиной до 5 мкм (см. рис. 1, в, г). Согласно результатам микроструктурных исследований объемная доля этих волокон составляет 5–7 об. %.

Механизм химических и структурно-фазовых превращений, приводящих к образованию нановолокон SiC при горении смесей Si + C + C₂F₄, описан в работе [10]. Следует отметить, что горение смеси Ta + Si + C + C₂F₄ не сопровождается формированием кристаллического фторида тантала, но появляется небольшое количество TaC (см. таблицу), что предположительно может быть результатом выделения газообразных соединений

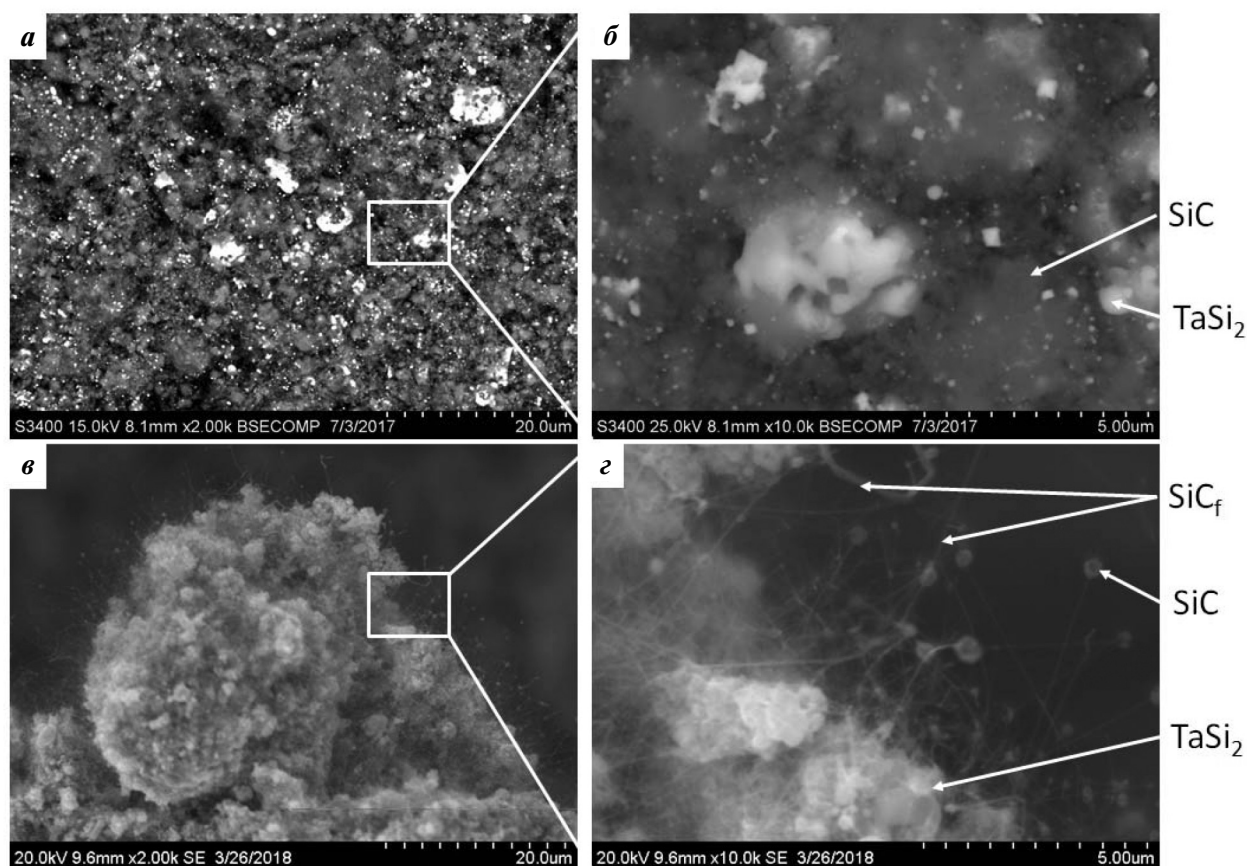


Рис. 1. Микроструктура продуктов горения из смесей составов 1 (а, б) и 2 (в, г)

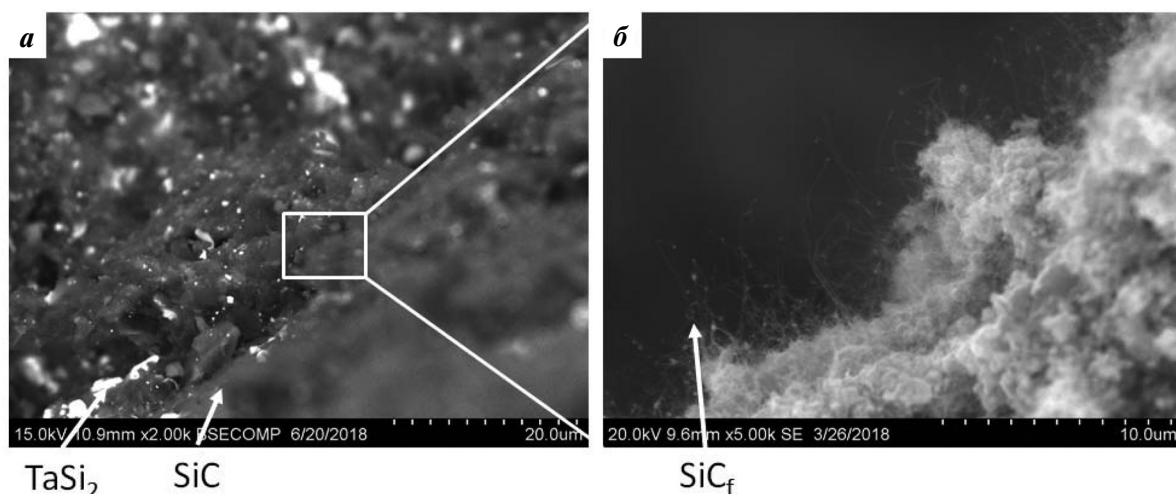


Рис. 2. Излом горячепрессованной керамики $\text{TaSi}_2\text{—}30\%\text{SiC—SiC}_f$

a — увеличение 2000 $\times$, *б* — 5000 $\times$

кремния SiF_4 и SiF_2 , что нарушает стехиометрическое соотношение компонентов смеси Ta, Si и C. В результате на второй стадии химического превращения [6] происходит неполная конверсия карбида тантала в силицид тантала.

Из синтезированных порошков обоих составов, приготовленных размолом пористых продуктов горения, методом горячего прессования были получены образцы керамики $\text{TaSi}_2\text{—SiC—SiC}_f$. Микроструктура излома керамики представлена на рис. 2. Видно, что перекристаллизация нановолокон при спекании не происходит, а сами волокна равномерно распределены в керамической матрице.

По сравнению с образцом состава 1 армированная керамика $\text{TaSi}_2\text{—SiC—SiC}_f$ обладает более высокими механическими свойствами. При сопоставимой относительной плотности (98 %) трещиностойкость возросла с 6,5 до 7,8 МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$. При этом твердость изменилась незначительно — с 19 до 19,2 ГПа.

Таким образом, можно утверждать, что армированная керамика перспективна для использования в качестве мишеней для магнетронного распыления покрытий.

Выводы

1. Добавка в реакционную смесь 10 % политетрафторэтилена существенно увеличивает температуру и скорость горения смеси.
2. Образующиеся в волне горения нановолокна SiC равномерно распределяются в керамической

матрице, не претерпевая перекристаллизации при спекании в условиях горячего прессования.

3. Показана возможность совмещения двух подходов к получению керамических материалов $\text{TaSi}_2\text{—SiC—SiC}_f$ с повышенной трещиностойкостью: формирование иерархической структуры и *in situ* армирование керамической матрицы дискретными нановолокнами карбида кремния. Трещиностойкость при этом возрастает с 6,5 до 7,8 МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту № 14-19-00273-П.

Литература/References

1. Rosario Gerhardt (ed.). Properties and applications of silicon carbide. 2011. IntechOpen. DOI: <https://doi.org/10.5772/615>.
2. Moskovskikh D.O., Lin Y-C., Rogachev A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. No. 2. P. 477—486.
3. Vorotilo S., Potanin A.Y., Iatsyuk I.V., Levashov E.A. SHS of silicon-based ceramics for the high-temperature applications. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. No. 8. P. 1800200.
4. Chen P., Jing S., Chu Y., Rao P. Improved fracture toughness of CNTs/SiC composites by HF treatment. *J. Alloys and Compd.* 2018. Vol. 730. P. 42—46.
5. Li Q., Zhang Y., Gong H., Sun H., Li W., Ma L., Zhang Y. Enhanced fracture toughness of pressureless-sintered SiC ceramics by addition of grapheme. *J. Mater. Sci. Technol.* 2016. Vol. 32. No. 7. P. 633—638.

6. Vorotilo S., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A. Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics TaSi₂-SiC with hierarchical structure and superior properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. No. 2. P. 433–443.
7. Du S.X., Zhang K., Wen M., Ren P., Meng Q.N., Zhang Y.D., Zheng W.T. Crystallization of SiC and its effects on microstructure, hardness and toughness in TaC/SiC multilayer films. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 613–621.
8. Luo H., Chen W., Zhou W., Long L., Deng L., Xiao P., Li Y. Carbon fiber/Si₃N₄ composites with SiC nanofiber interphase for enhanced microwave absorption properties. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 15. P. 12328–12332.
9. Ayral R.M., Rouessac F., Massoni N. Combustion synthesis of silicon carbide assisted by a magnesium plus polytetrafluoroethylene mixture. *Mater. Res. Bull.* 2009. Vol. 44. No. 11. P. 2134–2138.
10. Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplast. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1991. Vol. 27 (6). P. 720–724.
11. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshal D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1981. Vol. 64. P. 533–538.
12. Liu G., Chen K., Li J. Combustion synthesis: An effective tool for preparing inorganic materials. *Scripta Mater.* 2018. Vol. 157. P. 167–173.
13. Yang Z., Li Z., Ning T., Zhang M., Yan Y., Zhang D., Cao G. Microwave dielectric properties of B and N co-doped SiC nanopowders prepared by combustion synthesis. *J. Alloys and Compd.* 2019. Vol. 777. P. 1039–1043. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.067>.
14. Dąbrowska A., Bzymek A., Huczko A. In situ diagnostics of the SiC nanostructures growth process. *J. Crystal Growth.* 2014. Vol. 401. P. 376–380.
15. Chu A., Zhang D., Guo S., Qu X. Polyacrylamide-assisted combustion-carbothermal synthesis of well-distributed SiC nanowires. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 10. Pt. B. P. 14585–14591.
16. Zheng C.-S., Yan Q.-Z., Xia M. Combustion synthesis of SiC/Si₃N₄-NW composite powders: The influence of catalysts and gases. *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. No. 6. P. 4549–4554.
17. Potanin A.Yu., Zvyagintseva N.V., Pogožhev Yu.S., Levashov E.A., Rupasov S.I., Shtansky D.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Silicon carbide ceramics SHS-produced from mechanoactivated Si-C-B mixtures. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2015. Vol. 24. No. 3. P. 119–127.
18. Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе ZrB₂-SiC-MoSi₂. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2017. No. 6. С. 63–69. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69).

Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A. Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in the ZrB₂-SiC-MoSi₂ system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 1. P. 76–81.

ВАЛЕНТИНУ АЛЕКСЕЕВИЧУ ЧАНТУРИЯ – 80 ЛЕТ

15 октября 2018 г. исполнилось 80 лет Валентину Алексеевичу Чантурия – выдающемуся ученому и организатору науки в области переработки минерального сырья, академику РАН, руководителю ведущей научной школы России «Физико-химические методы разделения минеральных компонентов в процессах обогащения полезных ископаемых».

Научно-исследовательская деятельность В.А. Чантурия началась в 1962 г. после окончания Московского института стали и сплавов. Сначала он работал в Институте горного дела им. А.А. Скочинского, где защитил кандидатскую диссертацию, затем в Институте обогащения твердых горючих ископаемых и Институте физики Земли им. О.Ю. Шмидта, там же защитил докторскую диссертацию.

В 1977 г. Валентин Алексеевич перешел на работу в Институт проблем комплексного освоения недр (ИПКОН), где прошел должностной путь от руководителя профильной лаборатории до директора института (2003–2011 гг.). В 1990 г. избран членом-корреспондентом, а в 1994 г. – академиком РАН. В настоящее время В.А. Чантурия является главным научным сотрудником ИПКОН им. акад. Н.В. Мельникова РАН, научным руководителем отдела проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья, а также аналитического центра изучения природного вещества при комплексном освоении недр. Отдел выполняет работы в рамках «Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы», разд. VIII «Науки о Земле», подразд. «Комплексное освоение и сохранение недр Земли, инновационные процессы, разработка месторождений полезных ископаемых и глубокая переработка минерального сырья».

Исключительно велики заслуги акад. В.А. Чантурия в развитии теории и практики обогащения полезных ископаемых. Достижения в этой области основаны на фундаментальных исследованиях механизма дезинтеграции поверхностных свойств



минералов и взаимодействия реагентов с минералами, базирующегося на современных представлениях физики твердого тела и химии поверхностных явлений. Практические результаты исследований нашли применение на ряде горных предприятий России (АК «АЛРОСА», ОАО «Севералмаз», ОАО «УГМК», ОАО «Учалинский ГОК» и др.). В последние годы Валентином Алексеевичем обоснованы основные направления фундаментальных исследований и прорывные технологии в области глубокой и комплексной переработки минерального

сырья, реализация которых в промышленности обеспечит получение готовой продукции, конкурентоспособной на мировом рынке как по экологическим, так и по экономическим критериям.

В.А. Чантурия является автором более 450 научных трудов, в том числе 15 монографий и 55 изобретений и патентов.

Весьма обширна научно-организационная, педагогическая и общественная деятельность В.А. Чантурия. В рамках возглавляемой им научной школы подготовлено 45 докторов и кандидатов наук. Он является председателем Научного совета РАН по проблемам обогащения полезных ископаемых, председателем диссертационного совета ИПКОН РАН, профессором Горного института НИТУ «МИСиС», членом редколлегий журналов «Обогащение руд», «Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых», «Горный журнал», а также ряда зарубежных изданий.

Благодаря усилиям Валентина Алексеевича, ежегодно под его председательством с 1978 г. проводятся международные совещания «Плаксинские чтения», на которых рассматриваются новые направления фундаментальных исследований и прогрессивные технологии комплексной и глубокой переработки природного и техногенного минерального сырья.

По инициативе и под руководством акад. В.А. Чантурия, возглавившего Национальный оргкомитет, при поддержке Президиума РАН и Правительства РФ с 17 по 20 сентября 2018 г. впервые за последние 50 лет в России и впервые в г. Москве

состоялся XXIX Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых (IMPC-2018) и организована выставка IMPC 2018 EXPO, которые собрали около 2000 делегатов из 40 стран. По оценкам участников и гостей этого крупнейшего международного форума, конгресс прошел на самом высоком научном и организационном уровне, и в этом безусловная заслуга Валентина Алексеевича.

Достижения В.А. Чантурия во всех сферах его многогранной и плодотворной деятельности отмечены орденом «За заслуги перед Отечеством» IV степени, орденами «Знак Почета», «Дружбы», медалями. Он — лауреат премий Совмина СССР, Правительства Российской Федерации, Президиума РФ в области образования и ряда других научных премий, награжден золотыми знаками «Горняк России» и «Горняцкая слава» I степени.

Международное признание В.А. Чантурия как современного лидера в области обогащения полезных ископаемых выразилось в избрании его членом Сербской инженерной академии. Он также является действительным членом Международной академии экологии, безопасности человека и природы и вице-президентом Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых.

Валентин Алексеевич всегда полон энергии, вдохновения и новых научных идей, которыми щедро делится с коллегами, молодыми учеными, аспирантами и студентами.

Научно-техническая общественность поздравляет Валентина Алексеевича Чантурия с юбилеем и желает ему крепкого здоровья, счастья, благополучия и дальнейших творческих успехов.

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 расходуемых реагентов и складированных отходов. Приведены методики оптимизации процессов и аппаратно-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.