Известия высших учебных заведений
ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Журнал издается с 1958 г. Выходит 6 раз в год

1 2015

Учредители

ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ЗАО «Калвис» (издатель)

Журнал включен в систему РИНЦ и Перечень ВАК периодических научно-технических изданий, рекомендуемых для публикации диссертаций на соискание ученой степени, а также переводится американским издательством «Аллертон Пресс»

Адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС, редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (корп. 4г, оф. 203)

Тел. / факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://www.nmt.misis.ru
http://www.kalvis.ru

Ведущий редактор
О.В. Соснина

Дизайн и верстка
Е.А. Легкая

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г.

ПИ № ФС77-22637

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 9,25
Сдано в набор 15.01.2015 г.
Подписано в печать 16.02.2015 г.
Отпечатано в типографии ИД ООО «Роликс», г. Москва

© , НИТУ «МИСиС», ЗАО «Калвис», 2000 г.

© «Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия», МИСиС, ЗАО «Калвис», 2000 г.

© «Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия», 2015 г.

Главный редактор

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Заместитель главного редактора

Ракова Н.Н. – канд. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Редакционная коллегия

Алкацев М.И. – докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ) (г. Владикавказ)
Арутюнов В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Вольдман Г.М. – докт. хим. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва)
Галкин С.П. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Горячев Б.Е. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Гречников Ф.В. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., СГАУ (г. Самара)
Денисов В.М. – докт. хим. наук, проф., СФУ (г. Красноярск)
Дробот Д.В. – докт. хим. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва)
Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН (г. Екатеринбург)
Золоторевский В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Игнаткина В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Ильин А.А. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАТИ–РГТУ (г. Москва)
Лебедев В.А. – докт. хим. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)
Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Мальцев В.В. – канд. техн. наук, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва)
Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)
Медведев А.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)
Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИрГТУ (г. Иркутск)
Пикунов М.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Поляков П.В. – докт. хим. наук, проф., СФУ (г. Красноярск)
Рычков В.Н. – докт. хим. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург)
Салихов З.Г. – докт. техн. наук, проф., ИПУ РАН (г. Москва)
Сборщиков Г.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф., НМСУ «Горный» (г. Санкт-Петербург)
Стрижко Л.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Федоров А.Н. – канд. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Чекмарев А.М. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ (г. Москва)
Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС» (г. Москва)
Louzguine D.V. – Prof., Dr., Tohoku Univ. (Japan)
McCloskey J.W. – Prof., Dr., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech. (USA)
Oye H.A. – Prof., Dr., Norw. Univ. of Sci. and Technol., Trondheim (Norway)
Sadoway D. – Prof., Dr., Massachusetts Inst. of Technol., Boston (USA)
Steinhardt R. – Prof., Dr., Technische Universitat Bergakademie Freiberg (Germany)
Verhaege M. – Prof., Dr., Univ. of Gent (Belgium)
Zouboulis A.I. – Prof., Dr., Aristotle Univ. of Thessaloniki (Greece)

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

3 **Игнаткина В.А., Бочаров В.А.**
Выбор сульфгидрильных собирателей при флотации сульфидов цветных металлов из упорных руд цветных металлов

Металлургия цветных металлов

11 **Хазиева Э.Б., Набойченко С.С., Болатбаев К.Н.**
Влияние лигносульфонатов на скорость цементации меди цинком

15 **Васёха М.В., Путинцев Н.М.**
Повышение отдачи цветных металлов железистыми кеками медно-никелевого производства

18 **Артамонов В.П., Артамонов В.В., Быков П.О., Жидкова Е.В., Елюбаев Ж.Б.**
Исследование процесса травления меди в гидразине

22 **Королев Ю.М.**
Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов – экологически чистый технологический процесс

Литейное производство

28 **Лехов О.С., Турлаев В.В., Туев М.Ю., Ухлов И.В.**
Автоматизированный расчет параметров установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для производства листа из цветных металлов и сплавов

33 **Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю., Кривопалов Д.С., Черников Д.Г.**
Влияние структуры шихтовых заготовок, перегрева и времени выдержки расплавов на свойства сплавов Al–5мас.%Cu в жидком и твердом состояниях

Обработка металлов давлением

39 **Березин И.М., Залазинский А.Г., Долматов А.В.**
Моделирование процесса полунепрерывного выдавливания пористой заготовки

45 **Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Астрашабов И.О., Сидельников С.Б., Белан Н.А.**
Моделирование процесса горячей объемной штамповки поковки из алюминиевого сплава АК6

49 **Костышев В.А., Хаймович А.И.**
Аналитическое моделирование эволюции микроструктуры титановых сплавов при высокоскоростной штамповке лопаток газотурбинных двигателей

57 **Баглюк Г.А., Хоменко А.И.**
Особенности деформированного состояния пористых заготовок при их закрытой и открытой горячей штамповке

63 **Ерисов Я.А., Гречников Ф.В., Прибытков Д.А.**
Исследование влияния режимов холодной прокатки и термообработки на механические свойства и структуру листов из хромоциркониевой бронзы БрХ1Цр

Порошковая металлургия цветных металлов и сплавов

68 **Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю.**
О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

3 **Ignatkina V.A., Bocharov V.A.**
Selection of Sulfhydril Collectors for Flotation of Sulfides of Nonferrous Metals from Refractory Ores of Nonferrous Metals

Metallurgy of Nonferrous Metals

11 **Khazieva E.B., Naboichenko S.S., Bolatbaev K.N.**
Influence of Lignosulphonates on the Cementation Velocity of Copper with Zinc

15 **Vasekha M.V., Putintsev N.M.**
An Increase in Extraction of Nonferrous Metals from Ferrous Cakes of the Copper-Nickel Production

18 **Artamonov V.P., Artamonov V.V., Bykov P.O., Zhidkova E.V., Elybaev Zh.B.**
Investigation into Etching of Copper in Hydrazine

22 **Korolev Yu.M.**
Deposition of Tungsten by Reduction of Its Hexafluoride with Hydrogen under the Stoichiometric Component Ratio – Environmentally Pure Production Process

Casting Production

28 **Lekhov O.S., Turlaev V.V., Tuev M.Yu., Ukhlov I.V.**
Automated Calculation of Parameters of the Installation for the Combined Continuous Casting and Deformation for Sheet Production from Nonferrous Metals and Alloys

33 **Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Krivopalov D.S., Chernikov D.G.**
Influence of the Structure of Charge Billets, Overheating, and Holding Time of Melts on the Properties of Al–5wt.%Cu Alloys in the Liquid and Solid States

Pressure Treatment of Metals

39 **Berezin I.M., Zalazinskii A.G., Dolmatov A.V.**
Simulation of Semicontinuous Extrusion of a Porous Billet

45 **Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Astrashabov I.O., Sidel'nikov S.B., Belan N.A.**
Simulation of Hot Stamping of the Forged Piece Made of AK6 Aluminum Alloy

49 **Kostyshev V.A., Khaimovich A.I.**
Analytical Modeling of the Microstructure Evolution of Titanium Alloys during High-Speed Stamping of the Blades of Gas-Turbine Engines

57 **Baglyuk G.A., Khomenko A.I.**
Features of the Deformation Mode of Porous Billets during Their Closed and Open Hot Stamping

63 **Erisov Ya.A., Grechnikov F.V., Pribytkov D.A.**
Investigation into the Influence of the Modes of Cold Rolling and Thermal Treatment on the Mechanical Properties and Structure of the Sheets Made of BRKh1TsR Chromium – Zirconium Bronze

Powder Metallurgy of Nonferrous Metals and Alloys

68 **Amosov A.P., Titova Yu.V., Maidan D.A., Ermoshkin A.A., Timoshkin I.Yu.**
Application of the Nanopowder Production of Azide SHS Technology for the Reinforcement and Modification of Aluminum Alloys

УДК: 622.765.06
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-3-11

ВЫБОР СУЛЬФГИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ УПОРНЫХ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2015 г. **В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 14.04.14 г., подписана в печать 22.04.14 г.

Проведен анализ методов выбора селективных собирателей. Приведена методика расчета показателей абсолютной жесткости, абсолютной электроотрицательности, реакционной способности соединений. Выявлено соответствие между результатами теоретических расчетов реакционной способности сульфгидрильных собирателей и экспериментальными результатами адсорбции, флотации сульфгидрильными собирателями мономинеральных фракций халькопирита, галенита, пирита. Прогноз собирательной активности на основе расчетов осложнен особенностями химического состава природных сульфидов, дефектностью поверхности, связанными с генезисом минералов руды в месторождении. На основе теоретических и экспериментальных исследований выделены дитиофосфаты и тионокарбаматы как основные компоненты селективных композиций собирателей для флотации колчеданных руд цветных металлов. Комплексом адсорбционных исследований в условиях беспенной флотации, анализом ИК-спектров МНПВО концентратов беспенной флотации показано, что неоптимальное соотношение слабоактивных по отношению к пириту компонентов приводит к значительному увеличению флотируемости пирита. При доли неионогенного собирателя в композиции менее 40–60 % возрастают суммарная сорбция компонентов сочетания сульфгидрильных собирателей и флотируемость пирита. Сформулирован механизм действия, который определяет селективность действия композиций сульфгидрильных собирателей при флотации сульфидов.

Ключевые слова: флотация, сульфиды, селективные сульфгидрильные собиратели, адсорбция, константы, расчет, эксперимент, механизм действия.

Methods of selection of selective collectors are analyzed. The procedure of calculation of characteristics of absolute rigidity, absolute electronegativity, and reaction ability of compounds is presented. The correspondence between the results of theoretical calculations of the reaction ability of sulfhydril collectors and experimental results of adsorption and flotation of monomineral fractions of chalcopyrite, galenite, and pyrite by sulfhydril collectors is revealed. The prediction of the collecting activity based on calculations is complicated by the features of the chemical composition of natural sulfides and defectiveness of the surface associated with the genesis of ore minerals in the deposit is revealed. Dithiophosphates and thionocarbamates are isolated as main components of selective compositions of collectors for flotation of pyrite ores of nonferrous metals based on theoretical and experimental investigations. It is shown by the complex of adsorption investigations in conditions of nonfrothing flotation and analysis of the IR frustrated total internal reflection (FTIR) spectra of concentrates of nonfrothing flotation that the nonoptimal ratio of components weakly active relative to pyrite leads to a considerable increase in pyrite floatability. Sorption of components of the sulfhydril collector and pyrite floatability increase with the fraction of a nonionogenic collector in the composition lower than 40–60%. The action mechanism, which determines the action selectivity of sulfhydril collectors during the flotation of sulfides, is determined.

Keywords: flotation, sulfides, selective sulfhydril collectors, adsorption, constants, calculation, experiment, action mechanism.

Введение

Вовлечение в переработку упорного минерального сульфидного сырья, которое характеризуется неравномерной вкрапленностью рудных минералов и тонким взаимопрорастанием рудных и породных минералов, повышенным содержанием пирита, пирротина, наличием их разных генераций, разнообразием и непостоянством минеральных форм меди, присутствием разных модификаций сфалерита, при одновременном возрастании требований к товарным концентратам, требует разработки новых технологических режимов флотации [1].

Сульфидные минералы обладают близкими технологическими свойствами, поэтому использование селективных реагентных режимов и прежде

Игнаткина В.А. *– докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.*

Бочаров В.А. *– докт. техн. наук, профессор той же кафедры.*

Таблица 1
Классификация методов выбора селективных собирателей

Расчетные	Экспериментальные
Произведения растворимости малорастворимых соединений собирателей с катионами металлов, входящих в кристаллическую структуру разделяемых минералов [3]	Потенциометрические исследования осаждения катионов металлов сульфгидрильными собирателями [4]
Значение электродных потенциалов электродов второго рода [4]	Потенциометрические исследования изменений значений электродных потенциалов минеральных электродов в растворе собирателя [5]
Расчет энергии Гиббса на основе констант малорастворимых соединений, который указывает на химическое сродство между катионом металла и анионом сульфгидрильного собирателя [3]	Контактный метод (измерение методом индукции) [6]
Квантомеханические (квантохимические): – расчет с использованием специальных программ квантохимического расчета; – полуэмпирические расчеты на основании энергетических характеристик атомов, входящих в состав молекул [7, 8]	Релаксационные характеристики растворов собирателей [9] Измерение краевого угла смачивания [10] Поверхностное давление пленки собирателя [11] Флотация (беспенная и пенная) [6]

всего сульфгидрильных собирателей по-прежнему актуально. На состояние поверхности сульфидных минералов значительное влияние оказывают окислительно-восстановительные процессы, протекающие в жидкой фазе пульпы [2]. Наиболее часто для целенаправленного изменения свойств поверхности сульфидных минералов применяют именно реагентные режимы, реже — электрохимическую обработку пульпы, другие физические воздействия. Собиратели отвечают за повышение гидрофобности поверхности минералов. В этой связи все большее значение приобретает выбор собирателей, способствующих увеличению контрастности поверхностных свойств разделяемых минералов.

Существуют следующие экспериментальные и расчетные методы предварительного выбора селективных собирателей: см. табл. 1.

Расчет химического сродства по изменению энергии Гиббса ограничен доступностью справочных данных по применяемым ионогенным собирателям. Широко известны термодинамические константы малорастворимых соединений тяжелых металлов с сульфгидрильными собирателями с разными солидофильными группами, но с этиловым углеводородным радикалом, установленные исследованиями под руководством И.А. Каковского [3]. Для неионогенных малополярных соединений данные по константам устойчивости «металл—лиганд» в справочной литературе отсутствуют [4, 12, 13].

Популярные в последнее время квантохимические расчеты, выполняемые в нашей стране под руководством П.М. Соложенкина [7], А.В. Куркова [14], Н.Л. Медяник [15] и др., имеют свои ограничения в области создания адекватных изучаемым системам моделей. Во флотационной системе помимо молекул органических соединений участвует минерал, имеющий неоднородный химический состав и дефектность поверхности, что значительно влияет на реакционную способность; взаимодействие собирателя и минерала протекает в воде, которая изменяет состояние реагентов и поверхность минералов. Развитие квантохимического подхода ограничивается современным уровнем машинного ресурса и доступностью программного обеспечения.

К наиболее простым в реализации относятся потенциометрические методы, которые позволяют соотнести экспериментальные данные как при исследовании валентно-насыщенных соединений (для контроля используют ионоселективные электроды), так и при взаимодействии с сульфидными минералами (минеральные электроды). Тем не менее реализация потенциометрических методов требует наличия специальных приборов для выполнения комплекса исследований, ионоселективных или минеральных электродов [4].

Наиболее традиционным является применение флотационных методов для проведения прямых экспериментов на мономинеральных фракциях

методом беспенной флотации с помощью трубки Халлимонда или пенной флотации (лабораторные механические флотомашины). Возможно определение времени индукции пузырька воздуха к минералу в растворе собирателя на контактном приборе [6].

Использование принципа Пирсона для качественной классификации минералов и собирателей с целью прогноза их потенциального взаимодействия при флотации впервые были предложено А.В. Глембоцким [16], а затем привлечено для описания механизма взаимодействия окисленных минералов и оксигидрильных собирателей А.В. Курковым [14]. В настоящее время расчет показателей абсолютной жесткости и абсолютной электроотрицательности может быть выполнен с применением широкодоступных данных по потенциалам ионизации, сродству к электрону, что позволяет спрогнозировать потенциальную химическую активность взаимодействия через степень перекрывания орбиталей сопряженных «кислотно-основных пар» [14, 16, 17].

Катионы металлов, относящиеся к жестким кислотам, образуют комплексы в основном с O-донорными лигандами, в то время как мягкие кислоты — с P, S-донорными. N-донорные лиганды занимают промежуточное положение. Жесткость оснований изменяется в том же порядке, что и электроотрицательность [18—20].

Мягкие кислоты и основания (сульфидные минералы и сульфгидрильные собиратели) склонны к образованию преимущественно ковалентных связей, жесткие кислоты и основания (окисленные минералы и оксигидрильные собиратели) — преимущественно ионных связей (например, наиболее жесткая кислота — флюорит).

Адсорбционные исследования взаимодействия собирателей с поверхностью минералов играют важную роль в установлении механизма взаимодействия флотационных реагентов с минералами, в том числе с сульфидами [6, 21].

Интересные результаты получают при постановке экспериментов *in situ* как при тонких физико-химических исследованиях, так и в условиях микрофлотации [22].

Целью данной работы является анализ расчетных и экспериментальных данных, соотнесение результатов теоретических исследований собирательной активности и экспериментальных данных адсорбции в разных условиях.

Методы и материалы исследований

Теоретические исследования включают расчеты показателей абсолютной жесткости (η) сульфгидрильных собирателей и сульфидного неорганического соединения, абсолютной электроотрицательности (χ), степени перекрывания зарядов (ΔN) от основания «*b*» (сульфгидрильный собиратель) к кислоте «*a*» (сульфид), реакционной способности (ψ) сульфгидрильных собирателей, проведенные по следующим формулам [19, 20]:

$$\eta = (I - A)/2,$$

$$\chi = (I + A)/2,$$

$$\Delta N = \frac{\chi_a - \chi_b}{\eta_a + \eta_b},$$

$$\psi = \chi/\eta,$$

где I — энергия ионизации, эВ; A — сродство к электрону, эВ.

Адсорбционные исследования собирателей на сульфидах проведены в статических условиях и в условиях беспенной флотации при отношении Т : Ж = = 1 : 100 (0,5 г минерала в 50 мл раствора собирателя соответствующей концентрации); время перемешивания на магнитной мешалке — 25 мин; исходная величина pH = 8,5÷8,7 соотносится с достаточно хорошей флотируемостью всех сульфидных минералов; крупность минералов составляла –44 + + 10 мкм.

Использованы следующие сульфгидрильные собиратели: этиловый ксантогенат, бутиловый ксантогенат, изобутиловый дитиофосфат, O-изопропил-N-метилтионокарбамат (ИТК), диэтилдитиокарбамат (ДЭДК); чистота реагентов — не ниже марки ХЧ.

Концентрации сульфгидрильных собирателей контролировали на UV-VIS-NIR-спектрофотометре «Cary 6000» с применением специальной программы «Calibration». Величину адсорбции определяли по разнице концентраций реагента в исходном растворе и в фильтрате по завершении опыта.

В табл. 2 приведены характеристики исследованных минералов, элементный состав установлен с помощью РФА на спектрофотометре «Shimadzu XRF-1800». Удельную поверхность сульфидных минералов определяли методом БЭТ (низкотемпературная адсорбция азота) на анализаторе «Nova».

Таблица 2
Основные характеристики образцов сульфидных мономинералов

Минерал	Крупность, мкм	Элементный состав, мас.%						Удельная поверхность, $м^2/г$	Тип проводимости
		Cu	Fe	Zn	Pb	S	Другие примеси		
Пирит 1	–44 + 10	0,01	45,46	Отс.	Отс.	54,50	0,62	0,440	*n, p*
Пирит 2	–44 + 10	0,10	45,81	Отс.	0,20	51,70	2,19	0,379	*n, p*
Халькопирит	–44 + 10	32,29	28,65	0,38	0,71	36,79	1,18	0,367	*n*
Сфалерит	–44 + 10	0,11	5,58	53,55	1,17	33,20	6,39	0,864	*p*
Галенит	–44 + 10	0,13	0,69	1,17	82,2	11,40	4,41	0,520	*n*

Таблица 3
Результаты расчета «мягких» кислот и оснований

Соединение	η, эВ	χ, эВ	ψ	ΔN				
				C_2H_5OCSS	$(C_2H_5)_2NCSS$	C_4H_9OCSS	$(C_4H_9)_2OOPSS$	$C_3H_7OCSNHCH_3$ (ИТК)
FeS	3,89	5,23	1,34	–0,1648	–0,1512	–0,1646	–0,1655	–0,1651
FeS_2	4,18	5,35	1,28	–0,1480	–0,1344	–0,1474	–0,1485	–0,1483
$CuFeS_2$	3,75	5,29	1,41	–0,1609	–0,1470	–0,1606	–0,1616	–0,1613
ZnS	4,40	5,48	1,25	–0,1321	–0,1184	–0,1311	–0,1324	–0,1324
PbS	3,64	5,25	1,44	–0,1670	–0,1531	–0,1668	–0,1677	–0,1674
C_2H_5OCSS	5,82	6,83	1,17					
C_4H_9OCSS	5,59	6,79	1,21					
$(C_4H_9)_2OOPSS$	5,72	6,82	1,19					
$(C_2H_5)_2NCSS$	5,57	6,66	1,19					
$C_3H_7OCSNHCH_3$ (ИТК)	5,80	6,83	1,18					

На основании результатов измерений зондовым методом величин ТЭДС сульфидов определен тип проводимости их образцов.

Смешанный (*n, p*) тип проводимости пирита является типичным для колчеданных руд Уральского региона, что значительно затрудняет подавление данного типа пирита и селективную флотацию сульфидов цветных металлов.

Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 3 приведены результаты расчета абсолютной жесткости, абсолютной электроотрицательности в мягкой сопряженной паре по вышеуказанным формулам. Заметим, что по абсолютной жесткости и реакционной способности целесообразно сравнивать неорганические и органические соединения как независимые между собой системы. Среди неорганических сульфидов наиболее мягкой кислотой является сульфид свинца, а наиболее жесткой — сульфид цинка. Среди неорганических сульфидных соединений (см. табл. 3) наиболее высокой реакционной способностью (ψ) обладают сульфид свинца (1,44) и медный колчедан (1,41), наименьшей — сульфид цинка (1,25). Согласно расчетным данным по рассматриваемым собирателям, бутиловый ксантогенат — наиболее реакционноспособное соединение. Теоретически наибольшая степень переноса заряда соответствует взаимодействию сульфгидрильных собирателей с сульфидом свинца.

Результаты расчетов согласуются с известными данными практики, что наиболее флотационно-активным сульфидом является галенит. Вместе с тем подобные теоретические расчеты целесообразно применять на предварительном этапе исследований по выбору собирателей, поскольку электронное строение природных минералов значительно отли-

чается от их химической структурной формулы неорганического соединения.

На рис. 1—3 приведены изотермы адсорбции сульфгидрильных собирателей, полученные в статических условиях.

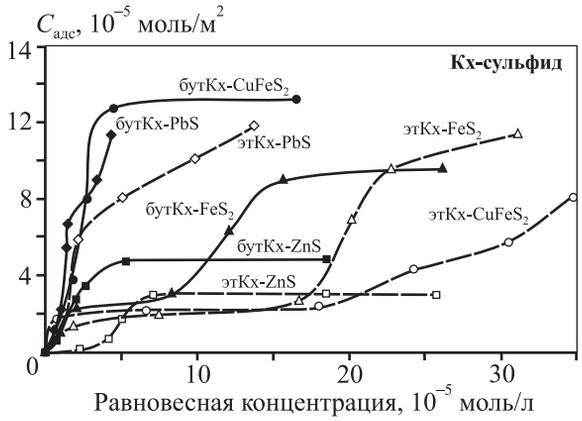


Рис. 1. Изотермы адсорбции ксантогенатов на сульфидных минералах

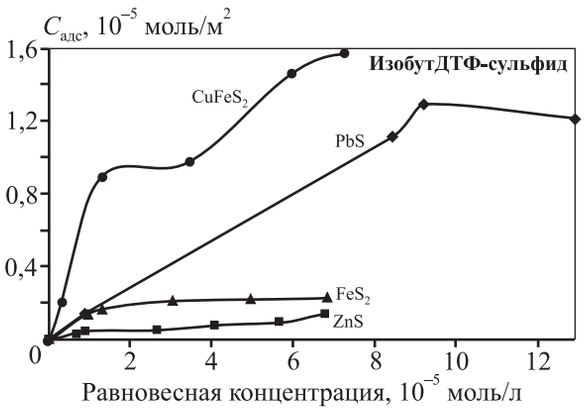


Рис. 2. Изотермы адсорбции изобутилового дитиофосфата на сульфидных минералах

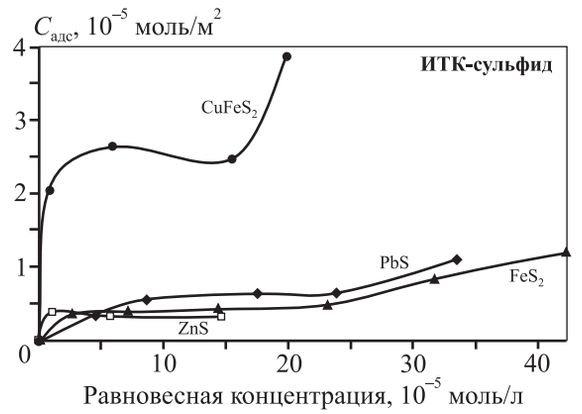


Рис. 3. Изотермы адсорбции ИТК на халькопирите, галените, сфалерите, галените

Результатами адсорбционных исследований показано, что при высоких исходных концентрациях собирателей ($C_{исх} > 10^{-3}$ моль/л) на всех сульфидах наблюдается полимолекулярная адсорбция. Наибольшая величина адсорбции принадлежит ксантогенатам по отношению к галениту и халькопириту. Дитиофосфат и ИТК обладают повышенной адсорбционной активностью к халькопириту. В реальных условиях флотации в жидкой фазе концентрация сульфгидрильных собирателей ниже, чем требуется для протекания полимолекулярной адсорбции.

На рис. 4 приведены данные относительной адсорбции сульфгидрильных собирателей на пирите 1 и халькопирите в условиях беспенной флотации. Установлено, что для бутилового ксантогената максимальная относительная адсорбция для халькопирита достигает 100 % при исходной концентрации бутКх $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, на пирите — 92 % при $C_{исх} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; для изобутилового ДТФ на халькопирите — 82 % при $C_{исх} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а на пирите — 75 % при более низкой исходной концентрации. Относительная адсорбция ИТК на халькопирите достигает 100 % при $C_{исх} = 7{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Область перегиба зависимости относительной адсорбции собирателя от его исходной концентрации в растворе соответствует величине максимальной хемосорбции органического соединения с активными центрами поверхности.

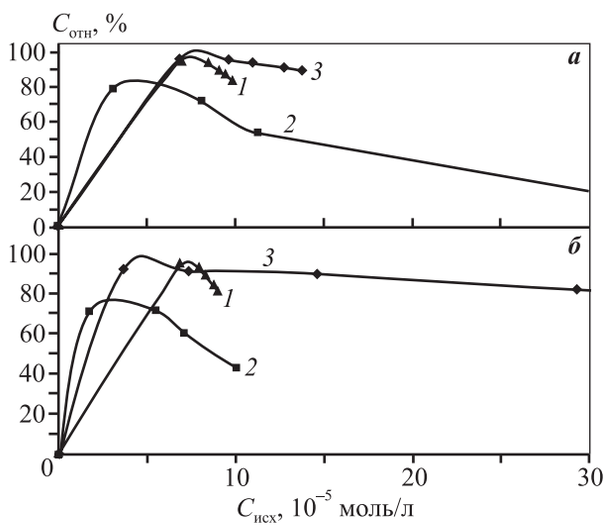


Рис. 4. Зависимость относительной адсорбции собирателя на сульфидном минерале (***а*** — на халькопирите, ***б*** — на пирите 1) от исходной концентрации собирателя в условиях беспенной флотации

1 — ИТК, ***2*** — изобутДТФ, ***3*** — бутКх

Таблица 4
Данные по адсорбции мономолекулярного слоя сульфгидрильных собирателей в условиях беспенной флотации

Собиратель	Халькопирит				Пирит 1			
	C_∞, 10^{-5} моль/м^2	K, 10^5 м^2/моль	$1/\alpha$, 10^5 л/моль	S, 10^{-20} м^2	C_∞, 10^{-5} моль/м^2	K, 10^5 м^2/моль	$1/\alpha$, 10^5 л/моль	S, 10^{-20} м^2
Бутиловый ксантогенат	3,55	2,59	1,43	4,6	2,27	5,65	1,16	7,3
Изобутиловый дитиофосфат	1,56	1,63	0,78	10,6	1,09	2,49	0,63	15,2
ИТК	2,38	12,54	2,50	6,2	1,70	9,87	1,00	9,7

Относительная адсорбция в статических условиях характеризуется более низкими значениями по сравнению с условиями беспенной флотации. Так, для халькопирита ряд снижения этого показателя имеет следующий вид: ИТК (90 %) ≈ бутКх (88 %) > > изобутДТФ (78 %); для пирита — бутКх (82 %) > > изобутДТФ (55 %) > ИТК (48 %).

Таким образом, величина адсорбции сульфгидрильных собирателей на сульфидах зависит от условий проведения эксперимента — в условиях флотации она выше.

Основная роль при беспенной флотации принадлежит монослою собирателя, что наблюдается при его исходной концентрации не более $5\cdot10^{-5}$ моль/л. Для определения параметров адсорбции использовано уравнение изотермы Ленгмюра. В координатах $C_{ост}/C_{адс} = f(C_{ост})$ получена линейная зависимость, по которой из тангенса угла наклона рассчитана максимальная величина адсорбции (C_∞), а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, позволяет вычислить константу адсорбции (K). Константа адсорбционной активности ($1/\alpha$) оценивает меру крутизны подъема изотермы адсорбции [10]. В табл. 4 приведены показатели адсорбции в условиях беспенной флотации.

Сравнение данных, представленных в табл. 4, показывает, что в условиях беспенной флотации константа адсорбционной активности ($1/\alpha$) выше для сульфгидрильных собирателей на халькопирите, так же как и величина максимальной адсорбции (C_∞). ИТК на халькопирите имеет наиболее высокие значения констант адсорбции ($K = 12{,}54\cdot10^5$ м^2/моль) и адсорбционной активности ИТК ($1/\alpha = 2{,}5\cdot10^5$ л/моль). Из анализа расчетной площади поверхности сульфидного минерала, приходящейся на адсорбированный собиратель, видно, что ее наибольшее значение ($S = 15{,}2\cdot10^{-20}$ м^2) соответствует адсорбции изобутилового дитиофосфата на поверхности пирита 1, а наименьшее ($S = 4{,}6\cdot10^{-20}$ м^2) — адсорбции бутилового ксантогената на халькопирите, что свидетельствует о «плотном» адсорбционном слое собирателя.

Адсорбция на поверхности сульфидных минералов связана с составом минералов. Так, увеличение массовой доли меди на единицу поверхности пирита приводит к росту адсорбции собирателя. При высоких исходных концентрациях ионогенных собирателей пирит 2 обладает большей адсорбционной способностью к сульфгидрильным собирателям по сравнению с халькопиритом (время адсорбции составляло 30 мин, диапазон $pH_{исх} = 7{,}0 \div 7{,}5$).

Как видно из данных табл. 5, если при исходной концентрации сульфгидрильных собирателей 10^{-4} моль/л адсорбция на пирите 2 и халькопирите сопоставима, то при высоких исходных концентрациях 10^{-3} моль/л величины абсолютной и относительной адсорбции для пирита 2 значительно выше по сравнению с халькопиритом.

Таблица 5
Влияние исходной концентрации собирателей на показатели адсорбции в статических условиях

Минерал	ДЭДК		Этиловый ксантогенат	
	$C_{адс}$, 10^{-5} моль/м^2	$C_{адс}$, %	$C_{адс}$, 10^{-5} моль/м^2	$C_{адс}$, %
$C_{исх} = 10^{-4}$ моль/л				
Пирит 2	3,6	100	2,3	100
Халькопирит	2,5	100	2,7	100
$C_{исх} = 10^{-3}$ моль/л				
Пирит 2	35,0	100	25,3	95,9
Халькопирит	10,0	36,5	6,6	24,5

Результаты данной серии экспериментов подтверждают известный технологический факт — снижение селективного выделения сульфидов меди при повышенных расходах ионогенного сульфгидрильного собирателя в условиях флотации колчеданных руд, что сохраняется также для высокощелочных известковых сред.

Сочетание сульфгидрильных собирателей разной степени ионогенности позволяет повысить селективность извлечения сульфидов меди по сравнению с сульфидами железа. Наилучшие результаты демонстрируют комбинации дитиофосфатов и тионокарбаматов, используемые в композициях собирателей Cytec, Tecrich, Механобр-Оргсинтез-Реагент, Бератон, МИСиС, других производителей и разработчиков флотационных реагентов. Эффективность действия подобного сочетания зависит от соотношения компонентов в композиции. Проблемы и перспективы применения новых собирателей на отечественных обогатительных фабриках подробно представлены в работе [23].

Нашими исследованиями влияния соотношения компонентов на результаты флотации установлено, что для сочетания изобутилового дитиофосфата с тионокарбаматом (ИТК), которые индивидуально обладают низкой флотационной активностью по отношению к пириту, существует область соотношений, которая, напротив, повышает флотационную активность пирита 1 (рис. 5).

Как видно из данных рис. 5, при уменьшении в сочетании мольной доли неионогенного собирателя (ИТК) резко возрастают сорбция компонентов и флотируемость пирита 1, хотя в меньшей степени, чем это проявляется для сочетания ИТК с бутиловым ксантогенатом. Дитиофосфатам соответствуют более низкие показатели адсорбции и окисляемости ионогенного компонента в сочетании.

ИК-спектры концентратов беспенной флотации пирита при определенной доле ИТК в сочетании с изобутиловым дитиофосфатом подтверждают наличие соотношения компонентов, при котором на спектре отражения фиксируются характеристические колебания связей в функциональных группах дитиофосфатов и тионокарбаматов (см. спектр *4* на рис. 6).

На ИК-спектрах МНПВО присутствуют характеристические полосы ν, $см^{-1}$: 729 — валентные колебания O—P—S (спектры *4* и *2*); 667 — валентные C=S тионокарбамата (спектры *4* и *1*); 482, 472 — слабые полосы S—S (спектры *2*, *4*); 346 — более интенсивные Me—S (спектры *2*, *4*).

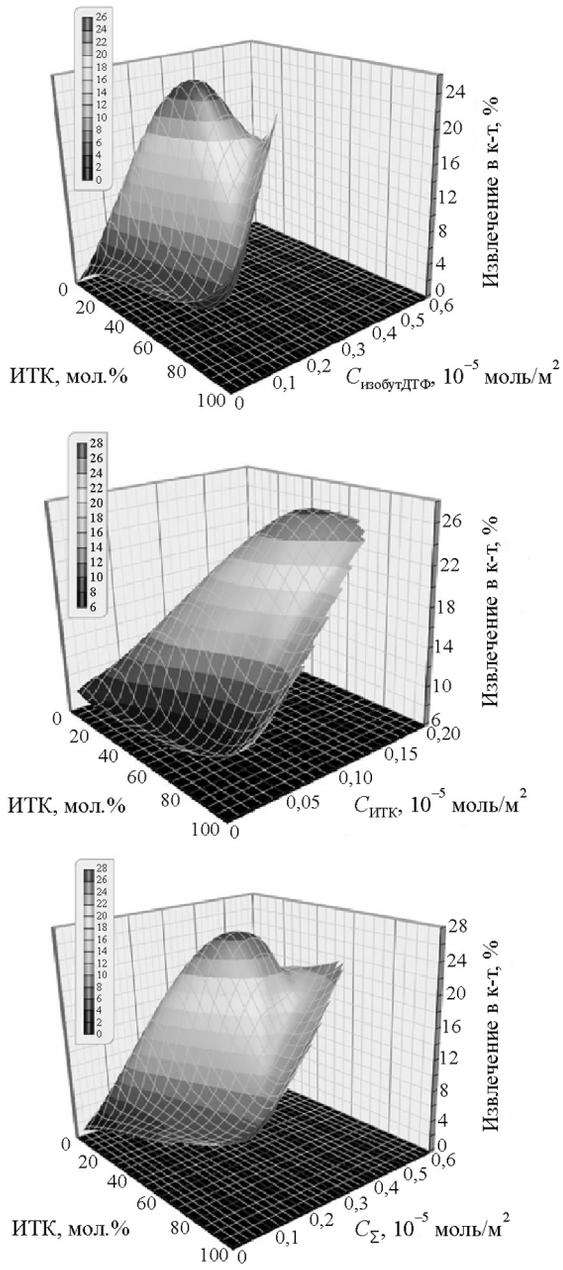


Рис. 5. Влияние доли ИТК (неионогенного малополярного собирателя) на величину адсорбции компонентов сочетания и флотируемость пирита 1

Подобное проявление валентных колебаний собирателей указывает на соадсорбцию ИТК, изобутилового ДТФ и, в меньшей степени, дисульфида.

Таким образом, механизм селективного действия сочетания сульфгидрильных собирателей заключается в адсорбции ионогенного компонента, который обладает наименьшим сродством к пириту (дитиофосфат) и низкой окисляемостью, и неионогенного

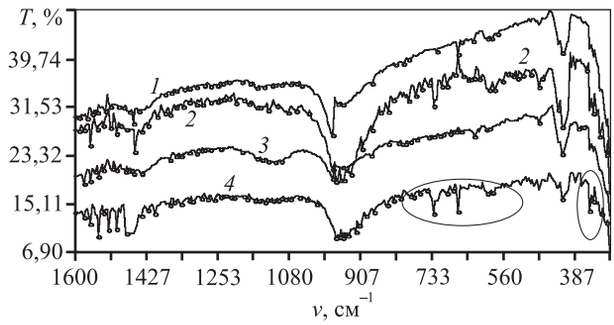


Рис. 6. ИК-спектры МНПВО пирита, перешедшего в концентрат беспенной флотации при использовании разных собирателей

1 – ИТК; ***2*** – изобутиловый ДТФ; ***3*** – исходный пирит; ***4*** – сочетание изобутилового дитиофосфата и ИТК (ИТК – 47 мол.%)

компонента, имеющего повышенное первоначальное адсорбционное сродство к сульфидному минералу — халькопириту (ИТК).

Выводы

1. Оценка селективности действия собирателей, выполненная на основе квантохимических расчетов, требует экспериментальной корректировки с учетом отклонения химического состава природного минерала от стехиометрического состава неорганического соединения, присутствия макро- и микродефектов, связанных с генезисом минералов руды в месторождении.

2. Экспериментальными адсорбционными исследованиями установлено, что область перегиба зависимости относительной адсорбции собирателя от его исходной концентрации в растворе соответствует величине его максимальной хемосорбции с активными центрами поверхности; дитиофосфат и ИТК обладают повышенной адсорбционной активностью к халькопириту; количественные результаты адсорбции зависят от примесного состава минерала.

3. Показано, что флотируемость пирита зависит от соотношения компонентов в сочетании сульфгидрильных собирателей. Выявлено, что неоптимальное соотношение индивидуально слабоактивных по отношению к пириту компонентов (диизобутилдитиофосфат и ИТК) приводит к значительному увеличению флотируемости пирита.

*Исследования выполнены при поддержке гранта фонда **РФФИ № 13-05-00245.***

Литература

1. *Бочаров В.А., Игнаткина В.А.* Технология обогащения полезных ископаемых. Т. 1. М.: Руда и металлы, 2007.
2. *Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М.* Химия флотационных систем. М.: Недра, 1982.
3. *Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А.* и др. Физико-химические основы теории флотации. М.: Наука, 1983.
4. *Кумок В.Н., Кулешов О.М., Карабин Л.А.* Произведение растворимости. Новосибирск: Наука, 1983.
5. *Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е.* Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008.
6. *Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б.* и др. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра, 1990.
7. *Solozhenkin P.M., Solozhenkin I.* // Proc. XIV Balkan Mineral Processing Congr. (Tuzla, 14—16 June 2011) / Ed. Suncica Masic. 2011. Vol. II. P. 570.
8. *Игнаткина В.А.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. № 1. С. 3.
9. *Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Козлов П.С.* и др. // Там же. 2009. № 2. С. 7.
10. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978.
11. *Кондратьев С.А.* Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. С. 150—186.
12. *Барон Н.М.* Краткий справочник физико-химических величин. СПб: Изд-во «Иван Федоров», 2002.
13. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical data of organic compounds. London: CaH, 1986.
14. *Курков А.В.* Основы теории и практики разработки флотационных реагентов и процессов для глубокого обогащения бедных комплексных руд редких металлов с целью создания малоотходных производств: Автореф. ... дис. докт. техн. наук. М.: ВНИИХТ, 1999.
15. *Медяник Н.Л., Гиревая Х.Я., Варламова И.А.* // Кокс и химия. 2006. № 1. С. 8.
16. *Глембоцкий А.В., Подвишенский Н.С., Иванков С.И.* // Цв. металлы. 1986. № 10. С. 87.
17. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.И.* и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
18. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1991.
19. Неорганическая химия. Физико-химические основы неорганической химии. Т. 1 / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Академия, 2004.

20. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
21. *Talonen P., Rastas J., Leppien J.O.* // Surf. Interface Anal. 1991. Vol. 17. P. 669.
22. *Hanumantha Rao K., Javadi A., Karlvist T.* et al. // Proc. XV Balkan Mineral Processing Congr. (Sozopol, 12—16 June 2013). Vol. 1. P. 51.
23. *Рябой В.И.* // Цв. металлы. 2011. № 3. С. 7.

УДК: 669.536
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-11-14

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА СКОРОСТЬ ЦЕМЕНТАЦИИ МЕДИ ЦИНКОМ

© 2015 г. **Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко, К.Н. Болатбаев**

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

Северо-Казахстанский государственный университет (СКГУ)
им. М. Козыбаева, г. Петропавловск, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 23.12.13 г., доработана 13.03.14 г., подписана в печать 18.03.14 г.

Исследован процесс цементационной очистки от меди растворов, полученных при автоклавном выщелачивании сульфидных цинковых концентратов, с использованием методики вращающегося диска. Показано негативное влияние лигносульфонатов на скорость процесса, определены его кинетические показатели, высказаны предположения о возможных причинах снижения скорости цементации.

Ключевые слова: цементация, лигносульфонат, поверхностно-активные вещества, медь, цинк.

Cementation removal of copper from solutions obtained during pressure leaching of sulfide zinc concentrates using the rotating disc method is investigated. The negative action of lignosulfonates of the process rate is shown, its kinetic parameters are determined, and assumptions on possible causes of lowering the cementation rate are expressed.

Keywords: cementation, lignosulphonate, surfactants, copper, zinc.

Введение

При автоклавном выщелачивании цинковых концентратов возможно достижение высоких показателей извлечения цинка. Выщелачивание концентратов проводят в присутствии ПАВ, чаще всего лигносульфонатов (ЛС), которые позволяют избежать пассивации поверхности сульфидных минералов элементной серой, а также предотвратить коагуляцию серы. Исходя из практики работы Балхашского цинкового завода (Респ. Казахстан) установлено, что оставшиеся в растворах после выщелачивания лигносульфонаты (или продукты их разложения) осложняют очистку растворов от хлора, железа при

Хазиева Э.Б. *– аспирант кафедры металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) УрФУ (620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: khazieva05@gmail.com.*

Набойченко С.С. *– докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, президент УрФУ, зав. кафедрой МТЦМ УрФУ. Тел.: (343) 375-48-93. E-mail: svmatyachenkov@yandex.ru.*

Болатбаев К.Н. *– докт. техн. наук, профессор кафедры органической химии и химии высокотемпературных соединений СКГУ (150000, Респ. Казахстан, Северо-Казахстанская обл., г. Петропавловск, ул. Университетская, 18).*

В работе принимал участие ***В.А. Свинцицкий*** *– студент этой кафедры СКГУ.*

нейтрализации, а также цементационную очистку от меди, кадмия, никеля и кобальта [1, 2].

Считается, что лигносульфонат имеет нерегулярную структуру макромолекулы, в которой фенилпропановые единицы связаны друг с другом простыми эфирными и углерод-углеродными связями [3]. Известен ряд работ, подтверждающих образование комплексных соединений ЛС с металлами [4, 5]. Молекулы ЛС в растворе склонны к агрегированию с формированием мицелл; этот процесс сопровождается изменением свойств растворов [6]. Появление мицелл объясняется снижением свободной энергии системы за счет изоляции гидрофобных групп от растворителя с помощью гидрофильных групп лигносульфоната (—COOH, —SO_3H, —OSO_3H) [7].

В настоящей работе исследовано влияние лигносульфоната натрия на цементацию меди цинком из модельных сульфатных растворов, полученных после выщелачивания сульфидных цинковых концентратов.

Методика проведения исследований

Опыты по цементации меди проводили с использованием методики вращающегося диска; его изготавливали из цинка марки Ц1, который вклеивали в обечайку из полиамида. Предварительно (перед опытами) диски очищали, полировали и обезжиривали. С учетом результатов ранее проведенных исследований [1] был выбран диапазон температур (298—348 K), концентраций (0,1—1,0 г/дм^3) лигносульфоната натрия (Котласский ЦБК), pH раствора (3,0—4,5), продолжительности опытов (19—900 с). Средний элементарный состав лигносульфоната, %: C — 53,46; H — 5,37; OCH_3 — 12,0; S — 5,02. Скорость вращения диска оставалась неизменной и составляла 550 об/мин. Величину pH регулировали добавлением серной кислоты. Растворы после цементации анализировали на остаточное содержание меди йодометрическим титрованием, а также с помощью спектрофотометра «Specord 250» (Analytic Jena) в диапазоне длин волн от 260 до 400 нм.

Удельную приведенную скорость цементации (W, моль/(см^2·с)) рассчитывали по формуле

$$W = (C^0_{Cu} - C^\tau_{Cu})V/(\tau S), \qquad (1)$$

где V — объем раствора, дм^3; C^0_{Cu}, C^τ_{Cu} — соответственно начальная и текущая концентрации меди, моль/дм^3; τ — продолжительность опыта, с; S — площадь диска (3,14 см^2).

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным (рис. 1), в отсутствие лигносульфоната натрия наибольшая скорость цементации меди была достигнута при pH = 3,5 и составила $6{,}91\cdot10^{-8}$ моль/(см^2·с). При тех же условиях в присутствии ЛС величина W повышается со снижением pH и достигает максимума при pH = 3 ($W = 6{,}63\cdot10^{-8}$ моль/(см^2·с)).

Сравнительный анализ кинетических зависимостей при различных концентрациях лигносульфонатов показал, что в условиях ограниченных их содержаний в растворе (<0,4 г/дм^3) и низких pH процессы восстановления меди развиваются более интенсивно и качественно, чем без ЛС (рис. 2). При этом на поверхности диска наряду с металлической медью образовывался осадок оксида меди (I). Дальнейшее увеличение концентрации ЛС в растворах свыше 0,4 г/дм^3 существенно ингибировало процесс

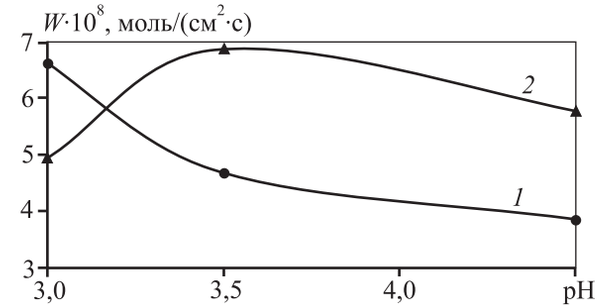


Рис. 1. Влияние pH на скорость цементации меди в присутствии лигносульфоната натрия (***1***) и без него (***2***)
T = 298 K, C^0_{Cu} = 0,2 г/дм^3, $C_{ЛС}$ = 0,1 г/дм^3

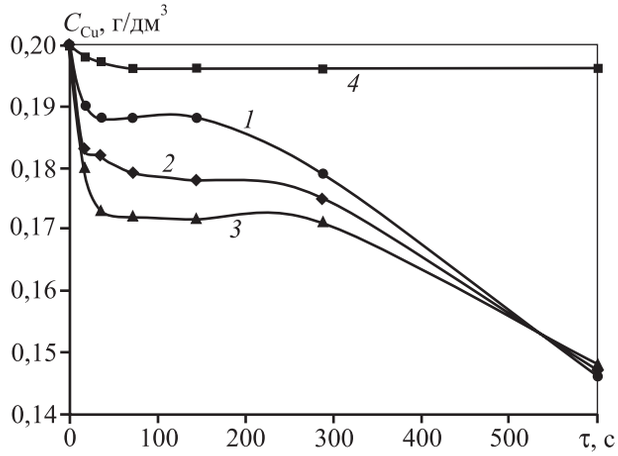


Рис. 2. Кинетика цементации меди из растворов в зависимости от расхода лигносульфоната натрия
T = 298 K, C^0_{Cu} = 0,2 г/дм^3, pH = 3
$C_{ЛС}$, г/дм^3: 0 (***1***); 0,2 (***2***); 0,4 (***3***); 0,8 (***4***)

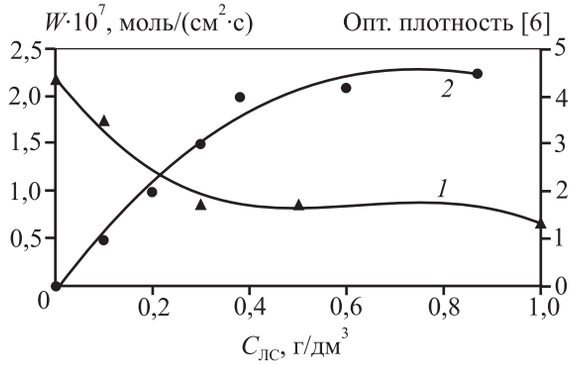


Рис. 3. Изменение скорости цементации меди (***1***) и оптической плотности (***2***) [6] растворов лигносульфоната натрия в зависимости от концентрации ЛС $T = 323$ K, $C^0_{Cu} = 0{,}5$ г/дм^3, pH = 4,5

восстановления. При этом в осадке практически не обнаружены включения оксида меди (I).

Скорость цементации меди при различных содержаниях лигносульфоната натрия и при более высоком значении pH = 4,5 (рис. 3) сначала ($C_{ЛС} \le$ $\le 0{,}3$ г/дм^3) резко снижается, а затем, при дальнейшем увеличении концентрации ЛС (до 1,0 г/дм^3), почти не изменяется. Заметим, что по данным [6] критическая концентрация мицеллообразования для большинства лигносульфонатов приблизительно равна 0,3 г/дм^3.

Вероятно, резкое снижение скорости цементации меди с $2{,}18\cdot10^{-7}$ до $0{,}9\cdot10^{-7}$ моль/(см^2·с) (табл. 1) связано с наличием в растворе отдельных групп ЛС, которые более активно подавляют цементацию. При $C_{ЛС} > 0{,}4$ г/дм^3 величина W практически не изменяется — по-видимому, в этой области возможна агрегация молекул лигносульфоната.

По данным [8], в условиях автоклавного выщелачивания адсорбция лигносульфоната на элементной сере растет с увеличением его содержания в растворе только до достижения критической концентрации мицеллообразования. Поэтому остаточная концентрация ЛС в растворе, как правило, не превышает концентрации мицеллообразования.

Скорость и полнота восстановления ионов меди (II) в присутствии лигносульфонатов существенно зависят от температуры. При высоких значениях pH и низких концентрациях ЛС скорость цементации меди при низких температурах существенно отличается в двух представленных в табл. 2 случаях, однако при повышенных температурах ($T \ge 323$ K) скорости процесса становятся сопоставимыми.

При низких значениях pH (3,0) и более высоких концентрациях лигносульфонатов (0,4 г/дм^3) при $T = 298$ K скорости цементации сопоставимы: $4{,}98\cdot10^{-8}$ и $4{,}79\cdot10^{-8}$ моль/(см^2·с) соответственно без ЛС и в присутствии ЛС, что, вероятно, связано с восстановлением ионов меди (II) лигносульфонатами и последующим образованием труднорастворимого оксида меди (I). Неполное развитие процессов восстановления ионов меди (II) при наличии ЛС и низких температурах позволяет предполагать возможность комплексообразования. Если в отсутствие ЛС скорость восстановления ионов меди при $T = 323$ K значительно увеличивается (с $4{,}98\cdot10^{-8}$ до $1{,}23\cdot10^{-7}$ моль/(см^2·с)), то в присутствии ЛС при данной температуре скорость цементации возрастает слабо (с $4{,}79\cdot10^{-8}$ до $5{,}44\cdot10^{-8}$ моль/(см^2·с)) за счет высвобождения ионов меди из разрушаемых комплексов. При $T > 338$ K, вероятно, происходит дальнейшее разрушение комплексных соединений, и при $T = 348$ K скорость восстановления ионов меди (II) повышается до $8{,}11\cdot10^{-8}$ моль/(см^2·с). Удельная скорость осаждения меди в присутствии лигносульфонатов при сопоставимых температурах ниже, чем в их отсутствие ($1{,}25\cdot10^{-7}$ моль/(см^2·с) при $T = 348$ K).

Таблица 1

Влияние концентрации лигносульфоната натрия на скорость цементации меди (pH = 4,5)

$C_{ЛС}$, г/дм^3	$W\cdot10^7$, моль/(см^2·с)	Степень подавления цементации, %
0	2,18	0
0,1	1,75	19,7
0,3	0,87	60,0
0,5	0,87	60,0
1,0	0,66	69,7

Таблица 2

Влияние температуры на скорость цементации меди при наличии лигносульфоната натрия и без него (C^0_{Cu} = 0,5 г/дм^3, pH = 4,5)

T, K	$W\cdot10^7$, моль/(см^2·с)	
	$C_{ЛС} = 0$ г/дм^3	$C_{ЛС} = 0{,}1$ г/дм^3
298	1,09	0,22
313	1,20	1,07
323	1,74	1,74
333	2,18	1,82

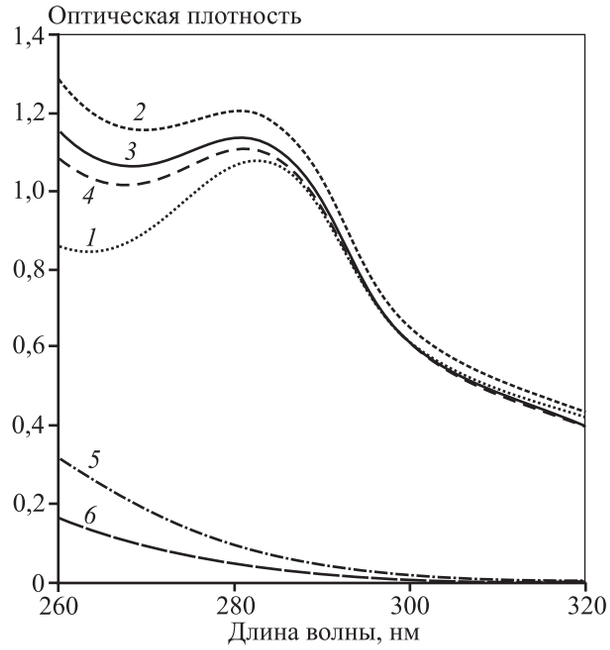


Рис. 4. Спектры растворов лигносульфоната натрия до и после цементации меди (T = 323 K)

1–4 – в присутствии ЛС (0,1 г/дм^3); ***5–6*** – без ЛС
C_{Cu}, г/дм^3: 0 (***1***); 0,5 (***2***); 0,4 (***3***); 0,3 (***4***); 0,5 (***5, 6***)
1, 2, 5 – до цементации; ***3, 4, 6*** – после
τ = 450 с (***3***) и 900 с (***4, 6***)

Изучение спектров растворов до и после цементации при наличии лигносульфонатов и без них показало, что добавка меди в раствор заметно увеличивает его оптическую плотность, а по мере удаления меди из раствора его оптическая плотность снижается (рис. 4). На спектрах *2—4* (см. рис. 4) наблюдается небольшой сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область — с 282 нм (кр. *1*, см. рис. 4) к 280 нм, что характерно для образования комплексных соединений лигносульфоната с ионами меди (II). Подобное явление отмечали при взаимодействии лигносульфоната с ионами железа (II, III) и хрома (III) [3, 9, 10]. Доказано [5], что в водном растворе функциональные группы лигносульфонатов участвуют в донорно-акцепторном взаимодействии с ионами ряда *d*-металлов, образуя соответствующие комплексы с ионами Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} за счет сульфогрупп и групп фенольных гидроксилов.

Выводы

1. Подтверждено негативное влияние лигносульфоната натрия на скорость цементации меди цинком при pH = 4,5. Однако при более низких значениях pH наблюдается увеличение скорости цементации, что может быть связано с образованием оксида меди (I).

2. До достижения критической концентрации мицеллообразования лигносульфоната (~0,3 г/дм^3) скорость цементации меди пропорционально снижается по мере роста концентрации ЛС (с $1{,}75\cdot10^{-7}$ до $0{,}87\cdot10^{-7}$ моль/(см^2·с) при изменении $C_{ЛС}$ с 0,1 до 0,3 г/дм^3). Влияние ЛС на скорость данного процесса становится существенно меньше с превышением его содержания отметки 0,3 г/дм^3.

3. При низких значениях pH и значительных температурах (более 338 K) создаются условия для разрушения комплексов меди с лигносульфонатом и степень восстановления ионов меди (II) возрастает, оставаясь при этом меньше, чем в отсутствие лигносульфоната. По-видимому, в реальных условиях цементации меди из сульфатных цинковых растворов целесообразно поддерживать температуру в пределах 338—348 K.

Литература

1. *Пискунов В.М., Резниченко В.В.* // Сб. науч. тр. ВНИИцветмет. 2006. С. 56.
2. *Садыков С.Б.* Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
3. *Луговицкая Т.Н.* Гидрохимическое превращение лигносульфонатов при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009.
4. *Тептерева Г.А., Боголюк Г.Б., Кручкова Е.С.* и др. // Эколог. системы и приборы. 2009. № 2. С. 50.
5. *Гомолко Л.А., Шульга Н.И., Крутько Н.П.* и др. // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. 6-й Междунар. науч.-техн. конф. (Гродно, Респ. Беларусь, 1—2 нояб. 2005 г.). Гродно: ГрГУ, 2005. С. 151.
6. *Qiu X., Kong Q., Zhou M., Yang D.* // J. Phys. Chem. B. 2010. № 114. P. 15857.
7. *Rosen Milton J.* Surfactants and interfacial phenomena. 3-rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
8. *Owusu G., Dreisinger D.B.* // Hydrometallurgy. 1996. № 43. P. 207.
9. *Тептерева Г.А., Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д.* и др. // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 2. С. 44.
10. *Sharma S.M., Chilingarian G.V.* // Energy Sources. 1986. Vol. 8, № 2—3. P. 153.

УДК: 669.243.824
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-15-18

ПОВЫШЕНИЕ ОТДАЧИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗИСТЫМИ КЕКАМИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2015 г. **М.В. Васёха, Н.М. Путинцев**

Мурманский государственный технический университет

Статья поступила в редакцию 29.03.13 г., доработана 17.12.13 г., подписана в печать 26.12.13 г.

Железистый кек медно-никелевого производства – коагель, или феррогель – под действием пептизаторов переходит в состояние лиозоля и высвобождает при этом соосажденные цветные металлы. Установлен эффективный пептизатор – хлорид железа (III), который можно получать непосредственно из железистого кека при его растворении в соляной кислоте. Определено оптимальное молярное соотношение железа (III) в пептизаторе и железистом кеке. Предложен материальный баланс пептизации с учетом приготовления пептизатора. Показано, что использование пептизатора позволяет в среднем на 60–80 % повысить отдачу кеком цветных металлов при первой репульпации по сравнению с раствором серной кислоты и водой, применяемыми по действующей технологии.

Ключевые слова: железистый кек, коагель, извлечение цветных металлов, пептизация, мицеллы.

Ferrous cake of copper-nickel production – koagel or ferrogel – transforms into the lyosol state under the effect of flocculants, which is accompanied by the release of coprecipitated nonferrous metals. The effective flocculant – iron (III) chloride – is established, which can be obtained immediately from the ferrous cake upon its dissolution in hydrochloric acid. The optimal molar ratio of iron (III) in the flocculant and ferrous cake is determined. A material balance of peptization allowing for the flocculant preparation is proposed. It is shown that the use of the flocculant makes it possible to increase the extraction of nonferrous metals from the cake by 60–80 % on average during the first repulping compared with the solution of sulfuric acid and water applied according to the acting technology.

Keywords: ferrous cake, koagel, extraction of nonferrous metals, peptization, micelles.

Работы, проводимые в направлении переработки железогидратных отходов, ориентированы на поиск условий, при которых улучшается фильтрация аморфной пульпы. Авторы [1] предлагают получать кристаллические осадки за счет ярозитизации кека в автоклаве в присутствии ионов щелочных металлов. Снижение сопротивления при фильтрации достигается за счет пропускания сернистого газа через анолит, поступающий на железоочистку [2].

В настоящей работе представлен взгляд на железистый кек не просто как на гидроксид железа (III), содержащий соосажденные цветные металлы, а как на коллоидную систему — коагель (феррогель) [3]. Такое рассмотрение позволяет объяснить многие физические и химические процессы, происходящие с аморфной пульпой при ее серно-кислотной репульпации, промывке и обработке веществами-пептизаторами.

По нашему мнению, при гидролитическом осаждении гидроксида железа (III) в железистом кеке образуется аморфная пульпа $Fe(OH)_3$ и под действием высококонцентрированного никелевого анолита в ней частично формируются мицеллы:

$$\{m[Fe(OH)_3]\cdot n Ni^{2+}(Co^{2+};\ Cu^{2+})\cdot(n-x)SO_4^{2-}\}\cdot x SO_4^{2-}.$$

Однако ввиду слабой пептизирующей активности ионов цветных металлов и высокой адсорбционной способности аморфной пульпы [4] мицеллообразование протекает в незначительной степени. При серно-кислотной репульпации кека ионы металлов в ядре мицеллы заменяются ионами водорода:

$$\{m[Fe(OH)_3]\cdot 2nH^{+}\cdot(n-x)SO_4^{2-}\}\cdot x SO_4^{2-}.$$

В результате химического взаимодействия между OH^--группами и ионами H^+в мицелле происходит образование воды и, как следствие, ярозитизация

Васёха М.В. *– канд. техн. наук, доцент кафедры химии Мурманского государственного технического университета (183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13). Тел.: (8152) 25-87-62. E-mail: Vasyoha@rambler.ru.*

Путинцев Н.М. *– докт. физ.-мат. наук, проф., зав. этой кафедрой. Тел.: (8152) 25-87-62. E-mail: PutintsevNM@mstu.edu.ru.*

аморфной структуры — образование гидроксосульфатов железа. Именно поэтому серно-кислотная репульпация позволяет извлекать из железистого кека больше соосажденных цветных металлов, чем просто репульпация с водой, а многократно репульпированный и промытый железистый кек приобретает химическую инертность [5].

Если первичный железистый кек не промывать, то при старении в результате обезвоживания аморфного осадка наблюдается значительное снижение его химической активности за счет частичной трансформации $Fe(OH)_3$ в кристаллический гетит α-FeOOH и неактивную форму — аморфный гидроксид железа (III) [6—8].

Способность первичного железистого кека к мицеллообразованию свидетельствует о возможности подбора эффективного пептизатора, с помощью которого можно провести разрушение коллоидных агрегатов — так называемое коллоидное растворение, или пептизацию, и тем самым повысить отдачу и возврат цветных металлов.

При пептизации происходит разжижение с ростом химической активности пульпы, которое было отмечено в работах [9, 10] как повышение степени восстановления железа (III) до железа (II) раствором сульфита натрия.

Цель работы состояла в изучении отдачи цветных металлов железистым кеком при пептизации коагеля гидроксида железа (III), подборе эффективного пептизатора и установлении оптимальных количественных соотношений реагентов в исследуемом процессе.

Методика исследований

Для эксперимента был взят первичный железистый кек, отобранный в цехе электролиза никеля ЦЭН-1 комбината «Североникель» (г. Мончегорск) ОАО «Кольская горно-металлургическая компания».

При выборе пептизатора руководствовались следующими требованиями:

— пептизатор не должен загрязнять пульпу и фильтрат;

— для создания сил отталкивания между мицеллами при наименьших затратах пептизатора в его состав должны входить ионы с максимально высоким зарядом (аналогия с правилом Шульце—Гарди при коагуляции);

— возможность приготовления пептизатора из дешевых подручных материалов.

Перечисленным условиям соответствовали пептизаторы на основе сульфата железа (III) и хлорида железа (III).

Результаты и их обсуждение

Эффективность действия пептизатора было решено оценивать по полноте протекания реакции взаимодействия железистого кека, обработанного пептизатором, с раствором сульфита натрия при pH = 3,0 [11].

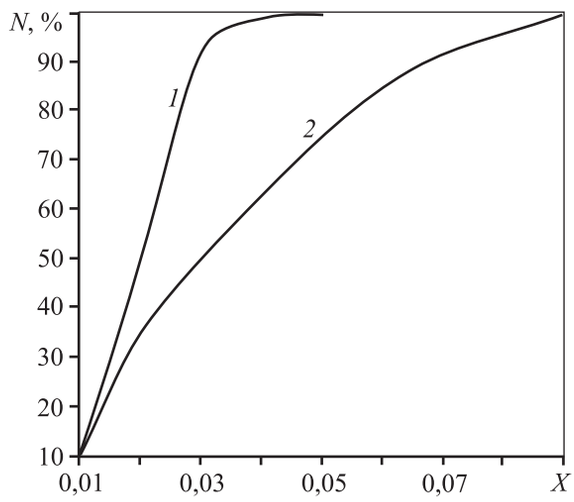
В качестве функции отклика на полноту пептизации была выбрана степень восстановления Fe(III) до Fe(II) в железистом кеке одномолярным раствором сульфита натрия при pH = 3,0. Пептизатор вводился в пульпу в виде 0,5 М растворов.

Как следует из рисунка, более активным пептизатором является хлорид железа (III). Особая роль хлорид-ионов в процессе пептизации не до конца понятна. Предполагаем, что ключевое значение играет их малый размер по сравнению с размером сульфат-ионов, благодаря чему ионы Cl^- легче проникают в плотный слой мицеллы. Также нельзя исключать влияния комплексообразования, которое характеризуется следующими равновесиями [9]:

$$Fe^{3+} + Cl^- = FeCl^{2+},\ pK_1 = -1{,}90,$$

$$FeCl^{2+} + Cl^- = FeCl_2^+,\ pK_2 = -0{,}46,$$

$$FeCl_2^+ + Cl^- = FeCl_3^0,\ pK_3 = 0{,}94.$$



Зависимость степени восстановления (*N*) железа (III) от молярной доли (*X*) пептизатора

1 – при использовании хлорида железа (III); ***2*** – сульфата железа (III)

Раствор хлорида железа (III) может быть получен непосредственно из железистого кека путем растворения последнего в стехиометрическом количестве 38 %-ной соляной кислоты. Процесс приготовления хлорида железа (III), используемого на 1 моль $Fe(OH)_3$ в железистом кеке, можно описать уравнением

$$0{,}035Fe(OH)_3 + 0{,}105HCl + nH_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 0{,}035FeCl_3 + (n + 0{,}105)H_2O,$$

и далее балансовое уравнение пептизации выглядит как

$$0{,}035FeCl_3 + 0{,}965Fe(OH)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow \{(Fe(OH)_3)_{0{,}965}\cdot 0{,}035Fe^{3+}\cdot 0{,}0525Cl^-\}^{0{,}0525+}\cdot 0{,}0525Cl^-.$$

Целесообразно оценить пептизирующее действие соляной кислоты:

$$Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow FeOCl + 2H_2O,$$

$$nFeOCl \rightarrow nFeO^+ + nCl^-,$$

$$mFe(OH)_3 + nFeO^+ + nCl^- \rightarrow$$
$$\rightarrow \{mFe(OH)_3\cdot nFeO^+\cdot(n - x)Cl\}^{x+}\cdot xCl^-.$$

Как видно из вышеприведенных уравнений реакций, соляная кислота, введенная в кек с хлоридом железа (III), также выполняет роль пептизатора, поэтому на эффективность процесса пептизации может повлиять лишь недостаток HCl.

Материальный баланс пептизации в расчете на 1000 кг $Fe(OH)_3$ во взятом железистом кеке представлен в табл. 1.

Эффективность использования хлорида железа в качестве пептизатора наглядно проявляется в следующем эксперименте. Железистый кек усредняли и брали три навески по 50 г. К первой — добавляли воду, ко второй — приливали 0,1 М раствор серной кислоты, а к третьей — предварительно примешивали пептизатор $FeCl_3$ (0,035 мол.%), а затем добавляли воду. Объем пульпы в каждом случае составлял 250 мл. Колбы помещали во встряхиватель на 1 ч. Затем отделяли фильтрат и анализировали его состав (табл. 2).

Результаты эксперимента дают основание утверждать, что введение пептизатора повышает извлечение ионов цветных металлов в раствор, по сравнению водой и раствором серной кислоты, применяемыми по действующей технологии, соответственно в среднем на 80 и 60 %.

Таблица 1
Материальный баланс приготовления $FeCl_3$ и пептизации $Fe(OH)_3$

Приход		
Вещество	Масса, кг	%
Железистый кек	2159,0	97,0
В том числе:		
Ni^{2+} (Cu^{2+}, Co^{2+})	198	8,9
$Fe(OH)_3$:		
на приготовление пептизатора	24,5	1,1
на пептизацию	974,9	43,8
H_2O	961,5	43,2
Раствор соляной кислоты 38 %-ной	63,9	3,0
В том числе:		
HCl	24,3	1,2
H_2O	39,6	1,8
Итого	**2222,9**	**100,0**
Расход		
Вещество	Масса, кг	%
Лиозоль железистого кека	1209,3	54,4
В том числе:		
Ni^{2+} (Cu^{2+}, Co^{2+})	197,0	8,9
$FeCl_3$	36,0	1,6
$Fe(OH)_3$	976,3	43,9
H_2O	1013,6	45,6
В том числе:		
по реакции	12,0	0,5
оставшаяся в растворе	1001,6	45,1
Итого	**2222,9**	**100,0**

Таблица 2
Состав фильтрата

Опыт	C(Ni), 10^{-3} моль/л	C(Cu), 10^{-4} моль/л	C(Co), 10^{-5} моль/л
С водой	1,887	1,997	2,774
С серной кислотой	2,213	2,382	3,044
С пептизатором $FeCl_3$	3,401	3,626	4,687

Заключение

Рассмотрение первичного железистого кека коллоидно-химической системы позволило определить направление интенсификации железоочистки производственных никелевых растворов за счет использования процесса пептизации для повышения отда-

чи цветных металлов железистым кеком и подобрать эффективный пептизатор — хлорид железа (III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-31411мол_а).

Литература

1. А.с. 2320736 (РФ). Способ очистки гидролитических железистых кеков от никеля / Н.Ф. Иванова, Я.М. Шнеерсон, П.М. Салтыков и др. 2006.
2. Исследование влияния сернистого газа на процесс железоочистки растворов цеха электролиза никеля: Отчет по НИР. Тема № 7114. Мончегорск: Комбинат «Североникель», 1984.
3. *He Q.H., Leppard G.G., Paige C.R., Snodgrass W.J.* // Water Res. 1996. Vol. 30, № 6. P. 1345.
4. *Верещагина Л.А.* // Коллоид. журн. 1986. Т. 48, № 1. С. 135.
5. *Заварзина М.А.* // Строит. материалы. 1999. № 1. С. 48.
6. *Горичев И.Г., Кутепов А.М., Горичев А.И.* и др. Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах. М.: Изд-во РУДН, 1999.
7. *Печенюк С.И.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 9. С. 1462.
8. *Печенюк С.И.* // Там же. 1985. Т. 30, № 2. С. 311.
9. *Мотов Д.Л., Васёха М.В.* // Цв. металлы. 2004. № 7. С. 22.
10. *Васёха М.В., Мотов Д.Л.* Сульфитная технология железогидратных соединений. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2013.
11. *Feitknecht W., Schindler P.* // Pure Appl. Chem. 1963. № 6. P. 130.

УДК: 620.19
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-18-21

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ГИДРАЗИНЕ

© 2015 г. **В.П. Артамонов, В.В. Артамонов, П.О. Быков, Е.В. Жидкова, Ж.Б. Елюбаев**

Павлодарский государственный университет (ПГУ) им. С. Торайгырова, Респ. Казахстан

СУ «Леноргэнергогаз», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 02.06.13 г., доработана 08.08.13 г., подписана в печать 02.09.13 г.

Рассмотрен процесс травления меди гидразином. Показано, что информативным параметром окончания процесса травления является прекращение выделения азота. Преимущество использования гидразина по сравнению с кислотами заключается в упрощении конструкции травильных ванн.

Ключевые слова: медная окалина, гидразин, азот, ванна, футеровка, объемный метод, травление.

Etching of copper with hydrazine is considered. It is shown that the informative parameter of the etching end is stopping the liberation of nitrogen. The advantage of using hydrazine compared with acids is to facilitate the design of pickle baths.

Keywords: copper slag, hydrazine, nitrogen, bath, lining, volumetric method, etching.

Артамонов В.П. *– канд. хим. наук, профессор кафедры металлургии ПГУ (140008, Респ. Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64). E-mail: 273_art@mail.ru.*

Артамонов В.В. *– канд. техн. наук, специалист отдела неразрушающего контроля СУ «Леноргэнергогаз» (196247, г. Санкт-Петербург, ул. Краснопутиловская, 70). E-mail: vaart1@mail.ru.*

Быков П.О. *– канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии ПГУ. E-mail: Bykov_petr@mail.ru.*

Жидкова Е.В. *– магистр, препод. кафедры химии ПГУ. E-mail: eva_zh@mail.ru.*

Елюбаев Ж.Б. *– студент ПГУ.*

Введение

Медный прокат часто получают горячей деформацией, в частности прокаткой с предварительным нагревом заготовок. Известно, что медь имеет высокое сродство к кислороду, поэтому в процессе горячей деформации поверхность проката, за счет окисления кислородом воздуха, покрывается окалиной, которая представляет собой смесь оксидов двух- и одновалентной меди. Образование окалины имеет место и на поверхности полуфабрикатов, получаемых горячей штамповкой или ковкой. И в том и другом случае ее необходимо удалять. Это возможно путем химического травления в растворах неорганических кислот [1, 2] — среди них наибольшее применение имеет 10 %-ный раствор серной кислоты [1], в котором окалина растворяется по реакции

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O. \quad (1)$$

По мере протекания реакции (1) окалина настолько разрыхляется [1], что легко удаляется механически при последующей промывке.

В многочисленных справочниках по гальваническому производству приведено большое количество кислых растворов для химического травления меди (например, в [2] их ~12). Они представляют собой смесь кислот H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 и HNO_3 в разных сочетаниях и соотношениях. Кроме собственно кислот в травильные растворы рекомендуется добавлять различные вещества, ускоряющие процесс травления: NaCl, $NaNO_3$, NH_4NO_3, CrO_3.

Общим недостатком всех известных травильных растворов на основе неорганических кислот является их агрессивность по отношению к травильному оборудованию — так называемым ваннам. Обычно травильные ванны представляют собой сваренный из листовой углеродистой стали прямоугольный сосуд. Он должен обладать достаточной механической прочностью, чтобы выдерживать необходимый объем (иногда до нескольких кубометров) травильного раствора. Однако этот стальной сосуд не является кислотостойким, в связи с чем его необходимо футеровать каким-либо кислотостойким материалом. Если основу травильного раствора составляет только серная кислота, тогда вполне приемлемым материалом футеровки может быть рольный свинец. При контакте свинца с серной кислотой на поверхности свинца образуется тонкая пленка нерастворимой соли $PbSO_4$, которая предотвращает дальнейшее растворение свинца в серной кислоте. Если же в травильный раствор входят другие неорганические кислоты, то применение свинца в качестве футеровки неприемлемо, поскольку хлориды и нитриды свинца хорошо растворимы в водных растворах и не защищают свинец от кислотной коррозии. В этом случае необходимо использовать гуммирование (обрезинивание) внутренней поверхности ванны или покрывать ее каким-либо полимерным материалом — винипластом, пластикатом и др.

Известно, что углеродистая сталь не корродирует в щелочных растворах. Поэтому ванны химического и электрохимического обезжиривания в растворах NaOH не нуждаются в футеровке. По аналогии с этой практикой было бы целесообразно использовать для травления меди щелочной раствор. Так, рекомендуется [2] травление в концентрированном (400—600 г/л) растворе NaOH, но не меди, а термообработанных бронз, причем рабочая температура такого раствора 135—145 °С. И хотя ванна травления в растворе NaOH не требует футеровки, необходимость подогрева усложняет ее конструкцию.

Таким образом, футеровка при изготовлении травильной ванны для травления в кислых растворах и обеспечение подогрева ванны в случае щелочного травления приводят к усложнению аппаратурного оформления технологического процесса и, как следствие, к повышению себестоимости продукции.

Целью данной работы являлась разработка такого способа травления меди, при котором процесс осуществлялся бы в стальных ваннах без футеровки и подогрева.

Выбор щелочного реагента

В гальваническом производстве широко используется нанесение металлических покрытий химическим восстановлением [3]. При этом находящиеся в растворе ионы металлов восстанавливаются до металлического состояния каким-либо химическим восстановителем: при химическом меднении это формалин, при химическом никелировании — гипофосфит натрия. Более сильным восстановителем является гидразин N_2H_4, который химической промышленностью выпускается в виде гидразина-гидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$. Гидразин может восстанавливать медь до металла не только из раствора, но и из твердой фазы, когда медь входит в состав оксидов, т.е. в состав окалины. Поскольку, как отмечалось выше, окалина является смесью оксидов двух- и одновалентной меди, восстановление медной окалины

гидразином происходит по следующим химическим реакциям [4]:

$$2Cu_2O + N_2H_4 = N_2 + 2H_2O + 4Cu, \quad (2)$$

$$2CuO + N_2H_4 = N_2 + 2H_2O + 2Cu. \quad (3)$$

Поскольку гидразин-гидрат имеет щелочную среду, правомерно предположить, что если травление меди в гидразине-гидрате осуществимо, то проводить технологический процесс можно в стальных ваннах без футеровки. Кроме того, реакции (2) и (3) протекают с высокой скоростью при комнатной температуре [4], поэтому подогрев травильного раствора не понадобится.

Методики проведения измерений и опытов

Коррозионную стойкость углеродистой стали марки Ст 3 в гидразине-гидрате определяли весовым методом. Для этого стальной образец размером 20×20 мм и толщиной 2 мм, зачищенный до металлического блеска наждачной бумагой, помещали в гидразин-гидрат и выдерживали в нем при комнатной температуре в течение 1 мес. При этом измеряли на аналитических весах массу образца до и после опыта с точностью до четвертого знака.

Количество выделяющегося азота определяли объемным методом, который также широко применяется в коррозионных испытаниях.

Измерение электрохимических потенциалов меди и медной окалины проводили с помощью потенциостата П-5827 по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения с последующим пересчетом результатов на водородную шкалу.

Для объемных и потенциостатических измерений использовали образцы из медной фольги размером 10×10 мм, которые предварительно выдерживали в лабораторной печи при температуре 800 °С в течение 1 ч, в результате чего они покрывались медной окалиной черного цвета. Для проведения технологических опытов по возможности травления меди в гидразине-гидрате применяли медные прутки диаметром 12 мм, которые также предварительно покрывали окалиной по вышеуказанному способу. В химический стакан заливали 1 л гидразина-гидрата технического (ГОСТ 19503-88, содержание собственно гидразина 64 %) и помещали в него образец на медной проволочной подвеске. С помощью стационарного pH-метра марки WTW установлено, что pH гидразина-гидрата составляет 11,5 ед.

Результаты испытаний и их обсуждение

Коррозионные испытания показали, что масса стального образца, выдержанного в гидразине-гидрате в течение 1 мес., не изменилась. Следовательно, углеродистая сталь марки Ст 3 в гидразине-гидрате является коррозионно-стойкой.

В ходе объемных измерений установлено, что в первые 12 мин процесса объем выделившегося азота линейно зависит от продолжительности травления (рис. 1), после чего его временная зависимость асимптотически приближается к горизонтали. По нашему мнению, полученные результаты (см. рис. 1) следует понимать следующим образом. В начале процесса окалина по всей поверхности образца вступает с гидразином в реакции (2) и (3). Они протекают с постоянной скоростью, поэтому количество выделившегося азота возрастает во времени линейно. Однако толщина окалины на разных участках поверхности не одинакова. По истечении ~14 мин в отдельных зонах образца, имевших более тонкий слой окалины, реакция прекращается, т.е. процесс травления заканчивается. Площадь участков поверхности с более толстой окалиной быстро сокращается, поэтому приращение объема азота также быстро замедляется и зависимость приближается к асимптоте.

Изменение во времени электрохимического потенциала медного образца, покрытого окалиной, по мере его выдержки в гидразине-гидрате (рис. 2) несколько аналогичен изменению объема выделившегося азота (см. рис. 1). Величина электрохимического потенциала меди (чистой медной фольги, т.е. не покрытой окалиной) в гидразине-гидрате равна

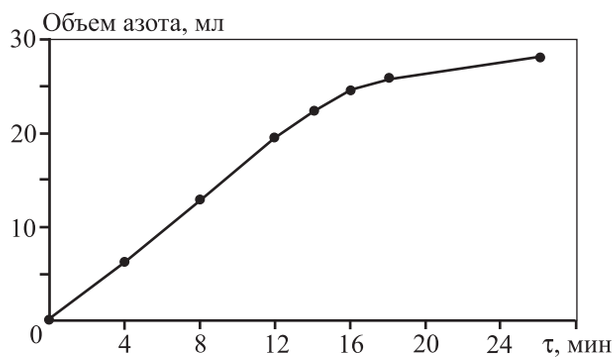


Рис. 1. Количество выделившегося азота в процессе травления образца

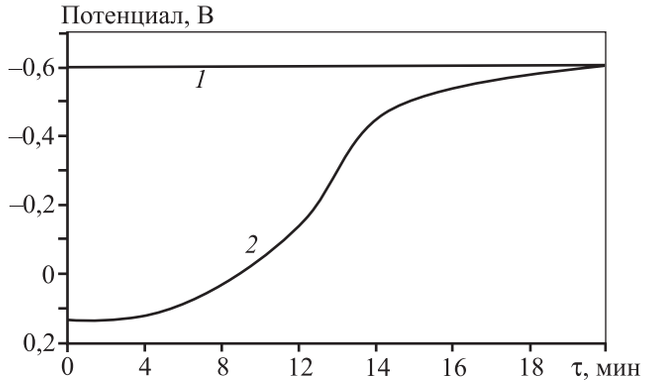


Рис. 2. Изменение во времени электрохимического потенциала меди (***1***) и медного образца, покрытого окалиной (***2***), в гидразине-гидрате

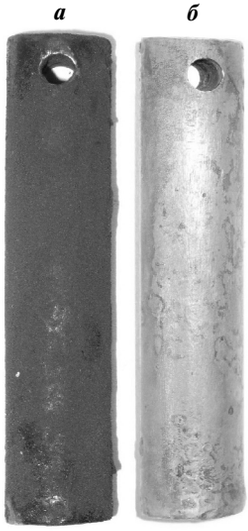


Рис. 3. Медный пруток с окалиной на поверхности (***а***) и тот же образец после травления в гидразине-гидрате (***б***)

–0,62 В и остается постоянной на этом уровне при выдержке меди в этой среде (прямая *1* на рис. 2). Значение начального электрохимического потенциала медного образца, покрытого окалиной, составляет 0,14 В (кривая *2* на рис. 2). Этот потенциал правомерно идентифицировать с потенциалом медной окалины в гидразине-гидрате. Как уже указывалось выше, по мере восстановления окалины все бóльшая часть поверхности медного образца освобождается от нее, при этом потенциал образца приобретает некоторое компромиссное значение между потенциалами собственно окалины и меди в растворе гидразина-гидрата. В ходе сокращения площади образца, занятой окалиной, его потенциал стремится к потенциалу меди, асимптотически приближаясь к нему при длительности опыта ≥14 мин (см. рис. 2). Таким образом, по нашему мнению, результаты объемных и потенциостатических измерений согласуются между собой.

Возможность практического использования травления меди гидразином была проверена на медных прутках (рис. 3). Визуальный контроль за процессом показал, что сразу же вся поверхность образца покрывается пузырьками азота, которые увеличиваются в размерах, находясь еще на поверхности, т.е. на медной окалине. Однако по достижении некоторого объема они отрываются от окалины и, барботируя через слой жидкости, удаляются в атмосферу. Зарождение пузырьков азота, их рост, отрыв от поверхности окалины и барботирование через слой жидкости продолжаются в течение всего процесса травления.

Наиболее интенсивно процесс барботирования гидразина-гидрата азотом происходит в первые 10—15 мин, после чего его интенсивность снижается и примерно к 28 мин от начала процесса полностью прекращается. Эти данные визуального контроля в принципе согласуются с результатами объемных измерений (см. рис. 1 и 2). Окончание барботирования показывает, что процесс травления закончился — поверхность образца свободна от окалины и приобретает характерный для меди красноватый цвет (см. рис. 3, *б*).

Визуально также установлено, что по мере протекания химических реакций (2) и (3) наряду с азотом от образца отделяется и другой продукт восстановления окалины — медь в виде дисперсных частиц. При этом более дисперсные частицы меди всплывают на поверхность жидкости, а менее дисперсные тонут, скапливаясь на дне сосуда. Небольшая их часть остается на поверхности образца, но при его промывке в проточной воде они самопроизвольно отделяются.

Заключение

Таким образом, травление меди гидразином-гидратом вполне может быть использовано вместо применяемого в настоящее времени кислотного травления. При этом заметно упрощается конструкция травильных ванн и исключается растравливание основного металла (меди). Информативным параметром окончания процесса травления является прекращение процесса выделения азота.

Литература

1. *Лайнер Л.И.* Современная гальванотехника. М.: Машиностроение, 1967.
2. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник / Под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1.
3. *Никандрова Л.И.* Химические способы получения металлических покрытий. Л.: Машиностроение, 1971.
4. *Неницеску К.* Общая химия. М.: Мир, 1968.

УДК: 669.23/29; 669.27/28; 669.27/29.094.1; 621.546.53; 621.793
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-22-27

ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЕГО ГЕКСАФТОРИДА ВОДОРОДОМ ПРИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ СООТНОШЕНИИ КОМПОНЕНТОВ – ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

© 2015 г. **Ю.М. Королев**

Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия», г. Москва

Статья поступила в редакцию 15.01.14 г., подписана в печать 18.02.14 г.

Описано восстановление WF_6 водородом на нагретой поверхности при атмосферном давлении, температурах 500–600 °С и стехиометрическом соотношении компонентов с последующими довосстановлением гексафторида вольфрама при t = 800 °С и конденсацией образовавшегося HF. На основе физико-химического механизма процесса разработан метод расчета полноты (α) восстановления WF_6 и производительности (M) процесса осаждения вольфрама в зависимости от температуры, расхода газа и размеров реакционной поверхности. Показана возможность достижения M = 5,1 кг/ч и α = 80 % при получении тиглей диаметром 300 мм и высотой 500 мм. Довосстановление WF_6 обеспечивает суммарную величину α > 99,9 %. Практически полная конденсация HF сначала при t = +1 °С, а затем при t = –78 °С позволяет снизить его концентрацию в отходящих газах ниже ПДК.

Ключевые слова: вольфрам, гексафторид, водород, фтористый водород, осаждение, довосстановление, конденсация, производительность, предельно допустимая концентрация.

The reduction of WF_6 with hydrogen on the heated surface under the atmospheric pressure, temperatures of 500–600 °C, and stoichiometric ratio of components with the subsequent additional reduction of tungsten hexafluoride at t = 800 °C and condensation of formed HF is described. The method of calculation of completeness (α) of reduction of WF_6 and productivity (M) of the deposition process of tungsten depending on the temperature, gas flow rate, and sizes of the reaction surface is developed based on the physicochemical mechanism of the process. The possibility to attain M = 5,1 kg/h and α = 80 % when fabricating crucibles 300 mm in diameter and 500 mm in height is shown. The additional reduction of WF_6 provides the summary magnitude α > 99,9 %. The almost complete condensation of HF initially at t = +1 °C and then at t = –78 °C makes it possible to decrease its concentration in exhaust gases below the MCL.

Keywords: tungsten, hexafluoride, hydrogen, hydrogen fluoride, deposition, additional reduction, condensation, productivity, maximum concentration limit.

Осаждение вольфрама из газообразной смеси гексафторида вольфрама и водорода является относительно новым технологическим процессом, позволяющим решать широкий круг задач, возникающих при создании современной техники, включая нанесение покрытий различного назначения и получение разнообразных изделий из вольфрама, которые затруднительно или невозможно изготовить традиционными методами [1–3].

Процесс основан на химической реакции

$$WF_{6\,(газ)} + 3H_{2\,(газ)} = W_{(тв)} + 6HF_{(газ)} \qquad (1)$$

и обладает рядом преимуществ перед другими способами:

— низкая температура процесса;

— высокие скорости осаждения вольфрама;

— возможность использования металлической аппаратуры;

— простота и надежность дозирования и транспортировки WF_6, имеющего температуру кипения 17,3 °С [4];

— несложное разрешение экологических проблем, поскольку образующийся в результате реакции (1) газообразный фтористый водород легче воздуха и устремляется вверх при попадании в атмосферу.

Обычно процесс осуществляют с применением газовых смесей, содержащих избыток водорода по

Королев Ю.М. *– докт. техн. наук, проф., президент научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия» (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 9/23). Тел.: (495) 777-93-57. E-mail: stapm@mail.ru.*

сравнению со стехиометрическим соотношением компонентов [5]. Это приводит к необходимости сжигать избыточный водород на выходе из технологического аппарата, что, в свою очередь, затрудняет улавливание образовавшегося фтористого водорода и неиспользованного гексафторида вольфрама. В результате HF и WF_6, содержащиеся в отходящих газах, теряются, а системы их улавливания и нейтрализации превращаются в громоздкие сооружения, не всегда гарантирующие соблюдение экологических требований. В этой связи возникает необходимость создания эффективного технологического процесса, обеспечивающего выбросы в атмосферу в пределах установленных санитарных норм.

При стехиометрическом соотношении H_2 и WF_6 появляется возможность получить после их эффективного взаимодействия газовую смесь, содержащую в основном HF, который практически полностью можно сконденсировать, так как количество неконденсируемого водорода в смеси мало. Использование газовой смеси стехиометрического состава при атмосферном давлении позволяет увеличить температуру процесса до 600 °С без ухудшения качества осадка [1, рис. 17], что способствует повышению производительности процесса. Однако для достижения эффективного взаимодействия между исходными компонентами газовую смесь после целевого процесса получения конкретного изделия или покрытия требуется направить на дополнительное восстановление WF_6 при температуре ~800 °С (довосстановление).

Для количественного анализа описанных процессов необходима физико-химическая модель процесса осаждения вольфрама из смеси его гексафторида с водородом при стехиометрическом соотношении компонентов, на основе которой можно рассчитывать основные показатели процесса при заданных параметрах без проведения многочисленных экспериментов. При разработке модели процесса с избытком водорода [1, 6] были сделаны допущения, которые не могут быть приняты в случае стехиометрического соотношения компонентов.

В реальном процессе газообразную смесь WF_6 и H_2 пропускают вдоль нагретой поверхности, на которой осаждается вольфрам. При движении газовой смеси содержание исходных компонентов в ней уменьшается, а содержание продукта реакции — HF — увеличивается. В результате наблюдается снижение скорости процесса по длине реакционной поверхности, которое зависит от ее размеров, температуры осаждения, состава и расхода газовой смеси. Количественную взаимосвязь между перечисленными параметрами и основными показателями процесса — полнотой (α) восстановления WF_6 и производительностью (M) — можно установить в результате математического анализа работы аппарата.

Если по длине реакционной поверхности выделить бесконечно малую зону ($\partial\ell$, мм), в пределах которой параметры процесса и скорость осаждения можно считать постоянными, то уменьшение мольной доли WF_6 в газовой смеси (∂N_{WF_6}) на этом участке прямо пропорционально количеству вольфрама, осажденному за единицу времени (∂m, г/ч), и обратно пропорционально расходу газовой смеси (q, моль/ч), проходящей через поперечное сечение реактора:

$$-\partial N_{WF_6} = \partial m/(184q), \qquad (2)$$

где 184 — г-ат. вольфрама.

При осаждении вольфрама на поверхность

$$\partial m = 0{,}0192\Pi V\partial\ell, \qquad (3)$$

где V — скорость осаждения вольфрама, мм/ч; 0,0192 — плотность вольфрама, г/мм^3; Π — периметр поверхности, мм.

Скорость осаждения вольфрама описывается следующим уравнением [1, с. 23]:

$$V = \frac{3{,}6\cdot 10^{19} N_{H_2} N_{WF_6} T^{-3} e^{-\frac{58500}{RT}}}{\left(\frac{1}{P} + \frac{21500}{\sqrt{T}} N_{H_2} e^{\frac{840}{RT}} + \frac{25600}{\sqrt{T}} N_{WF_6} e^{\frac{6700}{RT}} + \frac{20000}{\sqrt{T}} N_{HF} e^{\frac{3860}{RT}}\right)^2}, \qquad (4)$$

где $R = 8{,}3$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; P — давление, МПа (обычно $P = 0{,}1$ МПа); T — температура, К.

При атмосферном давлении ($P = 0{,}1$ МПа) можно записать (4) в форме, удобной для дальнейшего интегрирования:

$$V = K_t N_{H_2} N_{WF_6}, \qquad (5)$$

где

$$K_t = \frac{3{,}6\cdot 10^{17} T^{-3} e^{-\frac{58500}{RT}}}{\left(1 + \frac{2150}{\sqrt{T}} N_{H_2} e^{\frac{840}{RT}} + \frac{2560}{\sqrt{T}} N_{WF_6} e^{\frac{6700}{RT}} + \frac{2000}{\sqrt{T}} N_{HF} e^{\frac{3860}{RT}}\right)^2}. \qquad (5a)$$

В рассматриваемом случае $N_{H_2}/N_{WF_6} = 3$. Поэтому уравнение (5) преобразуется к виду

$$V = 3K_t N_{WF_6}^2. \qquad (6)$$

В начале зоны протекания реакции $q = q^0$. При достижении полноты восстановления WF_6 $\alpha \sim 80$ %, согласно уравнению (1) $q = 1{,}4q^0$.

Средний расход газовой смеси будет равен

$$q_{ср} = {}^1\!/_2(q^0 + 1{,}4q^0) = 1{,}2q^0. \quad (7)$$

Подставляя уравнения (3), (6) и (7) в уравнение (2), получаем

$$-\partial N_{WF_6} = \frac{0{,}0192 \cdot 3K_t N^2_{WF_6}}{184 \cdot 1{,}2q^0} \Pi \partial \ell =$$

$$= 2{,}6 \cdot 10^{-4} K_t N^2_{WF_6} \frac{\Pi}{q^0} \partial \ell. \quad (8)$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$\frac{1}{N_{WF_6}} = 2{,}6 \cdot 10^{-4} K_t \frac{\Pi \ell}{q^0} + \text{const}, \quad (9)$$

где const — постоянная интегрирования. Она определяется из условия: при $\ell = 0$ $N_{WF_6} = N^0_{WF_6} = 0{,}25$, где $N^0_{WF_6}$ — мольная доля WF_6 в исходной газовой смеси. Тогда const = 4, а уравнение (9) принимает вид

$$N_{WF_6} = (4 + 2{,}6 \cdot 10^{-4} K_t \, \Pi \ell / q^0)^{-1}. \quad (10)$$

Полнота восстановления WF_6 (α, в долях) может быть выражена как отношение количества прореагировавшего WF_6 к его количеству, поступившему в реактор:

$$\alpha = \frac{q^0 N^0_{WF_6} - qN_{WF_6}}{q^0 N^0_{WF_6}}. \quad (11)$$

Соотношение между q и N_{WF_6} можно установить следующим путем. К моменту, когда в газовой смеси содержание WF_6 стало N_{WF_6}, прореагировало $(q^0 N^0_{WF_6} - qN_{WF_6})$ WF_6 и $3(q^0 N^0_{WF_6} - qN_{WF_6})$ H_2. Одновременно образовалось $6(q^0 N^0_{WF_6} - qN_{WF_6})$ HF. В газовой смеси осталось (qN_{WF_6}) WF_6 и $3(qN_{WF_6})$ H_2. Соответственно

$$N_{WF_6} = \frac{qN_{WF_6}}{qN_{WF_6} + 3qN_{WF_6} + 6(q^0 N^0_{WF_6} - qN_{WF_6})} =$$

$$= \frac{qN_{WF_6}}{6q^0 N^0_{WF_6} - 2qN_{WF_6}}, \quad (12)$$

откуда

$$q = \frac{6q^0 N^0_{WF_6}}{1 + 2N_{WF_6}}. \quad (12а)$$

Подставляя (12а) в (11), получим

$$\alpha = 1 - \frac{6N_{WF_6}}{1 + 2N_{WF_6}}. \quad (13)$$

После подстановки (10) в (13)

$$\alpha = \frac{4{,}33 \cdot 10^{-5} K_t \, \Pi \ell / q^0}{1 + 4{,}33 \cdot 10^{-5} K_t \, \Pi \ell / q^0}. \quad (14)$$

Примечание. Более строгое математическое решение может быть получено, если в формулу (2) вместо выражения (7) подставить уравнение (12а). После разделения переменных, интегрирования и вычисления константы интегрирования будет получено уравнение

$$\frac{1}{N_{WF_6}} - 2\ln\frac{1 + 2N_{WF_6}}{N_{WF_6}} = 0{,}416 + 2{,}09 \cdot 10^{-4} K_t \frac{\Pi \ell}{q^0}. \quad (14а)$$

Из (14а) можно определить N_{WF_6} методом подбора или графически. По уравнению (12а) находится величина q, а затем из (11) — полнота восстановления WF_6 (α). Значения α, полученные с использованием уравнений (14) и (14а), для интервала изменения α от 0 до 0,8 отличаются не более чем на 1 %.

Из выражения (14) следует, что при атмосферном давлении полноту восстановления WF_6 определяют два фактора. Величина K_t, рассчитываемая по уравнению (5а), отражает скорость реакции (1) и зависит в основном от температуры реакционной поверхности. А величина $\Pi\ell/q^0$, которую можно считать критерием эффективности процесса, пропорциональна времени контакта газовой смеси с реакционной поверхностью.

На рис. 1 показана зависимость K_t от температуры. При $t \geq 610$ °С и принятом соотношении компонентов в газовой смеси возможно образование дендритных осадков [1, рис. 17]. На практике трудно или нецелесообразно обеспечивать одинаковую температуру на всей реакционной поверхности. Иногда для повышения равномерности осаждения вольфрама создается положительный градиент температуры в направлении движения газовой смеси. Поэтому величину K_t нужно определять для средней температуры на реакционной поверхности. Ниже даны значения K_t для наиболее применяемых температур:

t, °С	500	520	540	550	560	570	580	590	600
K_t	4,86	5,98	7,29	8,01	8,78	9,60	10,45	11,39	12,37

Изменение полноты восстановления WF_6 в зависимости от критерия эффективности процесса ($\Pi\ell/q^0$) приведено на рис. 2.

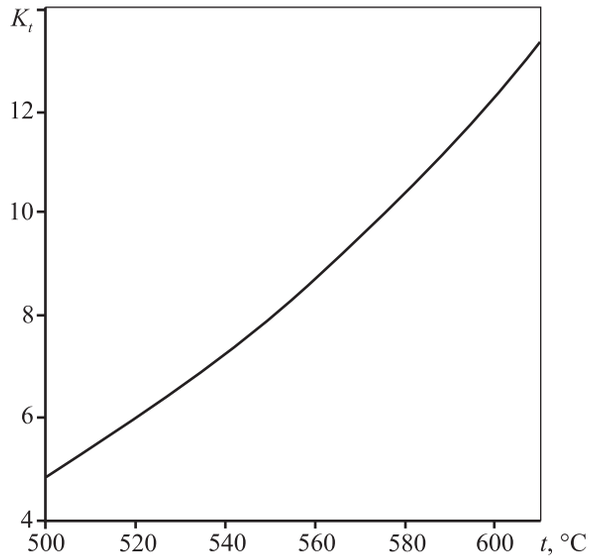


Рис. 1. Зависимость величины K_t от температуры при атмосферном давлении

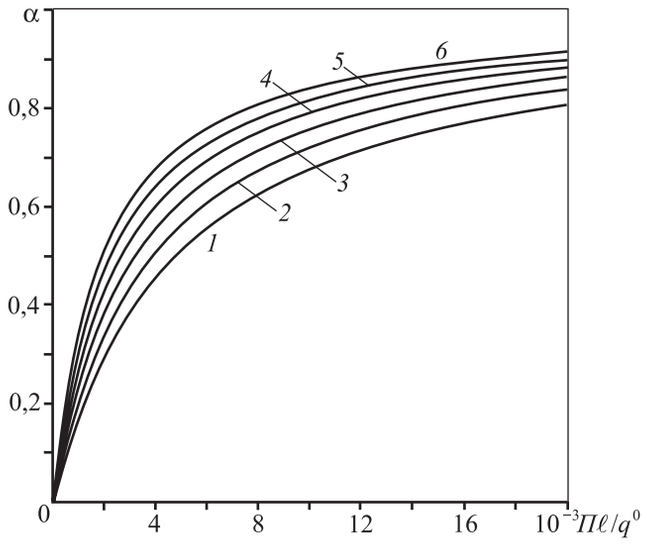


Рис. 2. Зависимость полноты восстановления WF_6 (α) от «критерия эффективности процесса» ($\Pi\ell/q^0$) при различных температурах (давление атмосферное)
t, °C: ***1*** – 500, ***2*** – 520, ***3*** – 540, ***4*** – 560, ***5*** – 580, ***6*** – 600

При использовании двух последовательно соединенных аппаратов для расчета полноты восстановления WF_6 уравнение (14) следует изменить:

$$\alpha = \frac{4{,}33\cdot 10^{-5}\left(K_t^1\dfrac{\Pi^1\ell^1}{q^0}+K_t^2\dfrac{\Pi^2\ell^2}{q^0}\right)}{1+4{,}33\cdot 10^{-5}\left(K_t^1\dfrac{\Pi^1\ell^1}{q^0}+K_t^2\dfrac{\Pi^2\ell^2}{q^0}\right)}, \qquad (15)$$

где K_t^1, Π^1, ℓ^1 и K_t^2, Π^2, ℓ^2 — параметры соответственно для первого и второго аппаратов. В этом случае сначала рассчитывается полнота восстановления WF_6 для первого аппарата, а затем — для двух аппаратов. Из полученных данных определяется доля WF_6, восстановленная во втором аппарате. Аналогично можно произвести расчет для трех и более аппаратов, в которых процесс осуществляется при различных температурах.

Сравнение расчетной и экспериментально наблюдаемой полноты восстановления WF_6, показанное в таблице для типичных вариантов реализации процесса, открывает возможность использовать описанную методику расчета для широкого анализа возможностей процесса.

Производительность процесса описывается уравнением

$$M\ [\text{г/ч}] = 184 q^0 N^0_{WF_6}\alpha. \qquad (16)$$

В практической деятельности размеры реакционной поверхности (Π и ℓ) задаются конфигурацией изделия, которое необходимо изготовить или на поверхность которого осаждается покрытие. Стремление к высокой производительности процесса диктует выбор максимальной температуры осаждения в оговоренном выше интервале. Для оптимизации процесса технолог может изменять только расход газовой смеси (q^0). В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости полноты восстановления WF_6 (α) и производительности (M) от расхода газовой смеси (q^0) для осаждения вольфрама на подложку тигельной формы диаметром 300 мм и длиной 550 мм при средней температуре 580 °С.

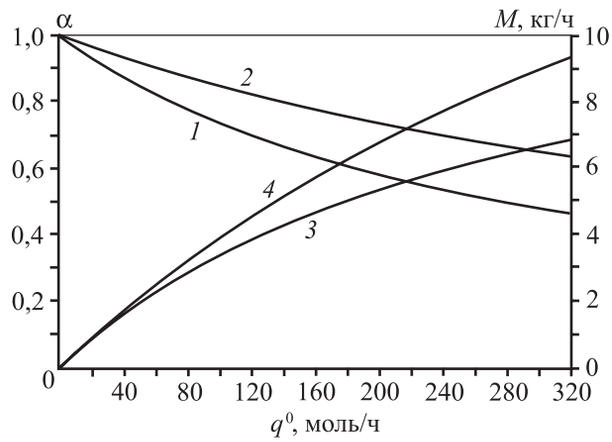


Рис. 3. Зависимость полноты восстановления WF_6 (α) (***1, 2***) и производительности (M) (***3, 4***) от расхода газовой смеси (q^0) при атмосферном давлении и t = 580 °С
1, 3 – для одного аппарата; ***2, 4*** – для двух аппаратов

Сравнение расчетной и экспериментальной полноты восстановления WF_6

№	Вид изделия	Реакционная поверхность		Средняя температура, °С	Расход газовой смеси, моль/ч	Время осаждения, ч	Полнота восстановления	
		Длина, мм	Средний диаметр, мм				Расчет	Эксперимент
1	Тигель	300	112,0	500	23,2	29,0	0,510	0,500
2	Труба	1020	34,5	510	16,0	10,8	0,624	0,616
3	Труба	1020	44,0	560	25,8	7,8	0,670	0,665
4	Труба +	1020	34,5	510	16,0	10,8		
	+ труба	1020	13,0	610	16,0	10,8	0,762*	0,777*
5	Труба +	1020	44,0	560	25,8	10,8		
	+ труба +	1020	15,0	560	25,8	10,8		
	+ довосстановление	800	120,0	750	25,8	10,8	0,953**	0,97**

*Для двух аппаратов.
**Для трех аппаратов.

Из рис. 3 видно, что для одного аппарата при расходе газовой смеси 69,3 моль/ч достигаются $\alpha = 0{,}8$ и $M = 2{,}55$ кг/ч, что соответствует скорости осаждения вольфрама $V \approx 0{,}22$ мм/ч. Более высокая производительность процесса $M = 5$ кг/ч ($V \approx 0{,}43$ мм/ч) наблюдается при расходе газовой смеси 180 моль/ч, но полнота восстановления WF_6 снижается до $\alpha = 0{,}6$.

Повышения производительности процесса можно добиться при использовании двух последовательно соединенных аппаратов, когда газовая смесь после первого аппарата направляется во второй аналогичный аппарат. После пропускания через систему ~50 % WF_6 направление движения газа изменяется, т.е. сначала он подается во второй аппарат, а из него — в первый. Таким путем при $\alpha = 0{,}8$ можно увеличить производительность процесса до 5,1 кг/ч при одновременном повышении расхода газовой смеси до 138,6 моль/ч. Для получения тиглей с толщиной стенки 12 мм необходимо ~55 ч.

После целевого осаждения вольфрама для получения конкретного изделия газ направляется в аппарат довосстановления WF_6, который выполнен в виде цилиндра с внутренним диаметром 200 мм и длиной зоны нагрева 1200 мм. Рабочая часть аппарата нагревается до $t = 800$ °С. Для повышения полноты восстановления WF_6 внутренний объем аппарата заполняется отходами вольфрамовой проволоки («путанкой»).

Расчет величины α для всей системы можно произвести, используя выражение

$$\alpha = \frac{4{,}33\cdot 10^{-5}\left(K_t^1 \frac{\Pi^1\ell^1}{q^0} + K_t^2 \frac{\Pi^2\ell^2}{q^0} + K_t^3 \frac{\Pi^3\ell^3}{q^0}\right)}{1 + 4{,}33\cdot 10^{-5}\left(K_t^1 \frac{\Pi^1\ell^1}{q^0} + K_t^2 \frac{\Pi^2\ell^2}{q^0} + K_t^3 \frac{\Pi^3\ell^3}{q^0}\right)}, \quad (17)$$

где $K_t^3 = 42$ — среднее значение K_t, рассчитанное для $t = 800$ °С и интервала $\alpha = 0{,}8 \div 0{,}99$; $\Pi^3\ell^3$ — площадь реакционной поверхности в аппарате довосстановления, которая складывается из поверхности внутренних стенок аппарата и поверхности помещенной в аппарат вольфрамовой проволоки. Если в аппарат поместить 1,5 кг вольфрамовой проволоки диаметром 0,05 мм, имеющей поверхность $6{,}255\cdot 10^6$ мм^2, то $\Pi^3\ell^3 = (0{,}754 + 6{,}255)\cdot 10^6$ мм^2.

Полнота восстановления WF_6, рассчитанная по уравнению (17), составляет:

$\alpha_1 = 0{,}995$ при использовании одного целевого аппарата и $q^0 = 69{,}3$ моль/ч;

$\alpha_2 = 0{,}990$ для двух целевых аппаратов и $q^0 = 138{,}6$ моль/ч.

Соответственно в первом случае будет дополнительно осаждаться 0,62 кг/ч вольфрама, а на выходе получим ~2545 л/ч газовой смеси, содержащей (мол.%) 99,64 HF, 0,09 WF_6 и 0,27 H_2. Во втором случае дополнительно получим 1,22 кг/ч вольфрама, а на выходе будет ~5100 л/ч газа, содержащего (мол.%) 99,33 HF, 0,17 WF_6 и 0,5 H_2.

Конденсацию HF ($t_{кип} = 19{,}5$ °С [4]) и WF_6 целесообразно проводить при температуре +1 °С с использованием вертикально расположенного трубчатого

теплообменника из нержавеющей стали. Для практически полной конденсации HF и WF_6 теплообменник должен иметь 19 или 37 труб диаметром 18—20 мм с зоной охлаждения 1 м. Хладоагент проходит через межтрубное пространство, а газовая смесь двигается по трубам сверху вниз. Эффективная конденсация обеспечивается за счет двух факторов:

— жидкий конденсат стекает в накопительную емкость, сохраняя чистой поверхность конденсации (без гарнисажа) в течение всего процесса;

— при движении газа по трубам его объем уменьшается от 5100 до ~50 л/ч (в ~100 раз), что обеспечивает его эффективное охлаждение и достижение равновесных давлений паров HF и WF_6.

Равновесное давление паров HF при t = +1 °C равно 49,3 кПа [7], откуда следует, что с неконденсирующимся водородом уходит ~ 20 г/ч HF. В конденсируемом газе содержание WF_6 в ~600 раз меньше, чем HF. Примерно такое же их соотношение будет в конденсате и в газовой смеси после конденсации, что позволяет не учитывать WF_6 при расчетах.

Для более полного улавливания HF газовую смесь после конденсации при t = +1 °C необходимо пропустить через небольшой сосуд (4—6 л), охлаждаемый «сухим льдом» (твердым CO_2) до t = –78 °C, где дополнительно сконденсируется HF и его парциальное давление снизится до 0,67 кПа [7]. В результате объем несконденсированного газа уменьшится до ~26 л/ч и он будет уносить из системы ~137 мг/ч HF. При выделении ~26 л/ч отходящих газов в вентиляционную систему производительностью 3000 $м^3$/ч концентрация HF в воздухе будет равна 0,046 мг/$м^3$, что ниже предельно допустимой концентрации 0,05 мг/$м^3$ [8]. При выбросе вентиляционных газов в атмосферу происходит многократное их разбавление, что исключает возникновение экологических проблем.

Такая технология позволяет практически полностью сконденсировать образовавшийся в результате реакции (1) газообразный фтористый водород. Полученный продукт содержит ~0,17 мол.% (2,56 мас.%) WF_6. Очистку от WF_6 можно провести методом регламентированного гидролиза [9] по реакции

$$WF_6 + H_2O = WOF_4 + 2HF. \qquad (18)$$

На 1 кг полученного продукта нужно добавить 1,7—1,8 г воды. Образующийся при гидролизе оксифторид вольфрама (~25 г/кг) имеет температуру кипения 186 °C [10], что позволяет отделить HF испарением. Оставшийся WOF_4 подвергается полному гидролизу и направляется на гидрометаллургическую стадию производства вольфрамсодержащей продукции. Очищенный HF можно использовать в других производствах.

Заключение

Описанный технологический процесс восстановления WF_6 водородом при атмосферном давлении, температуре 580 °C и стехиометрическом соотношении компонентов позволяет получать изделия (покрытия) из вольфрама с достаточно высокой производительностью (5,1 кг/ч) при полноте использования гексафторида вольфрама α = 0,8. При этом улавливается более 99,99 % образующегося HF, а его содержание в отходящих газах не превышает ПДК.

Литература

1. *Королев Ю.М., Столяров В.И.* Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Металлургия, 1981; http://www.fluoridetech.ucaz.ru.
2. *Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р., Балаховский О.А.* Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла. М.: Наука, 1981.
3. *Раков Э.Г., Велешко Н.А.* // Атом. техника за рубежом. 1974. Т. 1. С. 18.
4. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. М.: Атомиздат, 1976.
5. *Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И.* и др. // Электрон. техника. Сер. 7. Технология, организация пр-ва и оборудование. 1979. Вып. 3 (94). С. 3.
6. *Королев Ю.М., Соловьев В.Ф.* // Цв. металлы. 1978. № 2. С. 37.
7. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.
8. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986.
9. *Зеликман А.Н., Никитина Л.С.* Вольфрам. М.: Металлургия, 1978.
10. *Cady G.H., Hargreaves G.B.* // J. Chem. Soc. 1961. Vol. 58. P. 1563.

УДК: 669.18 : 621.746.27
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-28-32

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛИСТА ИЗ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

© 2015 г. **О.С. Лехов, В.В. Турлаев, М.Ю. Туев, И.В. Ухлов**

Российский государственный профессионально-педагогический университет (РГППУ), г. Екатеринбург

ООО «Уральский дизель-моторный завод», г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 27.02.14 г., доработана 22.04.14 г., подписана в печать 29.04.14 г.

Изложен новый подход к расчету основных параметров установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации. Приведены результаты определения напряженно-деформированного состояния металла в очаге деформации при получении листа из алюминия. Поставлена и решена задача оптимизации технологических и конструктивных параметров вышеуказанной установки. Определены ее основные параметры для получения листа сечением (2÷4)×1500 мм из алюминия.

Ключевые слова: установка, сборный кристаллизатор, совмещенный процесс, стенка-боек, непрерывное литье, деформация, напряжения, оптимизация, энергоемкость.

A new approach to the calculation of main parameters of the installation for the combined continuous casting and deformation is described. The results of determining the deformation mode of metal in the deformation region when fabricating the aluminum sheet are presented. A problem of optimization of the production and constructive parameters of the mentioned installation is stated and solved, and its main parameters for the fabrication of the aluminum sheet with the cross-section of (2÷4)×1500 mm are determined.

Keywords: installation, composite mold, combined process, striker wall, continuous casting, deformation, stresses, optimization, power intensity.

Введение

В настоящее время в цветной металлургии все большее распространение получают совмещенные процессы непрерывного литья и деформации (НЛД) для производства листовой металлопродукции, что позволяет существенно снизить энергоемкость технологического процесса, металлоемкость оборудования, капитальные и эксплуатационные затраты и улучшить качество листа из цветных металлов и сплавов. Предполагаемые технологии НЛД основаны на объединении в одной установке процессов кристаллизации расплава металла, формирования слитка с жидкой фазой и пластической деформации затвердевшего металла [1]. Такой совмещенный процесс НЛД реализован в установке непрерывного литья и деформации для производства листа из цветных металлов и сплавов [2].

Устройство установки НЛД

Установка (рис. 1) состоит из водоохлаждаемого кристаллизатора *1* и двух суппортов *2*. Каждый суппорт установлен на двух эксцентриковых валах *3*.

Лехов О.С. *– докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой механики РГППУ (620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11). Тел.: (343) 341-79-40. E-mail: MXLEHOV38@yandex.ru.*

Турлаев В.В. *– канд. техн. наук, гл. инженер Уральского дизель-моторного завода (620017, г. Екатеринбург, ул. Фронтовых бригад, 18). E-mail: turlaev-vv@yandex.ru.*

Туев М.Ю. *– канд. техн. наук, доцент кафедры механики РГППУ. Тел.: (343) 370-24-93. E-mail: tuev-m@mail.ru.*

Ухлов И.В. *– доцент кафедры профессионально-экономического образования РГППУ. Тел.: (343) 239-51-73. E-mail: uhl@mail.ru.*

К суппорту крепится стенка-боек *4* с калибрующим участком. Боковые стенки разъемного кристаллизатора крепятся к торцам кристаллизатора *1*. Рабочие поверхности боковых стенок образуют в совокупности с бойками *4* разъемный кристаллизатор, полость которого является продолжением полости кристаллизатора *1*. Кристаллизатор *1* имеет по своей задней торцевой поверхности постоянный контакт с подвижными бойками *4*, причем он прижимается к ним с помощью пружинного механизма. Во время отхода стенок-бойков от полосы она удерживается тянущими роликами *5*.

Бойки-стенки *4* кристаллизатора имеют специальные каналы для подвода смазки, с тем чтобы исключить налипание нагретого алюминия на рабочие поверхности бойков кристаллизатора.

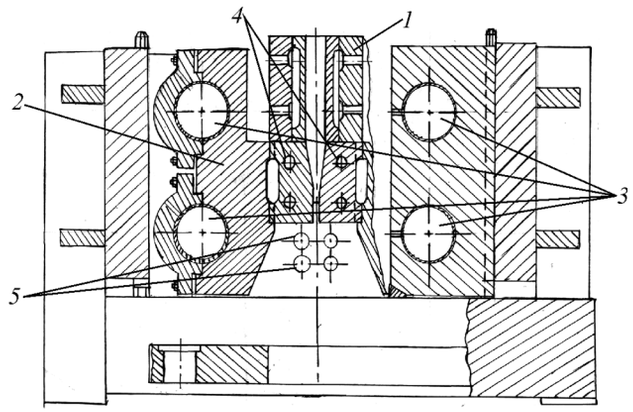


Рис. 1. Установка непрерывного литья и деформации
Пояснения см. в тексте

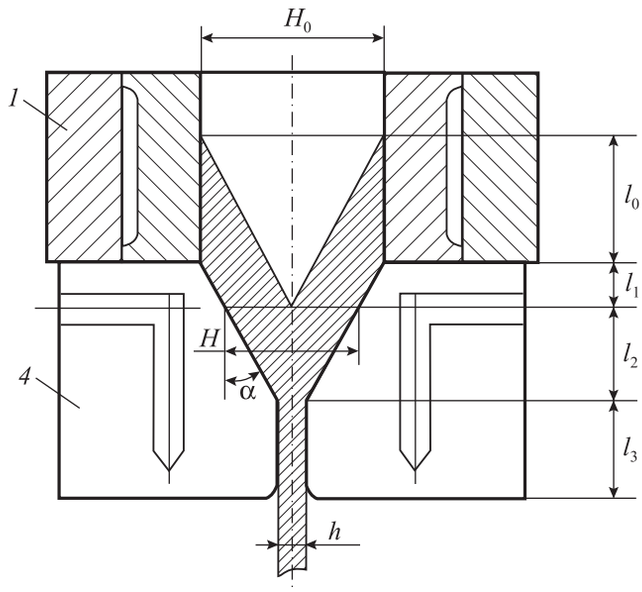


Рис. 2. Схема совмещенного процесса непрерывного литья и деформации

Во время рабочих ходов стенки-бойки разъемного кристаллизатора одновременно с формированием полосы из слитка с жидкой фазой и обжатием затвердевшего металла вытягивают слиток из кристаллизатора *1* и продвигают полосу по направлению литья. Процесс получения листа включает в себя образование в неразъемном кристаллизаторе замкнутой оболочки слитка с жидкой фазой расплава (участок l_0), формирование стенками-бойками *4* плоской заготовки за счет изгиба боковых стенок и смыкания широких стенок оболочки (уч. l_1), а также циклического обжатия стенками-бойками затвердевшей заготовки (уч. l_2) и калибровки листа (уч. l_3) (рис. 2).

Параметры установки НЛД

Основными конструктивными параметрами установки совмещенного процесса НЛД являются величина эксцентриситета вала (e) и угол наклона рабочей поверхности стенок-бойков (α), которые определяют величину подачи полосы (s) за цикл обжатия и единичное обжатие (Δh). Эти параметры связаны зависимостью [1] $s = e/\mathrm{tg}\alpha$. Таким образом, для обоснования выбора технологических параметров совмещенного процесса НЛД на первом этапе расчета следует определить напряженно-деформационное состояние металла в очагах деформации при формировании полосы на участке l_1 гибки боковых стенок оболочки слитка с жидкой фазой расплава и при циклической деформации затвердевшего металла (участок l_2). При этом очень важно установить величину и закономерность изменения касательных напряжений на контактных поверхностях (участки l_1 и l_2), от которых зависит возможность формирования и деформации полосы и вытягивания слитка из неразъемного кристаллизатора. Знание напряженно-деформированного состояния металла в очагах деформации позволяет оценить характер течения затвердевшего металла на границе с жидкой фазой расплава при его обжатии стенками-бойками кристаллизатора и качество листа.

На втором этапе расчета следует определить оптимальные конструктивные параметры установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации с позиции снижения энергозатрат и выполнения заданной производительности.

Исходные данные для расчета

Размеры полости неразъемного кристаллизатора были следующие: ширина — 1450 мм, высота — 100 мм, рабочая длина — 200 мм. Толщина оболочки слитка с жидкой фазой на выходе из неразъемного кристаллизатора равна 8 мм, а в области смыкания широких стенок оболочки — 9 мм. Температуру внешней поверхности оболочки на участке с жидкой фазой для алюминия принимаем равной 530 °С, а для внутренней поверхности оболочки — 660 °С. Скорость выхода оболочки с жидкой фазой из неразъемного кристаллизатора — 2 м/мин. Угловая скорость эксцентриковых валов — 70 об/мин. Подача полосы за один цикл обжатия — 28 мм. Единичное обжатие — 5 мм. Коэффициент трения между стенкой-бойком и алюминиевой полосой — 0,1. Суммарная степень деформации полосы при получении листа толщиной 4 мм — 77 %. Скорость выхода листа толщиной 4 мм из сборного кристаллизатора — 9 м/мин. При температуре алюминиевой полосы 530 °С модуль упругости составляет E = 1088 МПа, модуль упрочнения — E_1 = 0,163 МПа, предел текучести — $\sigma_т$ = 12,3 МПа.

Методика расчета

Для определения напряжений и течения металла в очагах деформации при формировании полосы в зоне гибки боковых стенок оболочки с жидкой фазой расплава и при деформации затвердевшего металла применяли метод конечных элементов. Для этих двух стадий процесса приняты соответственно плоская и объемная постановки задачи теории упругопластичности. Для расчета использован пакет ANSYS [3–5]. Значения модулей упругости и упрочнения, а также предела текучести для алюминия марки А5 определены в зависимости от температуры металла [1]. На рис. 3 приведена расчетная схема очага деформации.

При решении контактных задач механики сплошной среды использована теория, заложенная в пакете ANSYS. Следует отметить, что решение задачи контакта типа «поверхность–поверхность» представляет собой нелинейный анализ с возможностью учета больших деформаций, переменности контактного взаимодействия (смыкания-размыкания), Кулонова трения скольжения и многих других нелинейностей. Контакт представлен в программе последовательным положением точек на одной поверхности относительно линий или областей другой поверхности. Программа использует элементы контакта для отслеживания относительных положений контактирующих поверхностей. Элементы контакта — это конечные элементы, которые размещены на поверхностях контакта стенок-бойков и алюминиевой полосы. Для описания контакта и трения к узлам на контактирующих поверхностях прикладываются соответствующие силы.

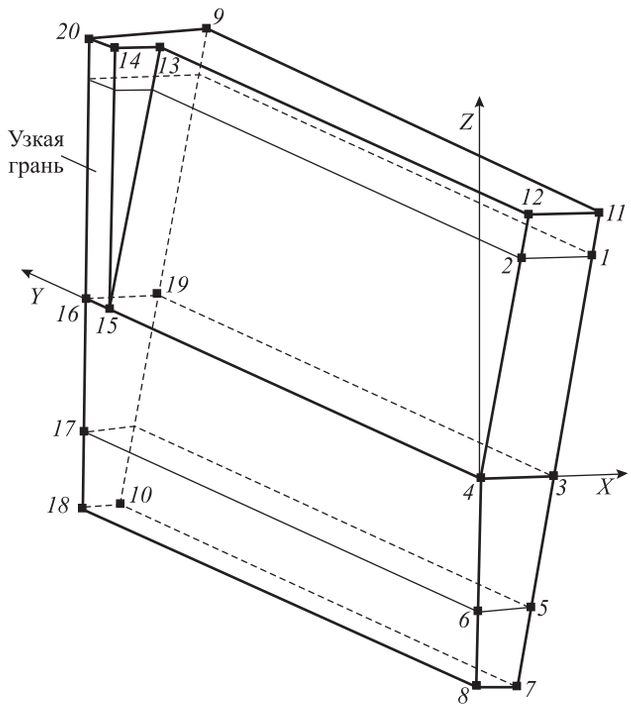


Рис. 3. Объемная четверть очага деформации в системе координат *XYZ*, принятая для расчета (стенка-боек не показана)

Поверхности, ограниченные точками ***16–4–8–18***, ***15–16–20–14*** и ***7–8–4–12–11–3***, являются плоскостями симметрии
По поверхности ***9–11–7–10*** заготовка контактирует с бойком
По поверхностям ***13–12–4–15*** и ***14–13–15*** на заготовку действует ферростатическое давление

Процедура типового расчета может быть разделена на три основных этапа: построение модели; задание нагрузок (задание статических и кинематических граничных условий) и получение решения; просмотр результатов.

Этап построения модели включает в себя задание типов конечных элементов, необходимых для проведения расчета, необходимых констант конечных элементов, свойств материала и создание геометрии модели.

В качестве конечных элементов при моделировании совмещенного процесса НЛД использованы плоский 8-узловой твердотельный конечный элемент PLANE 82 и объемный 20-узловой твердотельный конечный элемент SOLID 95.

Свойства материала требуются для большинства типов элементов. В нашем случае для выявления напряженно-деформированного состояния металла в очаге деформации при формировании полосы путем гибки узких граней оболочки из алюминия с жидкой фазой значения E, E_1 и $\sigma_т$ определены в зависимости от температуры и приведены в [1]. Для стенки-бойка кристаллизатора модуль упругости принят равным E = 210 ГПа, коэффициент Пуассона — 0,3. Коэффициент Пуассона для оболочки из алюминия принят равным 0,35 и постоянным для всего диапазона температур.

Основной целью на этапе разработки геометрической модели является создание адекватной конечно-элементной модели, состоящей из узлов и элементов.

Под нагрузками понимаются как внешние усилия, так и граничные условия в виде ограничений на перемещения.

В нашем случае для моделирования совмещенного процесса НЛД при получении листа из алюминия и определения напряженного состояния стенки-бойка кристаллизатора использован статический нелинейный анализ. Одним из способов получения нелинейного решения является разбиение нагрузки на шаги и подшаги. При этом количество шагов и подшагов следует задавать таким образом, чтобы обеспечить требуемую точность расчета и обеспечить сходимость решения задачи.

При моделировании совмещенного процесса НЛД весь процесс был разбит на 90 шагов, поскольку деформация полосы происходит на угле поворота эксцентриковых валов, равном 90°. Пилотному узлу на каждом шаге задавалось кинематическое граничное условие в виде поворота эксцентриковых валов на угол 1°. На каждом шаге (угле поворота эксцентриковых валов) полоса перемещалась и деформировалась за счет сил трения между полосой и перемещающейся стенкой-бойком сборного кристаллизатора. Для обеспечения сходимости и необходимой точности расчета каждый шаг разбивался на 1500 подшагов. Выбор такого разбиения обусловлен тем, что на каждом подшаге решения приращение пластических деформаций не должно превышать 5 %.

Результаты расчета и их обсуждение

В результате расчета установлено, что при гибке узких стенок оболочки слитка с жидкой фазой расплава на их внешней поверхности вблизи середины

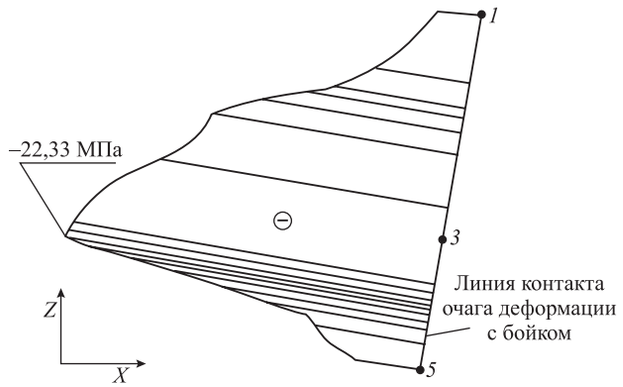


Рис. 4. Характер нормальных напряжений по оси X вдоль линии ***1–3–5*** очага деформации (см. рис. 3)

возникают растягивающие напряжения и деформации, достигающие, по мере сближения широких стенок оболочки, 14 МПа и 0,6 %.

Была проведена оценка влияния радиуса (R) сопряжения стенок неразъемного кристаллизатора на уровень растягивающих деформаций в процессе указанной гибки. Показано, что увеличение R с 5 до 40 мм приводит к снижению растягивающих деформаций с 0,6 до 0,209 %. Значение R = 40 мм использовано при проектировании неразъемного кристаллизатора.

Выполнено теоретическое исследование напряженно-деформированного состояния металла в очаге деформации при получении листа. Установлено, что напряжения в очаге деформации (рис. 4) являются сжимающими и их максимальные значения составляют, МПа: σ_x = –22,33; σ_y = –12; σ_z = –16.

Касательные напряжения в области контакта очага деформации со стенкой-бойком не превышают 5 МПа. Результаты расчета свидетельствуют о благоприятной схеме напряженного состояния в очаге деформации, поскольку металл при деформации находится практически в условиях всестороннего сжатия, что позволяет обрабатывать труднодеформируемые сплавы и способствует получению листа высокого качества.

Оптимизация параметров установки НЛД

Следующим этапом расчета установки непрерывного литья и деформации является выбор оптимальных технологических, конструктивных и скоростных параметров, позволяющих снизить энергоемкость ($Э$) технологического процесса, выполнить заданную производительность ($П$) и получить лист высокого качества.

В качестве целевой функции целесообразно при-

нять величину $Э$, а на другие показатели наложить ограничения. В качестве параметров управления выбраны показатель эксцентриситета эксцентриковых валов (e) и угол наклона рабочей поверхности стенок-бойков сборного кристаллизатора (α). Таким образом, задача оптимизации [6–8] параметров установки НЛД может быть сформулирована следующим образом:

необходимо минимизировать $Э(\bar{x})$, $\bar{x} = [e, \alpha]$ при ограничениях

$$П \geq П_з,\ M \leq [M],\ e^{(1)} \leq e \leq e^{(2)},$$

$$\alpha^{(1)} \leq \alpha \leq \alpha^{(2)},\ \varepsilon \leq [\varepsilon],\ n \leq [n],\ P \leq [P].$$

Здесь ε — степень деформации листа, %; n — угловая скорость эксцентриковых валов, об/мин; P — усилие деформации, кН; M — крутящий момент на эксцентриковых валах, кН·м.

Для решения задач оптимизации использованы комбинированный алгоритм, построенный на базе методов случайного поиска и симплекса, и математическая модель совмещенного процесса непрерывного литья и деформации при получении листа из алюминия [1, 9, 10].

Диапазон изменения варьируемых параметров:

$$2{,}5 \text{ мм} \leq e \leq 7{,}5 \text{ мм},\ 7{,}5^\circ \leq \alpha \leq 15^\circ.$$

В результате расчета установлено, что наибольшее влияние на расход энергии имеет параметр α — угол наклона рабочей поверхности стенки-бойка. При изменении α от 7,5° до 15° при величине эксцентриситета эксцентриковых валов e = 5 мм и производительности установки НЛД $П$ = 9 т/ч расход энергии $Э$ изменяется от 45 до 87 кВт·ч/т, причем угловая скорость (n) эксцентриковых валов при этом изменяется от 52 до 107 об/мин. Величина e в диапазоне 2,5–7,5 мм при одном угле α не влияет на расход энергии.

Результаты проведенного исследования показывают, что для выполнения заданной производительности оптимальные параметры должны быть следующими: $\alpha = 10^\circ$, e = 5 мм, n = 70 об/мин.

На заключительном этапе автоматизированного расчета установки НЛД необходимо выбрать компоновку и определить размеры несущих элементов рабочей клети установки, синхронизатора-редуктора и главной линии привода. Для этой цели используется компьютерное проектирование.

В результате предлагаются следующие основные параметры установки непрерывного литья и деформации для получения алюминиевого листа сечением (2÷4)×1500 мм из алюминия:

— производительность $П$ = 9 т/ч;
— скорость выхода оболочки с жидкой фазой из неразъемного кристаллизатора — 2 м/мин;
— скорость выхода листа толщиной 4 и 2 мм из кристаллизатора — соответственно 9 и 18 м/мин;
— угловая скорость эксцентриковых валов n = = 70 об/мин;
— мощность привода электродвигателя постоянного тока — 800 кВт;
— габаритные размеры установки, мм: 1800 (высота) × 2000 (ширина) × 2500 (длина).

Заключение

Описан автоматизированный расчет основных параметров установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации. Определены напряжения и закономерности течения металла в очаге деформации. Выявлены оптимальные по энергоемкости технологические, конструктивные и скоростные параметры и мощность приводного двигателя установки НЛД.

Литература

1. *Лехов О.С., Комратов Ю.С.* Совмещенные процессы непрерывного литья и деформации для производства проката. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009.
2. Пат. 2077407 (РФ). Способ непрерывного литья заготовок и устройство для его осуществления / О.С. Лехов. 2000.
3. *Лехов О.С., Комратов Ю.С., Туев М.Ю.* // Пр-во проката. 2009. № 6. С. 41.
4. ANSYS. Structural analysis Guide. Rel.6.0. http://www.cadfern.ru.
5. *Оден Дж.* Конечные элементы в нелинейной механике сплошных сред. М.: Мир, 1976.
6. *Лехов О.С.* Оптимизация машин для деформации непрерывно-литых заготовок. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1995.
7. *Шуп Т.* Решение инженерных задач на ЭВМ. М. : Мир, 1982.
8. *Аоки М.* Введение в методы оптимизации. М.: Наука, 1977.
9. *Дамбраускас А.П.* Симплексный поиск. М.: Энергия, 1978.
10. *Евтушенко Ю.Г.* Методы решения экстремальных задач и их применение в системах оптимизации. М.: Наука, 1982.

УДК: 621.74
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-33-38

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ШИХТОВЫХ ЗАГОТОВОК, ПЕРЕГРЕВА И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ РАСПЛАВОВ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al–5мас.%Cu В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2015 г. **К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, Д.С. Кривопалов, Д.Г. Черников**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

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

Статья поступила в редакцию 06.03.14 г., доработана 11.07.14 г., подписана в печать 18.07.14 г.

Исследовано влияние структуры шихтовых заготовок, температуры перегревов и времени изотермической выдержки расплавов Al–5мас.%Cu на их свойства в твердом и жидком состояниях. С использованием экспресс-метода выявлено, что плотность расплавов, полученных из мелкокристаллических шихтовых заготовок (М-шихта), имеет пониженные значения по сравнению с расплавами из крупнокристаллических шихтовых заготовок (К-шихта). Данная особенность сохраняется во всем изученном диапазоне температур перегревов (760–1060 °С). Влияние структуры исходных шихтовых заготовок проявляется во втором поколении (после расплавления и кристаллизации с соответствующих температур перегревов): сплавы, полученные из М-шихты, в твердом состоянии имеют меньший размер дендритного параметра α-Al, повышенные значения плотности и электропроводности по сравнению со сплавами из К-шихты. Показано, что вовлечение в состав шихты деформированных отходов алюминия и меди обеспечивает получение мелкодисперсной структуры и повышенной плотности сплавов Al–5мас.%Cu в твердом и жидком состояниях.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, плотность расплавов, сплавы системы Al–Cu, шихтовые металлы и сплавы, деформированные отходы, структурная наследственность.

The influence of the structure of charge bars, overheating temperatures, and isothermal holding time of Al–5 wt % Cu melts on their properties in solid and liquid states is investigated. It is revealed using the express method that the density of melts obtained from fine-crystalline charge bars (F-c charge) has reduced values compared with the melts from coarse-crystalline charge bars (C-c charge). This peculiarity is retained over the entire studied range of overheating temperatures (760–1060 °C). The influence of the structure of initial charge bars manifests itself in the second generation (after melting and crystallization from corresponding overheating temperatures): alloys fabricated from the F-c charge have the smaller dendritic parameter α-Al and increased density and electrical conductivity compared with the alloys made from the C-c charge. It is shown that the involvement of deformed aluminum and copper waste into the charge composition provides the finely dispersed structure and increased density of Al–5 wt % Cu alloys in the solid and liquid states.

Keywords: aluminum alloys, density of melts, Al–Cu system alloys, charge metals and alloys, deformed waste, structural heredity.

Введение

Изучение взаимосвязи структуры и свойств металлов и сплавов в системе «твердое—жидкое—твердое» дает большой объем научных данных, которые успешно реализуются в технологиях получения микрокристаллических лигатур и алюминиевых сплавов [1]. Наибольшее количество работ по данной

Никитин К.В. *– докт. техн. наук, доцент, гл. науч. сотр. кафедры литейных и высокоэффективных технологий СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). Тел.: (846) 333-61-01. Факс: (846) 242-22-68. E-mail: kvn-6411@mail.ru.*

Никитин В.И. *– докт. техн. наук, проф., заведующий этой кафедрой. Тел./факс: (846) 242-22-68. E-mail: tlp@samgtu.ru.*

Тимошкин И.Ю. *– канд. техн. наук, инженер Центра литейных технологий СамГТУ, ассистент той же кафедры. Тел.: (846) 333-61-01. Факс: (846) 242-22-68. E-mail: ivan-mns@mail.ru.*

Кривопалов Д.С. *– аспирант, инженер-исследователь той же кафедры СамГТУ. Тел.: (846) 333-61-01. Факс: (846) 242-22-68.*

Черников Д.Г. *– канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НИЛ-41, ассистент кафедры обработки металлов давлением СГАУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). Тел.: (846) 334-09-04. E-mail: omd@ssau.ru.*

проблеме посвящено сплавам системы Al—Si [1, 2]. В связи с этим актуальными являются исследования по изучению влияния структуры шихтовых металлов и технологических факторов (перегрева, времени выдержки) на структурно-чувствительные свойства алюминиевых сплавов системы Al—Cu, которые используются для получения литых изделий и деформированных полуфабрикатов.

С применением усовершенствованного экспресс-метода [3] было исследовано влияние вышеуказанных факторов на плотность расплавов Al—5 мас.%Cu.

Материалы и методика экспериментов

Исследовали влияние структуры шихтовых заготовок Al—5мас.%Cu, температуры перегрева ($t_п$) расплавов перед кристаллизацией и их изотермической выдержки ($\tau_в$) на плотность сплавов в жидком (ρ_L) и твердом (ρ_S) состояниях. Сплавы готовили с использованием чушкового алюминия технической чистоты марки А99 и катодной меди марки М0.

После растворения меди в расплаве алюминия при температуре 740—750 °С давали выдержку в течение 10 мин и выполняли дегазацию расплава гексахлорэтаном. Рафинирование проводили покровно-рафинирующим флюсом (производство НПП «Эвтектика», г. Минск, Респ. Беларусь, ТУ РБ 100196035.005-2000). После отстоя расплава в течение 15 мин убирали с поверхности образовавшийся шлак, осуществляли перемешивание и отбор проб на химический состав. Фактическое содержание меди в сплаве составляло 4,93±0,02 %. Заливку проводили при температуре 700—710 °С в графитовый тигель в песчаной засыпке, получая крупнокристаллические шихтовые заготовки ($t_{формы}$ = 50 °С, слиток ∅30 мм, $v_{охл}$ ~ 0,8÷1,0 °С/с, К-шихта), и в валковый водоохлаждаемый кристаллизатор, получая мелкокристаллические шихтовые заготовки (лента толщиной 1,5—2,0 мм, $v_{охл}$ ~10^3 °С/с, М-шихта).

Плотность в твердом состоянии (ρ_S) определяли методом гидростатического взвешивания, электропроводность (γ) — с помощью вихретокового структуроскопа ВС-30Н. Микроструктуру анализировали на программно-аппаратном комплексе SIAMS-700, оценивая дендритный параметр α-Al (под дендритным параметром в данном случае понимали размеры поперечного сечения дендритов и их ветвей).

В табл. 1 представлены параметры структуры и свойства исходных шихтовых заготовок.

Таблица 1

Характеристики исходных шихтовых заготовок Al–5мас.%Cu в твердом состоянии

№	Вид шихтовой заготовки*	$v_{охл}$, °С/с	α-Al, мкм	ρ_S, г/см^3	γ, МСм/м
1	М-шихта	~10^3	22,8	2,820	26,2
2	К-шихта	0,8–1,0	81,4	2,778	23,6

*М-шихта и К-шихта – мелкокристаллическая и крупнокристаллическая шихтовые заготовки соответственно.

Далее полученные шихтовые заготовки раздельно расплавляли и определяли плотность расплавов ρ_L в интервале температур 760—1060 °С по следующей методике. Пробоотборник специальной конструкции, выполненный из стали 40Х, нагревали до t = = 350 °С в сушильном шкафу и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин. Для предотвращения теплопотерь пробоотборник перед нагревом помещали в керамический кожух. Порция расплава при температуре испытания из тигля заливалась в полость пробоотборника. Избыток расплава удалялся крышкой-отсекателем, которая нагревалась вместе с пробоотборником. После затвердевания производилось точное взвешивание полученной пробы при комнатной температуре. Плотность расплава рассчитывалась как отношение массы пробы к объему залитого в кокиль расплава:

$$\rho_L = M_{отл}/V_L, \quad (1)$$

где $M_{отл}$ — масса пробы при комнатной температуре, г; V_L — объем расплава, залитого в полость формы при температуре испытания, см^3. Объем полости пробоотборника при t = 350 °С по результатам предварительных обмеров составлял 37,044 см^3. Согласно данной методике, объем расплава в полости пробоотборника приравнивали к объему самой полости. Фактические значения массы проб и объем полости пробоотборника подставляли в формулу (1), вычисляя плотность сплавов в жидком состоянии. По результатам экспериментов значения стандартных отклонений плотности расплавов находились в интервале ±0,0036÷0,0044 г/см^3 с увеличением значений в области температур испытаний 860—1060 °С. На этих же пробах определяли плотность ρ_S, оценивая влияние структуры исходной шихты и температуры перегрева на указанное физическое свойство.

Влияние $\tau_в$ на ρ_L расплавов, полученных из К- и

М-шихт, исследовали при температуре 710 °С, варьируя временем выдержки в диапазоне 5—35 мин.

Изучали влияние вида шихтовых металлов (Al и Cu) на величину ρ_L расплавов Al—5мас.%Cu. В экспериментах использовали чушковый алюминий технической чистоты марки А7 (99,7 % Al, остальное примеси, ГОСТ 11069-74) и его электротехнические отходы в виде проволоки, а также медь катодную марки М0 (99,97 % Cu, остальное примеси, ГОСТ 859-2001) и ее электротехнические отходы в виде сечки размером 3 мм. Электротехнические отходы, согласно [1], относятся к деформированной шихте (Д-шихта) и оказывают существенное наследственное влияние на структуру и свойства сплавов в системе «твердое—жидкое—твердое». Сплавы готовили по вышеописанной методике. Заливку осуществляли в чугунный кокиль ($t_{формы}$ = 50 °С, пруток ∅20 мм, $v_{охл}$ ~ 15÷20 °С/с).

Полученные шихтовые заготовки раздельно расплавляли и в диапазоне температур 760—1060 °С исследовали влияние вида шихтовых металлов и перегрева на плотность расплавов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Влияние структуры шихтовых сплавов, параметров $t_п$ и $\tau_в$ расплавов на плотность в жидком (ρ_L) и твердом (ρ_S) состояниях

Применение повышенных скоростей охлаждения при изготовлении шихтовых заготовок способствует формированию более измельченной структуры. Так, шихтовая заготовка *1* (М-шихта), полученная при $v_{охл}$ ~10^3 °С/с, в твердом состоянии характеризуется меньшими размерами дендритного параметра α-Al по сравнению с шихтовой заготовкой *2* (см. табл. 1). Структурные различия, в свою очередь, обуславливают повышенные значения плотности ρ_S и электропроводности γ шихтовой заготовки *1*. На рис. 1, *а* показано влияние структуры шихтовых заготовок и температуры перегрева расплавов Al—5мас.%Cu на их плотность. Политерма ρ_L расплава из М-шихты располагается ниже политермы расплава из К-шихты (см. табл. 1, сплавы *1, 2*).

Аналогичное влияние структуры исходной шихты на плотность расплавов системы Al—Cu было выявлено в работе [4]. На политермах плотности имеется участок при $t_п$ = 810÷910 °С с широким расхождением между значениями ρ_L расплавов из К- и М-шихт: $\Delta\rho_L$ = 0,05÷0,03 г/см^3. При дальнейшем повышении температуры перегрева (свыше 960 °С) значения плотностей сближаются (к уровню для М-шихтового расплава). Данный факт можно интерпретировать как нивелирование унаследованной структурной информации в расплаве, полученном из крупнокристаллической шихтовой заготовки. На политерме ρ_L расплава из К-шихты при $t_п$ = = 960 °С зафиксирован перегиб в монотонном снижении его плотности. Подобный перегиб имеется и на политерме плотности расплава из М-шихты, но при температуре перегрева 810 °С (см. стрелки на графиках).

Влияние структуры исходных шихтовых сплавов отчетливо сохраняется после их расплавления, перегревов в жидком состоянии до 760—1060 °С и повторной кристаллизации (см. рис. 1, *б*). Плотность ρ_S сплава, полученного из М-шихты, имеет повышенные значения по сравнению со сплавом из К-шихты после аналогичных переделов. Кроме того, зафиксированы устойчивые максимумы плотностей сплавов в твердом состоянии, соответствующие

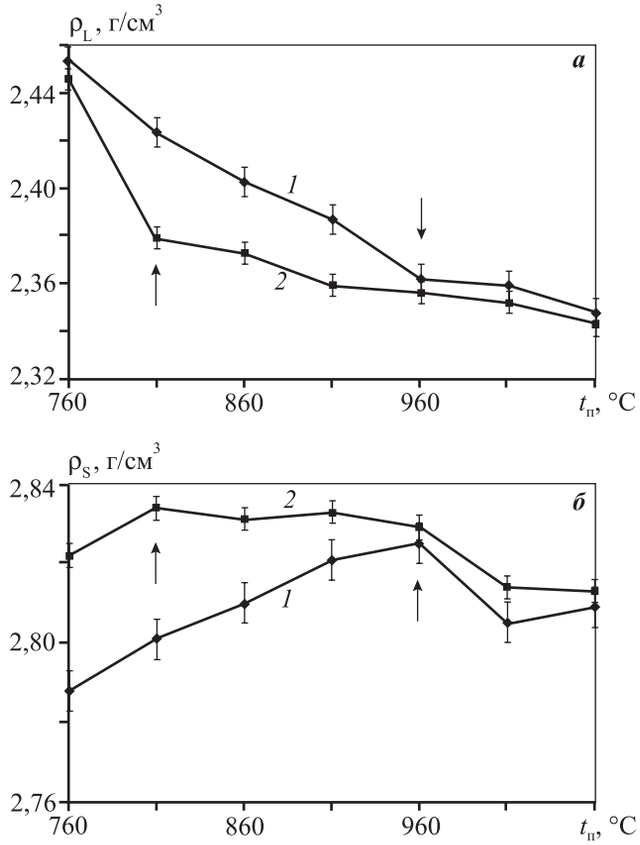


Рис. 1. Влияние структуры шихтовых сплавов Al–5мас.%Cu и температур перегревов на их плотность в жидком (***а***) и твердом (***б***) состояниях

1 – К-шихта, ***2*** – М-шихта

температурам перегревов, при которых отмечались перегибы на политермах плотностей ρ_L (на графиках отмечены стрелками). Однако перегрев расплавов свыше 960 °С приводит к снижению плотностей ρ_S. Исследования микроструктуры и электропроводности сплавов в твердом состоянии также подтвердили устойчивое сохранение структурной информации, унаследованной от исходных шихтовых заготовок, даже после перегревов расплавов до 1060 °С и повторной кристаллизации (табл. 2).

Видно, что перегревы расплавов в целом способствуют снижению дендритного параметра сплавов в твердом состоянии. Однако его абсолютные значения для сплавов из М-шихты меньше по сравнению со сплавами из К-шихты во всем исследованном интервале температур перегревов. С уменьшением размеров дендритного параметра отмечается незначительный рост электропроводности сплавов. При этом во всем рассмотренном интервале сплавы, полученные из М-шихты, имеют повышенные значения γ по сравнению со сплавами из К-шихты. Перегрев расплавов свыше 960 °С и последующая кристаллизация приводят к незначительному увеличению дендритного параметра и снижению электропроводности сплавов в твердом состоянии, что совпадает с характером изменения ρ_S.

Таблица 2

Влияние структуры шихтовых заготовок и температуры перегрева расплавов на дендритный параметр (α-Al) и электропроводность (γ) сплавов Al–5мас.%Cu в твердом состоянии

Вид шихтовой заготовки	α-Al, мкм (числитель) и γ, МСм/м (знаменатель) при $t_п$, °С						
	760	810	860	910	960	1010	1060
К-шихта	77,8 / 24,9	68,1 / 25,6	63,5 / 25,8	57,2 / 25,8	38,5 / 25,3	42,4 / 25,1	41,3 / 25,4
М-шихта	21,6 / 26,5	18,2 / 26,7	18,3 / 26,8	18,4 / 26,6	18,4 / 26,4	19,8 / 26,4	20,3 / 26,3

Примечание. Приведены средние значения показателей.

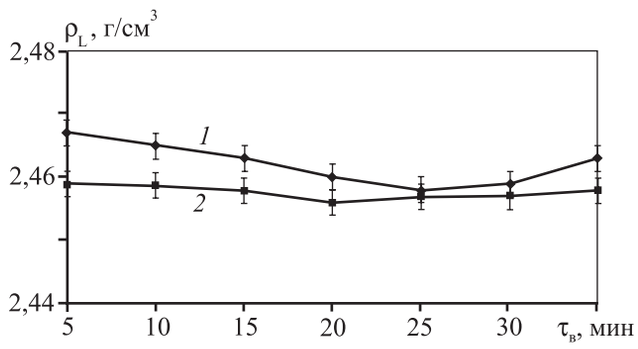


Рис. 2. Влияние структуры шихтовых сплавов и времени изотермической выдержки ($\tau_в$) на плотность расплавов Al–5мас.%Cu

1 – К-шихта, *2* – М-шихта

Далее исследовали влияние времени изотермической выдержки ($\tau_в$) при температуре 710 °С на изменение плотности расплавов, полученных из шихтовых заготовок *1* и *2* (см. табл. 1, рис. 2). Выдержку осуществляли под слоем покровного флюса, который перед заливкой сдвигали с поверхности расплава в сторону во избежание его попадания в пробу.

Характер взаимного расположения графиков плотностей расплавов, полученных из шихтовых заготовок с различной структурой, сохраняет тенденцию, установленную в экспериментах по влиянию температур перегрева (см. рис. 1, *а*). Обращает внимание более резкое снижение плотности расплава, полученного из К-шихты, при его выдержке в интервале 5—25 мин. Далее, с увеличением $\tau_в$ до 35 мин, происходит незначительный рост плотности данного расплава, что требует дополнительных исследований.

Плотность расплава из М-шихты остается практически неизменной при его выдержке во всем исследованном временно́м диапазоне. При $\tau_в$ = 25÷÷30 мин плотности расплавов из К- и М-шихт имеют близкие значения. Однако далее опять отмечается расхождение графиков за счет незначительного увеличения плотности расплава из К-шихты.

2. Влияние состава шихты и температур перегрева на плотность ρ_L расплавов

Влияние составов шихт на свойства шихтовых сплавов в твердом состоянии показано в табл. 3. Видно, что сплавы *4* и *5*, полученные с вовлечением в составы шихт 5 и 100 % деформированных отходов, характеризуются меньшими размерами дендритного параметра α-Al и повышенными значениями ρ_S и γ по сравнению со сплавом *3* (0 % Д-шихты).

Наследственное влияние деформированных отходов сохраняется после расплавления сплавов *3—5* и перегревов в диапазоне 760—1060 °С (рис. 3). Обращает внимание, что для расплавов, полученных из шихтовых сплавов *4* и *5* (5 и 100 % Д-шихты соответственно) в диапазоне $t_п$ = 760÷910 °С, измене-

Таблица 3
Составы шихт и свойства шихтовых сплавов Al–5мас.%Cu в твердом состоянии

№ плавки	Вид шихтовых металлов*		Доля Д-шихты, %	Содержание Cu в сплавах, %	α-Al, мкм	ρ_S, г/см^2	γ, МСм/м
	Al	Cu					
3	Ч	К	0	4,93	56,2	2,788	24,5
4	Ч	С	5	4,92	42,3	2,832	26,8
5	П	С	100	4,92	47,1	2,821	26,5

*Ч – чушка, К – катод, П – проволока, С – сечка.

ния ρ_L незначительны. С увеличением температуры перегрева выше 910 °С происходит резкое снижение плотности данных расплавов. Несмотря на то, что шихтовые сплавы *4* и *5* в твердом состоянии имели более мелкую литую структуру, в жидком состоянии их политермы плотности лежат выше, чем кривая ρ_L для расплава *3* (0 % Д-шихты). Вероятно, в данном случае проявляются особенности наследственного влияния деформированной шихты на структурно-чувствительное свойство расплава в отличие от зависимостей, полученных для расплавов из первичных металлов (см. рис. 1, *а* и 2). Подобное влияние деформированных отходов установлено впервые и требует дополнительных исследований.

Выявленные особенности в изменении плотности расплавов могут быть связаны с наличием кластеров, параметры которых наследуются от исходного твердого состояния. По данным [5] в алюминиево-медных расплавах существуют кластеры типа $CuAl_n$ ($0{,}5 < n < 2$). Наличие таких кластеров предполагается и в работе [6]. Длительность существования кластеров $CuAl_n$ в расплавах Al—Cu обусловлена сохранением сильного взаимодействия между разносортными атомами меди и алюминия, унаследованного от исходного твердого состояния [7, 8], что может объяснять передачу структурной информации в многофакторной системе «шихта—расплав—литое изделие». Однако автор [9] так определяет роль кластеров в генетической взаимосвязи твердого и жидкого состояний:

1. Кластеры являются носителями наследственной информации о типе кристаллической структуры и способе ее построения.

2. Кластеры не могут нести информацию о размерах и количестве кристаллических фаз в литом металле.

3. Носителями структурной информации от шихтовых металлов к литому изделию являются конгломераты кластеров и более крупные образования на их основе (коллоидные конгломераты кластеров и коллоидные микрокапли).

Следовательно, под воздействием температур перегрева в расплавах типа Al—Cu может происходить диспергирование конгломератов кластеров различных размеров до отдельных кластеров типа $CuAl_2$. Такие изменения могут выражаться на перегибах политерм структурно-чувствительных свойств расплавов (в частности, на плотности). Такие перестройки в строении металлических расплавов могут происходить вплоть до полного разрушения кластеров, которое наступает при температурах, близких к температурам кипения [10].

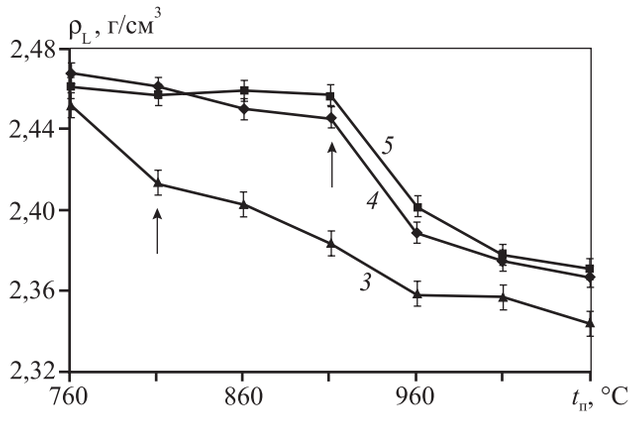


Рис. 3. Влияние состава шихты и температур перегрева на плотность расплавов Al–5мас.%Cu

Содержание Д-шихты в сплавах ***3–5***, %: ***3*** – 0, ***4*** – 5, ***5*** – 100

Выводы

1. Шихтовые заготовки Al—5мас.%Cu, полученные при скоростях охлаждения 10^3 °С/с, имеют в своей структуре меньший (практически в 3,6 раза) размер дендритного параметра α-Al, чем закристаллизованные при $v_{охл} = 0{,}8 \div 1{,}0$ °С/с, что обуславливает более высокие значения плотности и электропроводности сплавов в твердом состоянии.

2. С повышением температуры перегрева (вплоть до 1060 °С) плотности расплавов, полученных из шихтовых заготовок с различной структурой, снижаются. Однако при этом различия в абсолютных значениях ρ_L сохраняются во всем исследованном интервале температур перегревов (760—1060 °С): плотность расплавов, полученных из мелкокристаллических шихтовых сплавов, меньше по сравнению с расплавами из К-шихты.

3. На политермах плотности выделяются характерные перегибы, соответствующие, вероятно, структурным перестройкам в расплавах: из К-шихты — при 960 и 1060 °С, из М-шихты — при 810 и 910 °С.

4. Влияние структуры исходных шихтовых заготовок проявляется во втором поколении (после расплавления и кристаллизации с соответствующих температур перегревов): сплавы из М-шихты имеют в твердом состоянии меньший размер дендритного параметра α-Al, повышенные значения плотности и электропроводности по сравнению со сплавами из К-шихты. При этом отмечено положительное влияние перегревов в жидком состоянии на дендритный параметр сплава, полученного из К-шихты: перегрев до температур 960 °С способствовал снижению размера α-Al почти в 2,0—2,5 раза. При этом увеличивалась и электропроводность сплавов. Однако перегревы свыше 960 °С приводили к незначительному укрупнению структуры и уменьшению γ. Аналогичное влияние перегревов установлено и на плотность сплавов в твердом состоянии.

5. При изотермической выдержке расплава из К-шихты на графике плотности имеется минимум при $\tau_в = 25$ мин с последующим незначительным повышением; плотность расплава из М-шихты практически не меняется во всем изученном диапазоне изотермических выдержек (5—35 мин).

6. Наличие в составе шихты деформированных шихтовых металлов (алюминия и меди) положительно влияет на структуру и свойства исходных сплавов, причем минимальный размер дендритного параметра α–Al и максимальные уровни плотности и электропроводности имеет сплав, полученный с добавлением 5 % Д-шихты (в виде медной сечки).

7. Состав шихты оказывает наследственное влияние на плотность расплавов в диапазоне температур 760—1060 °С: расплавы, полученные с применением Д-шихты, имеют более высокие значения плотности по сравнению с расплавом из первичных металлов.

8. Результаты экспериментов позволяют сделать вывод о сильном наследственном влиянии структуры шихты на свойства сплавов в твердом и жидком состояниях. Следовательно, даже при перегревах до 1060 °С структурная наследственность исходного твердого состояния не устраняется полностью. Установленные особенности влияния структуры шихтовых металлов и сплавов необходимо учитывать в промышленных технологиях приготовления сплавов и получения литых изделий из них.

Работа выполнена в рамках тематического плана СамГТУ по заданию Минобрнауки РФ по теме «Исследование закономерностей и разработка технологий синтезирования наноструктурированных алюминиевых сплавов для обеспечения повышенных эксплуатационных свойств литых изделий» (договор 507/14).

Литература

1. *Никитин В.И., Никитин К.В.* Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
2. *Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А.* Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
3. *Никитин К.В.* Повышение эффективности производства литых изделий из алюминиевых сплавов функционального и конструкционного назначений на основе управления структурой и свойствами шихтовых металлов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Красноярск: СФУ, 2013.
4. *Никитин В.И.* Наследственность в литых сплавах. Самара: СамГТУ, 1995.
5. *Петров И.Ю.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
6. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979.
7. *Филиппов Е.С.* Строение, физика и химия металлургических расплавов. М.: Металлургия, 1995.
8. *Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П.* Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. М.: Металлургия, 1983.
9. *Гаврилин И.В.* Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир: ВГУ, 2000.
10. *Дубровский С.А.* // Вести высш. уч. зав. Черноземья. 2008. № 1. С. 89.

УДК: 621.7 : 539.3
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-39-44

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУНЕПРЕРЫВНОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ ПОРИСТОЙ ЗАГОТОВКИ

© 2015 г. **И.М. Березин, А.Г. Залазинский, А.В. Долматов**

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург
Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 12.04.13 г., подписана в печать 07.05.13 г.

Осуществлено моделирование процесса полунепрерывного выдавливания прутков неограниченной длины из предварительно спрессованной и спеченной порошкообразной меди. Для минимизации действия внешнего трения применяется гидродинамический режим смазки. Приведена зависимость давления выдавливания от перемещения пуансона при различных углах конуса матрицы. Предложена методика построения сетки конечных элементов для решения задач компьютерного моделирования процесса полунепрерывного выдавливания цилиндрических образцов. Исследован механизм изменения пористости по сечению заготовки на различных стадиях процесса. Построены математические модели процесса полунепрерывного выдавливания.

Ключевые слова: полунепрерывное выдавливание, моделирование, пористый материал, метод конечных элементов, условие текучести Гурсона, гидродинамическое трение, Abaqus.

Semicontinuous extrusion of the infinite length rods from preliminarily compacted and sintered powder copper is simulated. To minimize the external friction effect, hydrodynamic lubrication mode is used. The dependence of extrusion pressure on the puncheon travel at various die cone angles is presented. A procedure of construction of the grid of finite elements to solve the problems of computer modeling of semicontinuous extrusion of cylindrical samples is proposed. The mechanism of varying the porosity over the bar cross-section at various process stages is investigated. Mathematical models of semicontinuous extrusion are constructed.

Keywords: semicontinuous extrusion, simulation, porous material, finite element method, Gurson yield condition, hydrodynamic friction, Abaqus.

Введение

Традиционная технология получения прутков неограниченной длины из пористого и порошкообразного сырья базируется на продавливании деформируемого материала через матрицу (мундштук). Оно осуществляется способом «тандем» (заготовка за заготовкой), при котором задний конец предшествующей заготовки (пресс-остаток) выдавливается из конической полости матрицы передним концом очередного брикета. Схема полунепрерывного выдавливания прутков показана на рис. 1.

Для процесса выдавливания характерны три основных случая. Первый реализуется при малых вытяжках, при этом возникающие во всех частях деформируемой заготовки средние нормальные напряжения недостаточны для обеспечения объемного сжатия деформируемой сдвигом пористой массы.

Второй вариант характерен, когда требуется значительная вытяжка пористой заготовки, при этом напряжения подпора со стороны пресс-остатка настолько велики, что полное уплотнение следующей заготовки достигается внутри цилиндрической части матрицы *III*. Таким образом, после окончания стадии прессования (распрессовки) брикета процесс переходит в стадию выдавливания несжимаемого материала.

Березин И.М. *– аспирант лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН (620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). Тел.: (343) 375-35-90. E-mail: berezin.e-mail@yandex.ru.*

Залазинский А.Г. *– докт. техн. наук, проф., зав. этой лабораторией. Тел.: (343) 375-35-90. E-mail: zal@imach.uran.ru.*

Долматов А.В. *– канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 267-89-24. E-mail: dolmatov.imet@gmail.com.*

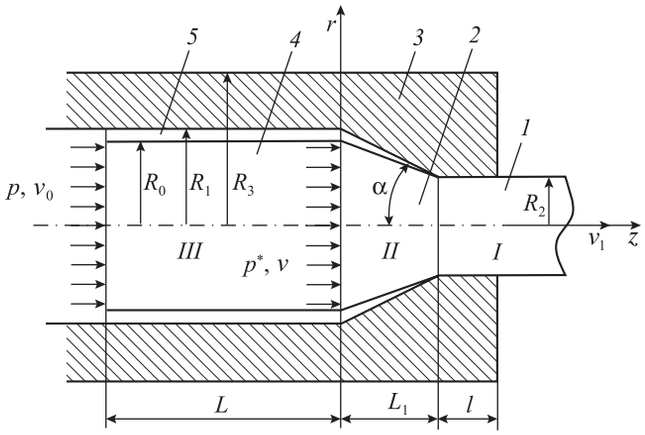


Рис. 1. Схема полунепрерывного выдавливания

1 – задний конец прутка; ***2*** – пресс-остаток; ***3*** – матрица; ***4*** – брикет; ***5*** – смазка

R_0 – радиус заготовки; R_1 – радиус цилиндрической части матрицы; R_2 – радиус выдавленного прутка; R_3 – радиус внешней стенки матрицы; α – угол конуса матрицы; L – длина цилиндрической части матрицы; L_1 – длина конусной части матрицы; l – длина калибрующего пояска; p, p^* – давление; v_0, v, v_1 – скорость истечения материала на разных стадиях процесса

Третий случай осуществляется, когда объемное сжатие возможно одновременно как в области *II*, так и в области *III*. Материал в зоне *III* сжимается активным пуансоном при создании противодавления со стороны материала, прилежащего к области *II*. Это противодавление обусловлено как сопротивлением сдвиговым деформациям, так и напряжениями трения на зеркале матрицы и калибрующем пояске [1], причем в области *II* образуются две зоны — деформаций сдвига и объемного сжатия пористой массы. При этом в результате действия внешнего трения происходит перераспределение напряжений и плотности, что, в свою очередь, приводит к неоднородности механических свойств изделий.

В работе [2] показано, что за счет минимизации сил трения путем применения альтернативных режимов смазки, например гидродинамического [3, 4], значительно возрастает коэффициент запаса прочности заготовки, смягчается напряженное состояние и улучшается пластичность. Таким образом, существование нескольких случаев течения пластически сжимаемой массы при выдавливании, наличие различных стадий процесса и условий контактного трения значительно усложняют математическое моделирование. Для решения задач пластического течения пористых тел развита прикладная теория пластичности [5—7], установлены вариационные принципы [8, 9]. На их основе осуществлено моделирование процессов изостатического прессования, прокатки и выдавливания пористых заготовок [7]. При этом использованы континуальные представления, в соответствии с которыми пористые металлические материалы — сплошная пластически сжимаемая среда. Однако область применения таких решений ограничена принятием ряда допущений. В них не учитываются распределение плотности, характер и картина течения материала в произвольной области деформируемой заготовки, ограничиваются деталями простой формы. Этот недостаток позволяет устранить использование современных компьютерных средств — таких, как «Deform», «Abaqus» и др.

Цель настоящей работы — математическое моделирование процесса на примере исследования полунепрерывного выдавливания заготовок из предварительно спрессованной и спеченной порошкообразной меди в режиме гидродинамического трения. При этом актуальным вопросом является оценка энергосиловых параметров процесса и пористости выдавленных прутков.

Постановка задачи

Для определения параметров процесса выдавливания использовали систему конечно-элементного анализа «Abaqus» (студенческая версия). Исследуемым объектом служили заготовки из предварительно спрессованной и спеченной порошкообразной меди марки ПМС-1. Поставленная задача реализовывалась путем решения серии компьютерных экспериментов. Значения параметров угла матрицы (2α), вытяжки (μ) и пористости заготовки (θ_3) изменялись в интервалах $2\alpha = 40 \div 100^\circ$; $\mu = 2 \div 8$; $\theta_3 = 0{,}02 \div 0{,}2$. Значения пористости пресс-остатка $\theta_п$ малы и находятся в диапазоне $0 \le \theta_п \le 0{,}02$.

В начальный момент очередного цикла выдавливания полость матрицы, имеющей коническую форму, заполняет пресс-остаток заготовки, выдавленной в предшествующем цикле прессования; полость цилиндрического контейнера занимает пористый брикет. Зазор между боковой поверхностью брикета и стенкой контейнера заполнен слоем смазки. Задача решалась в цилиндрической системе координат r, φ, z. Весь объем пористой массы, подвергаемой выдавливанию, делится на три части: *I* — ею заполнен калибрующий поясок матрицы, *II* — коническая полость матрицы, *III* —цилиндрическая. Для областей *I—III* рассматривались следующие процессы: прессование пористого материала в ци-

линдрической полости матрицы и его истечение из нее с некоторой скоростью v_1 под действием давления (p), приложенного в сечении $z = -L$ со стороны пуансона. В сечении $z = 0$ со стороны пресс-остатка выдавливанию препятствует давление p^*, обусловленное действием сил трения в конической полости и калибрующем пояске матрицы.

В настоящее время при выдавливании широко применяется сухая порошкообразная смазка на основе стеаратов (например, стеарат цинка). Необходимым условием реализации гидродинамического режима трения является существование устойчивого толстого слоя вязкопластичной смазки, позволяющего разделить поверхности обрабатываемой заготовки и инструмента. Поддержать толстый смазочный слой и предупредить выдавливание смазки из очага деформации можно, сообщив смазке такое давление, которое достаточно для пластической деформации обрабатываемого материала. Для расчета давления смазки на входе в очаг деформации используется формула [2]

$$\frac{q}{\sigma_{sc}} = 2\frac{T}{\sigma_{sc}}\frac{L}{R_0}\left(\frac{R_1}{R_0}-1\right)^{-1}, \qquad (1)$$

где q — давление вещества смазки в слое интенсивного течения; σ_{sc} — предел текучести смазки; T — интенсивность касательных напряжений смазки.

Так как величина T слоя смазки много меньше предела текучести выдавливаемой заготовки, то в рассматриваемом случае контактные касательные напряжения полностью определяются механическими свойствами смазочного слоя. Для расчета этих напряжений применили соотношения, связывающие динамическую вязкость (η), предел текучести слоя смазки при сдвиге (τ_{sc}) и температуру (Θ) [2]:

$$\frac{T}{\tau_{sc}} = 1-\exp\left(-\frac{\eta}{\tau_{sc}}H\right), \qquad (2)$$

$$\tau_{sc} = \beta_1[1-\exp(-\beta_2 q)]\exp(-\beta_3\,\Theta/\Theta_p), \qquad (3)$$

$$\eta = \alpha_1[1-\exp(-\alpha_2 q)]\exp(-\alpha_3\,\Theta/\Theta_p), \qquad (4)$$

где H — интенсивность скорости деформации сдвига; Θ — температура вещества смазки в слое интенсивного течения; Θ_p — температура размягчения смазки; α_1—α_3, β_1—β_3 — эмпирические коэффициенты.

Для установившегося интенсивного течения смазки в узких зазорах из уравнения (2) следует соотношение $T = \tau_{sc}$. В этом случае для расчета контактных касательных напряжений используется уравнение (3).

С учетом того, что в очаге деформации слой смазки очень тонкий, приравняли температуры обрабатываемой заготовки и смазки. В результате для расчета температуры смазки применяем формулу [2]

$$\Theta = \Theta_0 + \frac{(\sigma_s^* + T\operatorname{ctg}\alpha')\ln(\mu/2)}{c^*\rho^* + \dfrac{\lambda(L+L_1+l)}{v_1 R_2^2}\left(\ln\dfrac{2R_3}{R_1+R_2}\right)^{-1}}, \qquad (5)$$

где Θ_0 — температура заготовки на входе в очаг деформации; σ_s^* — предел текучести материала заготовки; c^*, ρ^* — удельная теплоемкость и плотность материала заготовки; λ — теплопроводность стенки матрицы; μ — вытяжка; α' — приведенный угол матрицы [10]:

$$\alpha' = \operatorname{arcctg}\left(\operatorname{ctg}\alpha + \frac{1}{1+\sqrt{\mu}}\frac{1}{R_2}\right). \qquad (6)$$

Используемый в настоящей работе закон текучести

$$\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_s}\right)^2 + 2a\theta\operatorname{ch}\left(-\frac{3}{2}b\frac{\sigma}{\sigma_s}\right) - (a\theta)^2 = 1 \qquad (7)$$

получен автором [11] из решения задачи о деформации жесткопластической среды с единичной сферической порой и впоследствии модифицирован автором [12]. Здесь σ_i — интенсивность напряжений; σ — среднее нормальное напряжение; σ_s — предел текучести материала основы при одноосном растяжении/сжатии; θ — относительная пористость; $a = 1$, $b = 1{,}25$ — функции состояния материала [11—13].

Геометрическая интерпретация принятого условия текучести приведена на рис. 2. Под действием гидростатического давления пористое тело приобретает необратимые деформации объема. Условие пластичности здесь зависит от среднего напряжения, а поверхность текучести замкнута. При относительной пористости $\theta = 0$ условие (7) превращается в условие пластичности Губера—Мизеса для несжимаемого материала.

Для описания деформации сплошной среды традиционно используются три подхода: Лагранжа, Эйлера и Лагранжево-Эйлеровый. Например, в работе [14] последний подход называется Arbitrary Lagrangian-Euleran Formulation (ALE). Решение задач в ALE-постановке методом конечных элементов позволяет обеспечить качественную сетку даже в случае больших деформаций и нарушения сплош-

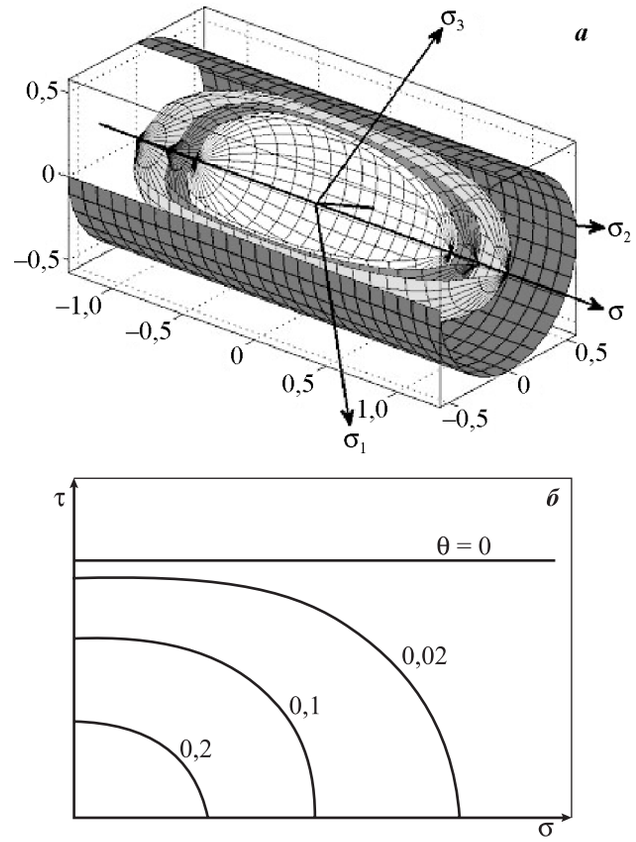


Рис. 2. Геометрическая интерпретация условия текучести (7)
а – в пространстве главных напряжений σ_1, σ_2, σ_3 (3/4 модели)
б – на плоскости σ, τ

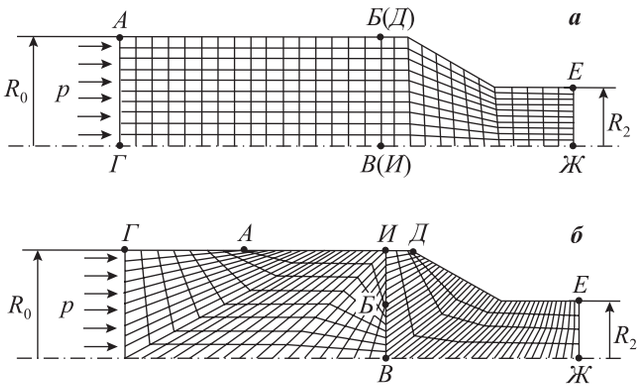


Рис. 3. Схема построения сетки конечных элементов
а – до адаптации сетки; ***б*** – после адаптации сетки

ности материала, при этом узлы сетки перемещаются независимо от области, которую занимает материал. Однако данный подход имеет ограниченное применение, в частности для способа полунепрерывного выдавливания. Указанный процесс характеризуется сильным искажением сетки в области контакта заготовки и пресс-остатка вследствие неравномерности распределения скоростей истечения материала на различных участках очага деформации. В связи с этим возникает потребность использования специальной техники построения сетки конечных элементов.

На рис. 3 показана схема адаптации сетки, разработанная для задачи полунепрерывного выдавливания цилиндрических прутков. При осесимметричной постановке задачи область построения сетки четырехугольных билинейных конечных элементов описывается 4 вершинами: для брикета — *А, Б, В, Г*; для пресс-остатка — *Д, Е, Ж, И*. Вершины необходимо переместить таким образом, чтобы отрезки *ГА* и *ИД* находились на образующей заготовки радиусом R_0 в цилиндрической части матрицы, причем $ГА \le АИ$, а отрезок *БВ*, расположенный на линии стыка заготовки и пресс-остатка, удовлетворял условию $БВ \le R_2$. Видно (см. рис. 3, *б*), что конечные элементы ориентированы под углом к образующей прутка в цилиндрической части матрицы, при этом сгущение сетки организовано в зоне потенциально больших деформаций: конической полости матрицы; границы раздела заготовки и пресс-остатка.

Обсуждение результатов исследования

Для характеристики различных стадий цикла полунепрерывного выдавливания на рис. 4 дана зависимость давления выдавливания (p) брикета пористостью $\theta_3 = 0{,}1$ от перемещения пуансона (ΔL) при углах матрицы 2α. Выделены следующие стадии, соответствующие различным участкам диаграммы $p = p(\Delta L)$: прессование брикета ($L_{п1}$); выдавливание пресс-остатка предшествующей заготовки ($L_{п2}$); спад давления выдавливания, обусловленный уменьшением влияния сил контактного трения ($L_{п3}$). С практической точки зрения, для совершенствования процесса полунепрерывного выдавливания из перечисленных стадий важна вторая — завершение прессования брикета и его дальнейшее выдавливание до момента спада кривых (точки A_1, A_2 и A_3).

На рис. 5 показано распределение пористости по сечению заготовки для начальной пористости $\theta_3 = 0{,}1$ при угле матрицы $2\alpha = 60°$ и вытяжке $\mu = 4{,}94$ на различных стадиях процесса выдавливания. Видно (см. рис. 5, *а*), что пористость материала брикета, деформированного в непосредственной близости от пуансона, достигает пористости пресс-остатка.

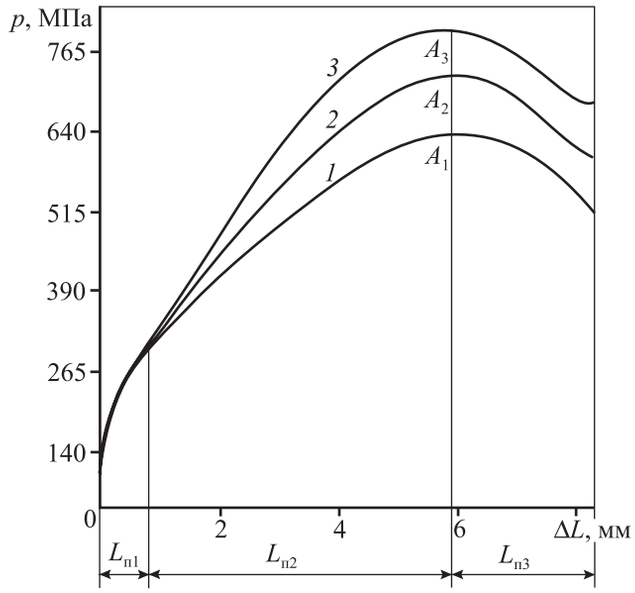


Рис. 4. Зависимость давления выдавливания от перемещения пуансона

$2\alpha = 40°$ (***1***), 60° (***2***) и 80° (***3***)

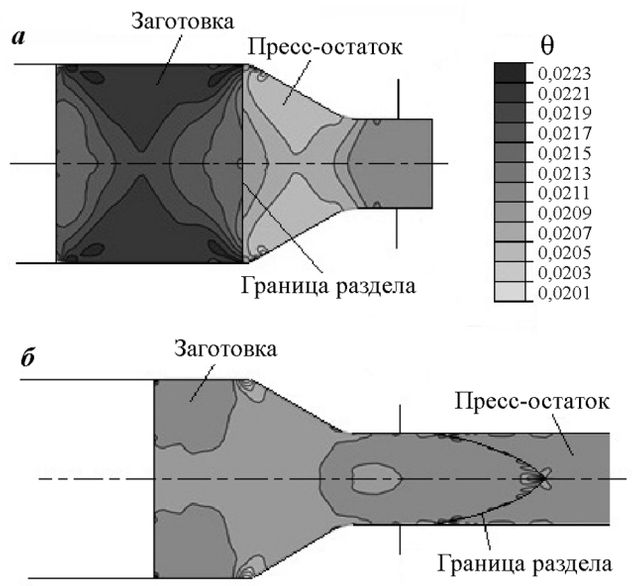


Рис. 5. Распределение пористости (θ) по сечению заготовки

а – распрессовка заготовки

б – выход границы раздела заготовок из очка матрицы

Далее материал брикета проходит через коническую часть матрицы практически без изменения пористости, что объясняется недостаточным уровнем средних нормальных напряжений, отвечающих за изменение объема. При этом наибольшая скорость истечения материала наблюдается на оси симметрии заготовки (см. рис. 5, *б*). На выходе из калибрующего пояска матрицы возникает другой вид напряженного состояния — продольное напряжение переходит из сжимающего в растягивающее, вследствие чего возникает незначительное разуплотнение. Следует отметить, что в принятом диапазоне значений μ и α относительная пористость материала (θ) на выходе из очка матрицы несущественно зависит от начальной пористости заготовки (θ_3).

Согласно результатам вычислительного эксперимента получены зависимости параметров процесса выдавливания θ и $p/(\sqrt{3}\tau_s)$ от угла α и вытяжки μ:

$$p/(\sqrt{3}\tau_s) = -2{,}151 + 0{,}0512\alpha + 1{,}2098\mu - \\ -14{,}16\cdot10^{-5}\alpha^2 - 0{,}06\mu^2, \quad (8)$$

$$\theta = 0{,}0255 - 2{,}5\cdot10^{-5}\alpha - 6{,}04\cdot10^{-5}\mu - \\ -2{,}5\cdot10^{-7}\alpha^2 - 1{,}28\cdot10^{-4}\mu^2. \quad (9)$$

На рис. 6 видно, что минимальное значение давления выдавливания $p/(\sqrt{3}\tau_s)$ достигается для мак-

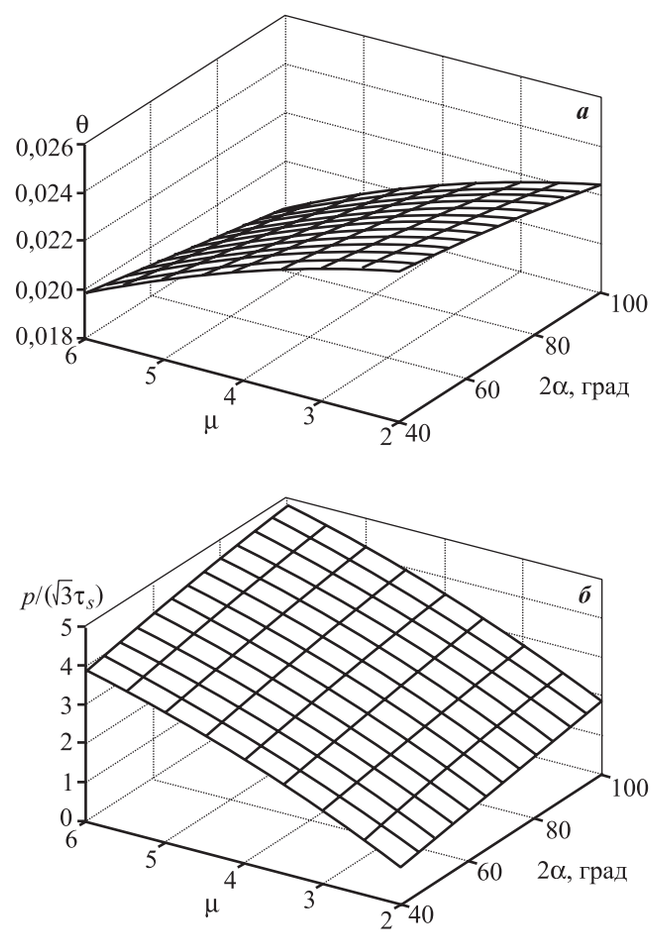


Рис. 6. Результаты расчета параметров выдавливания при начальной пористости $\theta_3 = 0{,}1$

а – остаточная пористость; ***б*** – давление выдавливания

симальной пористости θ и минимальных значений μ и α. Из анализа результатов следует, что при минимальной вытяжке влияние угла конуса матрицы на остаточную пористость выдавленных прутков становится несущественным, при этом давление выдавливания изменяется примерно в 2 раза. С увеличением μ пористость резко уменьшается с 2,2 до 1,8 %. При μ = 6 и 2α = 100° достигается состояние, близкое к беспористому (θ < 1,8 %), при этом $p/(\sqrt{3}\tau_s) = 4{,}8 \div 5{,}0$.

При натурном моделировании получали прутки радиусом R_2 = 2,5 мм из заготовок радиусом R_0 = 5 мм, длиной L = 20 мм и пористостью θ_3 = 0,1 из предварительно спрессованной и спеченной порошкообразной меди. Коэффициент вытяжки μ = 4, что соответствует степени деформации 75 %. Угол конуса матрицы 2α = 60°. Выдавливание производили со смазкой заготовки и инструмента стеаратом цинка ($ZnSt_2$), толщина слоя смазки 0,5 мм. В этих условиях измеренное давление выдавливания составило $p/(\sqrt{3}\tau_s) = 2{,}7$, остаточная пористость выдавленных прутков θ = 2,5 %, что удовлетворительно согласуется с данными, полученными по формулам (8), (9), при этом погрешность в обоих случаях не превышает 15 %.

Заключение

Осуществлено математическое и натурное моделирование процесса полунепрерывного выдавливания заготовок из пористой меди. Для решения поставленной задачи в пакете «Abaqus» применена специальная техника построения сетки конечных элементов. Для характеристики стадий цикла рассматриваемого процесса приведена зависимость давления выдавливания от перемещения пуансона при различных углах конуса матрицы. Исследован механизм изменения пористости по сечению заготовки на различных стадиях процесса. Получены зависимости параметров процесса выдавливания θ и $p/(\sqrt{3}\tau_s)$ от угла конуса матрицы 2α и вытяжки μ.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН №12-М-13-2028 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Литература

1. *Перлин И.Л., Райтбарг Л.Х.* Теория прессования металлов. М.: Металлургия, 1975.
2. *Залазинский А.Г.* Пластическое деформирование структурно-неоднородных материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2000.
3. *Колмогоров В.Л., Орлов С.И., Колмогоров Г.Л.* Гидродинамическая подача смазки. М.: Металлургия, 1975.
4. Пат. 2440864 (РФ). Способ полунепрерывного гидромеханического прессования заготовок / В.Л. Колмогоров, А.Г. Залазинский, Д.И. Крючков, О.Ю. Агапитова. 2012.
5. *Ивлев Д.Д.* Теория идеальной пластичности. М.: Наука, 1966.
6. *Грин Р.Дж.* // Механика: Сб. переводов. 1973. № 4. С. 109.
7. *Друянов Б.А.* Прикладная теория пластичности пористых тел. М.: Машиностроение, 1989.
8. *Логинов Ю.Н.* // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1997. № 11. С. 38.
9. *Сегал В.М.* // Порошк. металлургия. 1981. № 9. С. 15.
10. *Перлин И.Л., Ерманок М.З.* Теория волочения. М.: Металлургия, 1971.
11. *Gurson A.L.* // J. Eng. Mater. Technol. 1977. Vol. 99. P. 2.
12. *Tvergaard V.* // Int. J. Fract. Mech. 1981. Vol. 17. P. 389.
13. *Corigliano A., Mariani S., Orsatti B.* // Ibid. 2000. Vol. 104. P. 349.
14. User's manual Abaqus/CAE. Vers. 6.10, 2010.

УДК: 621.771 : 669.716
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-45-48

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕЙ ОБЪЕМНОЙ ШТАМПОВКИ ПОКОВКИ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК6

© 2015 г. **И.Л. Константинов, И.Ю. Губанов, И.О. Астрашабов, С.Б. Сидельников, Н.А. Белан**

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 23.05.13 г., доработана 08.07.13 г., подписана в печать 15.07.13 г.

Проведено исследование возможности моделирования реального технологического процесса горячей объемной штамповки поковки из алюминиевого сплава АК6 с помощью компьютерной программы DEFORM-3D. Вводились параметры, соответствующие производственным условиям данного процесса: температура нагрева штампа 350 °С, температура нагрева заготовок 360–470 °С, скорость рабочего хода пресса – 5 мм/с, фактор трения (по Зибелю) – 0,5. Показано, что компьютерное моделирование в программе DEFORM-3D позволяет анализировать реальные процессы горячей объемной штамповки алюминиевых сплавов и вносить рекомендации по их корректировке.

Ключевые слова: моделирование, горячая объемная штамповка, штамп, алюминиевые сплавы.

The possibility of modeling the actual production process of hot bulk forging of the forged piece made of AK6 aluminum alloy is investigated using the DEFORM-3D computer program. Parameters corresponding to production conditions of this process were introduced: die heating temperature of 350 °C, billet heating temperature of 360–470 °C, die working stroke velocity of 5 mm/s, and friction factor (by Siebel) of 0,5. It is shown that computer modeling in the DEFORM-3D program allows us to analyze the actual processes of hot bulk forging of aluminum alloys and introduce recommendations on their correction.

Keywords: modeling, hot bulk forging, die, aluminum alloys.

Введение

Алюминиевые деформируемые сплавы широко используются в промышленности в качестве конструкционного материала, и одним из основных способов получения заготовок для деталей из этих сплавов является горячая объемная штамповка. Благодаря высокой пластичности алюминиевых сплавов штампованным поковкам можно придать сложную форму с резкими переходами сечения и такими элементами, как ребра жесткости, бобышки и т.д. Но оформление этих элементов усложняет технологический процесс штамповки за счет увеличения количества переходов штамповки, а последующее изготовление деталей сопровождается большим объемом механообработки. Следует отметить, что штамповая оснастка для мощных гидравлических штамповочных прессов, применяемых для штамповки алюминиевых сплавов, отличается большой массой, а изготовление гравюры штампа — высокой трудоемкостью. Поэтому для исключения неточности при изготовлении ручьев штампа из-за возможных ошибок в расчетах конфигурации поковки и для обеспечения гарантированного заполнения полости штампа на сложные элементы формы поковок обычно увеличивают припуски и напуски, используют более мощное, чем требуется, деформирующее оборудование и т.д. Все эти приемы приводят к росту себестоимости поковок.

Константинов И.Л. *– канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением СФУ (660025, г. Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95). Тел.: (391) 206-37-31. E-mail: ilcon@mail.ru.*

Губанов И.Ю. *– ст. препод. этой кафедры. Тел.: (391) 206-37-31.*

Астрашабов И.О. *– магистрант этой кафедры. E-mail: xp_ice@mail.ru.*

Сидельников С.Б. *– докт. техн. наук, проф., зав. этой кафедрой. Тел.: (391) 206-37-31.*

Белан Н.А. *– магистрант этой кафедры. E-mail: N_belan76@mail.ru.*

Рис. 1. Штампованная поковка «Крышка» из сплава АК6

В последнее время при разработке технологических процессов обработки металлов давлением применяются компьютерные технологии. В частности, для горячей объемной штамповки используют программные комплексы QFORM и DEFORM, основанные на методе конечных элементов и позволяющие моделировать формоизменение металлов с учетом действия различных факторов. Возможности применения компьютерного моделирования для горячей объемной штамповки отражены в работах [1—8], однако его проведение, как правило, слабо связано с реальными технологическими процессами и обычно не подтверждается примерами из практики штамповочного производства. В работе [9] анализировался процесс штамповки панели сложной формы из алюминиевого сплава АМг6 с экспериментальным опробованием, но рассматривался процесс изотермической штамповки, который до сих пор мало распространен в отечественной практике штамповки алюминиевых сплавов.

Целью данной работы являлось компьютерное моделирование применяемого на действующем предприятии технологического процесса горячей объемной штамповки поковки «Крышка» (рис. 1) из сплава АК6 с помощью программы DEFORM-3D и опробование полученных результатов в промышленных условиях.

Результаты и их обсуждение

Технологический процесс горячей штамповки поковки «Крышка», который был выбран в качестве объекта моделирования, выполняется в следующей последовательности: резка металла на заготовки, их нагрев, осадка, окончательная штамповка в открытом штампе, закалка, обрезка облоя, старение, травление, зачистка дефектов и контроль поковок. При этом штамповку в окончательном ручье проводят за два жима в интервале температур нагрева металла 470—360 °С. В качестве деформирующего оборудования применяют гидравлический штамповочный пресс усилием 10 МН.

В настоящей работе было проведено моделирование объемной штамповки поковки «Крышка» в открытых и закрытых штампах.

Для решения поставленной задачи с помощью программы «SolidWorks» создавали трехмерные модели штампованной поковки «Крышка» и закрытого штампа (рис. 2, 3), которые затем загружали в препроцессор компьютерной вычислительной системы в виде файлов. После этого вводили температурные, скоростные и силовые режимы деформирования согласно параметрам заводского технологического процесса: температура нагрева штампа 350 °С, температура нагрева заготовок 360—470 °С, скорость рабочего хода пресса — 5 мм/с, фактор трения (по Зибелю) — 0,5; сопротивление деформации для пе-

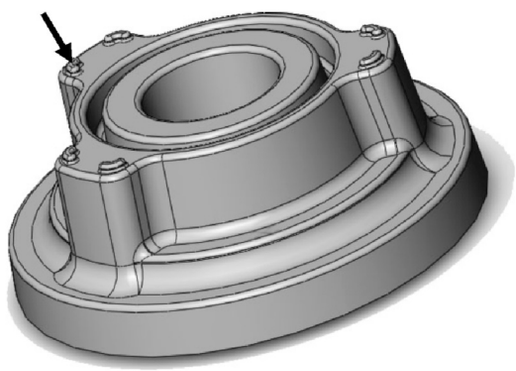


Рис. 2. Модель поковки «Крышка»
Стрелкой показана бобышка

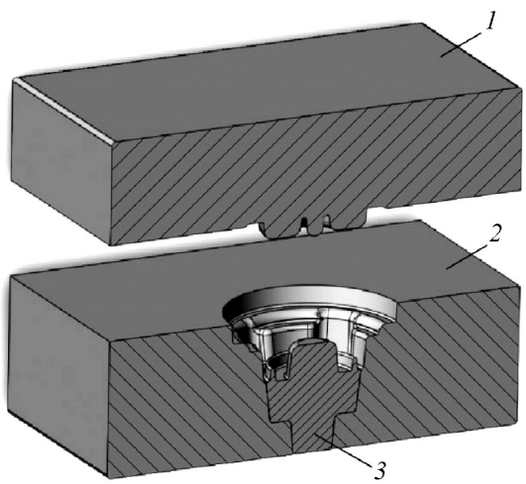


Рис. 3. Компьютерная модель закрытого штампа
1 – пуансон; ***2*** – матрица; ***3*** – выталкиватель

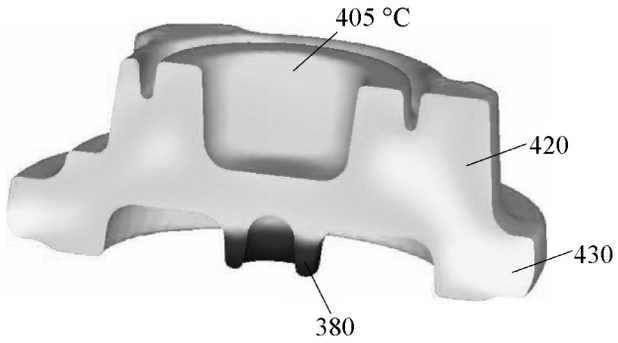


Рис. 4. Модель изменения формы заготовки и распределение температуры по ее объему в процессе штамповки в закрытом штампе

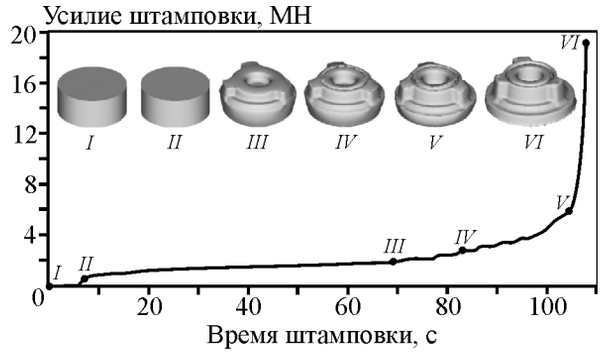


Рис. 5. Изменение усилия штамповки и формы заготовки при моделировании штамповки в закрытом штампе

Номера точек на кривой соответствуют номерам формы заготовки на данной стадии

речисленных показателей брали из работы [10]. На выходе была получена база данных процесса штамповки.

Компьютерная программа позволила построить зависимость усилия штамповки от рабочего хода пресса и проиллюстрировать процесс деформирования последовательным изменением исходной формы заготовки до конечной формы штампованной поковки, что особенно важно при оформлении таких элементов, как углы, радиусы закругления, бобышки и т.д. Так, на рис. 4 представлена модель заготовки в процессе штамповки и показано распределение температуры по объему заготовки, полученное программным способом. Это дает возможность предупредить возникновение брака в отдельных участках поковок из-за нежелательных структурных превращений в результате деформационного разогрева. В случае штамповки сплавов, имеющих узкий допустимый температурный интервал деформирования, это особенно важно.

На рис. 5 показана зависимость усилия штамповки от времени и приведено изменение формы заготовки в ходе этого процесса в закрытом штампе. График характеризуется плавным нарастанием усилия на стадиях оформления поковки (точки *I*—*V*) и его резким ростом на заключительной стадии, называемой обычно стадией доштамповки, когда должны формироваться сложные элементы рельефа поковки (для поковки «Крышка» это бобышки).

Моделирование процесса показало, что в условиях штамповки в закрытом штампе полного оформления поковки не достигается, — в частности, остаются незаполненными бобышки на торцевой поверхности поковки. При этом резко возрастает усилие штамповки, что может привести к разрушению штампа. Поэтому на втором этапе работы моделировали процесс штамповки в открытом штампе (рис. 6).

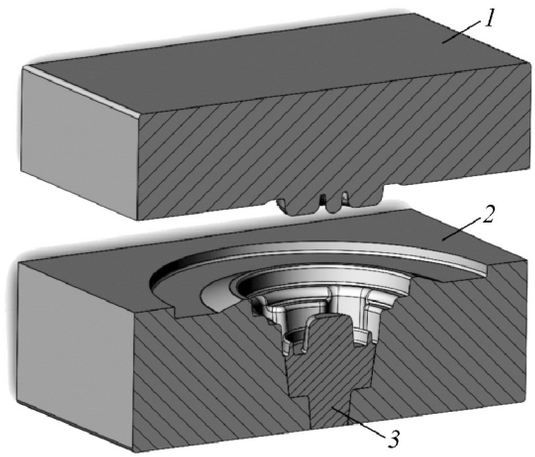


Рис. 6. Компьютерная модель открытого штампа

1 – пуансон; ***2*** – матрица; ***3*** – выталкиватель

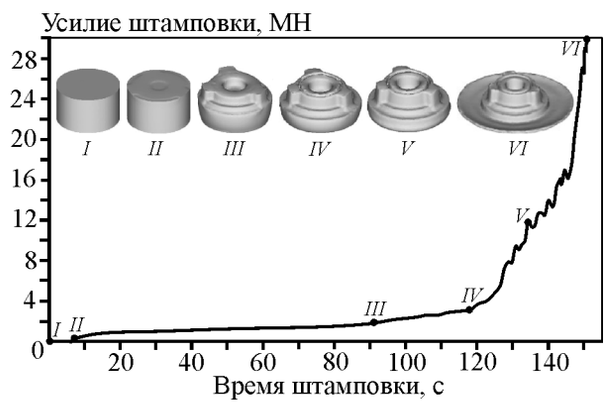


Рис. 7. Изменение усилия штамповки и формы заготовки при моделировании штамповки в открытом штампе

Номера точек на кривой соответствуют номерам формы заготовки на данной стадии

В результате моделирования получили график зависимости усилия штамповки от времени и последовательное формоизменение заготовки от исходной до конечной формы (рис. 7). Их анализ показал, что окончательное оформление поковки, включая и мелкие элементы рельефа, произошло на стадии доштамповки в интервале времени штамповки, составившем 135—150 с.

Заключение

Таким образом, установлено, что с помощью компьютерного моделирования в программе DEFORM-3D можно анализировать реальные процессы горячей объемной штамповки алюминиевых сплавов. Например, в рассмотренный производственный процесс по результатам моделирования были внесены следующие изменения:

— исключена операция осадки, а штамповку проводили в окончательном ручье штампа за один жим, при этом для точной центровки в ручье штампа диаметр заготовки брали на 10 мм меньше диаметра штампованной поковки;

— вместо пресса усилием 100 МН использовали пресс 50 МН.

Корректировка технологического процесса штамповки была проведена практически без изменения уже применяемой штамповой оснастки, а полное оформление поковки произошло через 150 с, что доказывает адекватность полученных результатов моделирования процесса штамповки.

Кроме уже рассмотренных вопросов, компьютерное моделирование в программе DEFORM-3D при горячей объемной штамповке следует в первую очередь использовать на стадии проектирования технологического процесса для определения целесообразности выбора вида штамповки (в открытом или закрытом штампе), при разработке оптимальной формы поковки, проектировании таких элементов ручьев штампов, как уклоны, радиусы закруглений и т.д.

Литература

1. *Соломонов К.Н., Костарев И.В., Абашкин В.П.* Моделирование процессов объемной штамповки и ковки плоских заготовок. М.: Изд. дом МИСиС, 2008.
2. *Соломонов К.Н., Абашкин В.П.* // Кузн.-штамп. пр-во. Обраб. материалов давлением. 2008. № 5. С. 44.
3. *Соломонов К.Н., Абашкин В.П.* // Технол. легких сплавов. 2008. № 2. С. 96.
4. *Вакалов А.А.* // Кузн.-штамп. пр-во. Обраб. материалов давлением. 2012. № 3. С. 32.
5. *Биба Н.В., Стебунов С.А., Гладков Ю.А., Мордвинцев П.С.* // Там же. 2011. № 1. С. 36.
6. *Кононов В.В., Егорова Л.И.* // Там же. 2000. № 7. С. 35.
7. *Соломонов К.Н.* // Технол. легких сплавов. 2005. № 1—4. С. 142.
8. *Лисунец Н.Л., Соломонов К.Н., Цепин М.А.* Объемная штамповка алюминиевых заготовок. М.: Машиностроение, 2009.
9. *Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Горохов Ю.В.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2013. № 2. С. 46.
10. *Микляев П.Г., Дуденков В.М.* Сопротивление деформации и пластичность алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1973.

УДК: 621.77.01
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-49-56

АНАЛИТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ШТАМПОВКЕ ЛОПАТОК ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

© 2015 г. **В.А. Костышев, А.И. Хаймович**

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

Статья поступила в редакцию 03.06.14 г., доработана 14.07.14 г., подписана в печать 22.07.14 г.

Разработана и апробирована методика анализа эволюции микроструктуры в процессе интенсивного деформирования на примере высокоскоростной штамповки (ВСШ) заготовок лопаток ГТД из титанового сплава ВТ9 на основе аналитической модели процесса динамической рекристаллизации. Коэффициенты модели рассчитывались по результатам измерения размеров зерна в ходе предварительных экспериментов по высокоскоростной осадке цилиндрических образцов из ВТ9. Экспериментальное исследование микроструктуры проводилось после ВСШ лопаток из сплава ВТ9 на молоте ВСМ4 со скоростью движения падающих частей в начале деформирования 30 м/с. В результате с погрешностью до 10 % аналитически смоделирована эволюция микроструктуры деформированной среды (по размерам α-фазы) с учетом изменения текстуры по главным направлениям деформации.

Ключевые слова: α + β-титановые сплавы, высокоскоростная штамповка, микроструктура, аналитическое моделирование.

The analysis procedure of the microstructure evolution during intense deforming is developed and approved by an example of high-speed stamping (HSS) of GTE blades made of VT9 titanium alloy based on the analytical model of dynamic recrystallization. Model coefficients were calculated by the results of the measurement of grain sizes during the preliminary experiments on high-speed upsetting of cylindrical samples made of VT9 alloy. The microstructure was investigated experimentally after HSS of the blades made of VT9 alloy using a VSM4 hammer with the motion velocity of falling parts in deformation beginning of 30 m/s. The microstructure evolution of the deformed medium is modeled analytically (by the sizes of the α phase) allowing for the variation in texture along main deformation directions with an error up to 10 %.

Keywords: α + β-titanium alloys, high-speed stamping, microstructure, analytical modeling.

Введение

Формообразование деталей авиационного назначения из титановых сплавов характеризуется спецификой в требованиях к формированию микроструктуры, которая определяет совокупность механических свойств штампованных заготовок [1, 2]. Динамическая рекристаллизация, влияющая на структуру штампованной заготовки, — это очень сложный процесс, который может включать в себя множество механизмов. Вот лишь некоторые из них — это механизмы зарождения зерна на стыке угловых границ зерна [3, 4], образование и миграции границы двойников [4], развитие новообразованных зерен до критического размера в зависимости от запасенной внутренней энергии [5] и, наконец, термодинамические аспекты процесса [6]. За последние десятилетия были достигнуты большие успехи в области феноменологического (не связанного с физикой процесса) моделирования эволюции микроструктуры поликристаллических тел, основанные на разработках Аврами. Тем не менее они не в состоянии решить некоторые важные вопросы. Во-первых, эти модели, как правило, применяются только к конкретным технологическим процессам в относительно узких, с точки зрения первоначальной микроструктуры, диапазонах термомеханических режимов деформирования, когда значения температуры, напряжения, скорости деформации в соответствии с изменением микроструктуры полу-

Костышев В.А. *— докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением СГАУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: omd@ssau.ru.*

Хаймович А.И. *— канд. техн. наук, доцент кафедры производства двигателей летательных аппаратов СГАУ. E-mail: berill_samara@bk.ru.*

чают экспериментально [7]. Во-вторых, что следует из первого замечания, эти феноменологические модели не учитывают термодинамические условия изменения зернограничной структуры в зависимости от внутренней энергии на границе и внутри зерна в процессах с высокой интенсивностью скорости деформации. Для высокоскоростной штамповки лопаток из титановых сплавов была разработана методика моделирования микроструктуры в зависимости от термомеханических режимов деформирования, которая основана на уравнениях движения деформируемой поликристаллической среды [8] и аналитической модели процесса рекристаллизации [9].

Под термином высокоскоростной штамповки здесь понимается пластическое формообразование лопаток на высокоскоростных молотах со скоростями течения металла до 400—450 м/с при суммарных вытяжках в очаге пластической деформации 10—12. Такой режим обеспечивается скоростью движения деформирующего инструмента (пуансона) до 40 м/с на молотах с приводом, использующим энергию сжатого азота, и до 90 м/с на молотах с пороховым приводом. На рис. 1 представлена картина распределения интенсивности деформации при моделировании процесса выдавливания заготовки лопатки из ВТ9 в программном комплексе DEFORM-3D. Видно, что в процессе смещения локального объема металла от подошвы замковой части в перо в объеме происходит последовательное накопление пластической деформации, которая приводит к структурным изменениям и динамической рекристаллизации.

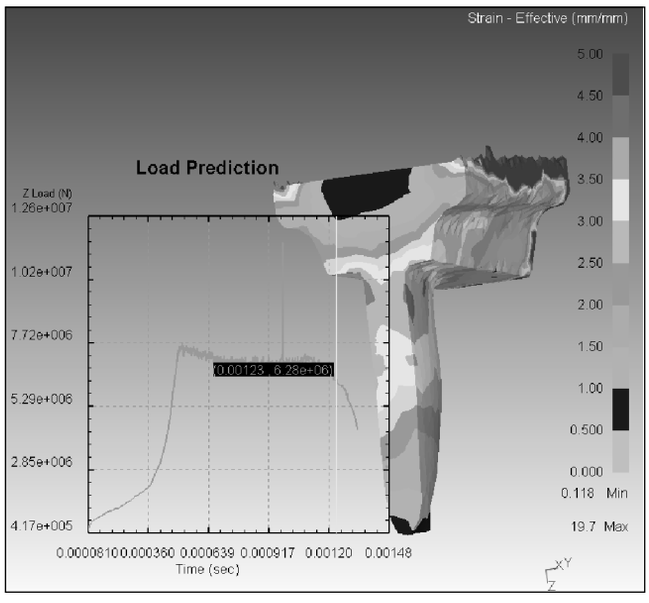


Рис. 1. Интенсивность деформации в продольном сечении при высокоскоростном выдавливании заготовки лопатки из ВТ9 по результатам моделирования в DEFORM-3D

Диаметр исходной заготовки — 32 мм
Начальная скорость деформирования — 30 м/с

Методика моделирования

Для аналитического моделирования процесса динамической рекристаллизации необходимо определить зависимости между размерами зерна и параметрами деформированного состояния. Отношение между ними задает уравнение динамической рекристаллизации для усредненного размера зерна $d_{\text{ср}} = d_{\text{ср}}(\varepsilon_2^v, T_0)$ в форме системы уравнений, описывающих процесс динамической рекристаллизации [8, 9]:

$$(d_i - d_0)/d_0 = (-1)^n a_0 \alpha_w k_i (T_\varepsilon - T_0),$$

$$k_i = (1 - k/f_{ii})^2 = \left(1 - a_{2i}(\dot{\varepsilon}_2^v)^{a_\Sigma}\right)^2,\ k = (1 - f_\rho^w)\big/ f_\rho^w,$$

$$f_{ii} = f_0 k_{\varepsilon i};\ \text{при}\ d_i = d_{\text{ср}} \qquad f_0 = f_{\text{ср}},\ k_{\varepsilon i} = 1, \qquad (1)$$

$$f_{\text{ср}} = (f_{\text{ср}})_0 \left(\frac{\dot{\varepsilon}_2^v}{(\dot{\varepsilon}_2^v)_0}\right)^{-a_\Sigma},$$

$$\alpha_w(T_0) = \alpha_{T=273}\left[\exp\left(\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T_0}\right)\right)\right]^{a_1},$$

где неизвестные коэффициенты T_ε, $a_1 > 0$, $a_\Sigma > 0$ (при $\varepsilon_2^v \geq \varepsilon_{2e}^v$) и

$$a_0 = (f_{\text{ср}})_0 (1 - f_\rho^w), \quad a_{2i} = \frac{k}{(f_{\text{ср}})_0 k_{\varepsilon i}} (\dot{\varepsilon}_{2\varepsilon}^v)^{-a_\Sigma} \qquad (2)$$

находятся экспериментальным путем по диаграммам динамической рекристаллизации, а коэффициент тепловой миграции границ зерен α_w определяется своим начальным значением $\alpha_{T=273}$, равным коэффициенту линейного расширения при $T = 273$ К, энергией активации самодиффузии Q, температурой деформирования T_0 и универсальной газовой постоянной R; ε_2^v, $\dot{\varepsilon}_2^v$ — соответственно интенсивности деформаций и скорости деформаций; f_ρ^w — коэффициент, учитывающий объемное содержание зернограничной компоненты поликристаллического материала; f_{ii} — коэффициент образования текстуры в направление оси i, характеризующий относительную скорость движения границы зерна; $k_{\varepsilon i}$ — коэффициент чувствительности к виду деформированного состояния в направлении оси i; $f_{\text{ср}} = (f_{\text{ср}})_0 k_{\text{д}}^{-a_\Sigma}$ — коэффициент, учитывающий влияние деформации, который в зависимости от экспери-

ментальной диаграммы динамической рекристаллизации определяется либо относительной интенсивностью скорости деформации $k_д = (\dot{\varepsilon}_2^v/(\dot{\varepsilon}_2^v)_0)$, либо относительной интенсивностью деформации $k_д = (\varepsilon_2^v/(\varepsilon_2^v)_0)$, либо относительной степенью деформации $k_д = (e_2^v/(e_2^v)_0)$.

Для того, чтобы величины $(f_{ср})_0$ и a_Σ, входящие в $f_{ср}$, были постоянными, параметр $k_д$ должен изменяться в незначительных пределах: 10—15 %. Это обстоятельство подразумевает, что при значительных деформациях необходим итерационный процесс при моделировании изменения размеров зерна. В этом случае на каждом этапе расчета при достижении $k_д$ указанного предела текущие размеры зерна d_i принимаются за новые исходные размеры d_0, также выбираются новые базовые значения $(\varepsilon_2^v)_0$, $(\dot{\varepsilon}_2^v)_0$, $(e_2^v)_0$, соответствующие текущим значениям, а коэффициент $k_д$ становится равным $k_д = 1$.

Выразим относительные удлинения зерен, представляющие собой отношения размеров зерен вдоль двух осей i, k к размеру вдоль оси j, через зависимости

$$\bar{d}_{ij} = \frac{d_i}{d_j} = \frac{1-\alpha_T\left(1-\dfrac{k}{f_{ii}}\right)^2}{1-\alpha_T\left(1-\dfrac{k}{f_{jj}}\right)^2},$$
$$\bar{d}_{kj} = \frac{d_k}{d_j} = \frac{1-\alpha_T\left(1-\dfrac{k}{f_{kk}}\right)^2}{1-\alpha_T\left(1-\dfrac{k}{f_{jj}}\right)^2}. \quad (3)$$

Из зависимостей (3) вытекает, что, установив величины $\bar{d}_{ij}$ и $\bar{d}_{kj}$ по фрагментам микроструктуры с учетом закона постоянства объема зерна: $\bar{d}_i\bar{d}_j\bar{d}_k = \bar{d}^3_{ср}$ — для объемного деформированного состояния и $\bar{d}_i\bar{d}_j = \bar{d}^2_{ср}$ — для плоского деформированного состояния, можно определить коэффициенты структурообразования f_{jj}, f_{ii} в направлении осей j, i:

$$f_{jj} = \frac{k}{1-\left[\dfrac{1}{\alpha_T}\left(1-\dfrac{\bar{d}_{ср}}{p_j}\right)\right]^{1/2}}, \quad f_{ii} = \frac{k}{1-\left[\dfrac{1}{\alpha_T}\left(1-\dfrac{\bar{d}_{ср}}{p_i}\right)\right]^{1/2}}, \quad (4)$$

где $p_j = (\bar{d}_{ij}\bar{d}_{kj})^{1/3}$, $p_i = (\bar{d}_{ji}\bar{d}_{ki})^{1/3}$ и $p_j = \bar{d}_{ij}^{1/2}$, $p_i = \bar{d}_{ji}^{1/2}$ — соответственно для объемного и плоского деформированных состояний.

Для плоского деформированного состояния, к которому условно можно отнести высокоскоростную штамповку лопаток, справедливо соотношение $\dot{\varepsilon}_{ii}^v = \dot{\varepsilon}_{jj}^v$, откуда из (4) вытекает

$$f_{ii} = f_0 k_{\varepsilon i} = f_0(1+k_{v\varepsilon}), \quad f_{jj} = f_0 k_{\varepsilon j} = f_0(1-k_{v\varepsilon}). \quad (5)$$

Таким образом, из решения системы уравнений (4) и (5) с учетом (1) относительно f_{jj}, f_{ii} для плоского деформированного состояния можно определить коэффициенты чувствительности к деформированному состоянию f_0, k_{ve}.

Если известны исходные значения относительного удлинения зерна $(\bar{d}_{ij})_и$ при соответствующем значении интенсивности деформации $(\dot{\varepsilon}_2^v)_и$ и известном уравнении динамической рекристаллизации $d_{ср} = d_{ср}(\varepsilon_2^v, T_0)$ в форме (1), то для нового значения $\varepsilon_2^v = (1+\Delta)(\varepsilon_2^v)_и$, $|\Delta| \le 0{,}1$ возможно определить относительное удлинение зерна $\bar{d}_{ij} = d_i/d_j$. Для решения этой задачи зададим начальное значение $(\bar{d}_{ij})_0 \approx (\bar{d}_{ij})_и$ и организуем итерационный процесс по параметру m:

$$(f_{jj})_m = \frac{k}{1-\left(\dfrac{1}{\alpha_T}\left(1-\dfrac{\bar{d}_{ср}}{(\bar{d}_{ij})^{1/2}_{m-1}}\right)\right)^{1/2}},$$
$$(f_{ii})_m = \frac{k}{1-\left(\dfrac{1}{\alpha_T}\left(1-\bar{d}_{ср}(\bar{d}_{ij})^{1/2}_{m-1}\right)\right)^{1/2}},$$
$$(\bar{d}_{ij})_m = \frac{1-\alpha_T\left(1-\dfrac{k}{(f_{ii})_m}\right)^2}{1-\alpha_T\left(1-\dfrac{k}{(f_{jj})_m}\right)^2}, \quad (6)$$
$$(f_0)_m = \frac{(f_{jj})_m}{1-(k_{ve})_{m-1}}, \qquad (k_{ve})_m = \frac{(f_{ii})_m}{(f_0)_m} - 1.$$

При достижении требуемой точности $\left|(\bar{d}_{ij})^{расч}_m - (\bar{d}_{ij})_{m-1}\right|/(\bar{d}_{ij})^{расч}_m \le \Delta$ выходим из цикла по m и принимаем $(\bar{d}_{ij}) = (\bar{d}_{ij})_m$.

В общем виде алгоритм расчета изменения размеров зерна в процессе динамической рекристаллизации приведен в табл. 1.

Методика моделирования эволюции микроструктуры при высокоскоростной штамповке α+β-титановых сплавов, деформируемых ниже точки α ↔ β-полиморфных превращений, заключается в следующем:

Этап 1. Средствами металлографической микроскопии исследуется изменение геометрии (максимального из размеров) первичной α-фазы в зерне отштампованной заготовки лопатки в двух облас-

Таблица 1

Алгоритм расчета изменения размеров зерна

№ пп	Стадия расчета	Расчетная зависимость
1	Исходные данные аналитической модели динамической рекристаллизации и режимы штамповки	$\alpha_T,\ Q/R,\ a_0,\ a_1,\ a_2,\ T_\varepsilon,\ a_\Sigma,\ \varepsilon^v_{2\varepsilon},\ T_0,\ \varepsilon^v_\varepsilon$
2	Расчет коэффициентов f^w_ρ, $f_{\text{ср}}$	$(f_{\text{ср}})_0 = \dfrac{a_0}{1-f^w_\rho},\ f_{\text{ср}} = (f_{\text{ср}})_0\left(\dfrac{\varepsilon^v_2}{\varepsilon^v_{2\varepsilon}}\right),\ k = \dfrac{1-f^w_\rho}{f^w_\rho},$ $b = 1+0{,}5a_2a_0(\varepsilon^v_{2\varepsilon})^{a_\Sigma},\ f^w_\rho = b-\sqrt{b^2-1}$
3	Расчет коэффициента тепловой миграции границ зерен α_w и значения тепловой миграции α_T	$\alpha_w = \alpha_{T=273}\left[\exp\left(\dfrac{Q}{R}\left(\dfrac{1}{273}-\dfrac{1}{T_0}\right)\right)\right]^{a_1},$ $\alpha_T = \alpha_w(f_{\text{ср}})_0(1-f^w_\rho)(T_0-T_\Sigma)$
4	Начало цикла итерационного расчета размера зерна $m=1$, $(\bar{d}_{\text{расч}})_0 = \bar{d}_0 = \bar{d}_{\text{нач}}$	$\bar{d}_m = \dfrac{1}{2}\left(\bar{d}_{m-1}+(\bar{d}_{\text{расч}})_{m-1}\right)$
5	Расчет значений коэффициентов образования текстуры для m-итерации	$(f_{jj})_m = \dfrac{k}{1-\left(\dfrac{1}{\alpha_T}\left(1-\dfrac{\bar{d}_{\text{ср}}}{(\bar{d})^{1/2}_m}\right)\right)^{1/2}},$ $(f_{ii})_m = \dfrac{k}{1-\left(\dfrac{1}{\alpha_T}\left(1-\bar{d}_{\text{ср}}(\bar{d})^{1/2}_m\right)\right)^{1/2}}$
6	Определение расчетного значения относительного удлинения зерна для m-итерации	$(k_{ve})_0 = k_{\text{нач}},$ $(\bar{d}_{\text{расч}})_m = \dfrac{1-\alpha_T\left(1-\dfrac{k}{(f_{ii})_m}\right)^2}{1-\alpha_T\left(1-\dfrac{k}{(f_{jj})_m}\right)^2},$ $(f_0)_m = \dfrac{(f_{jj})_m}{1-(k_{ve})_{m-1}},\quad (k_{ve})_m = \dfrac{(f_{ii})_m}{(f_0)_m}-1$
7	Критерий выхода из цикла по m, где Δ – относительная погрешность	Если $\dfrac{\left\lvert(\bar{d}_{\text{расч}})_m-\bar{d}_{m-1}\right\rvert}{(\bar{d}_{\text{расч}})_m} > \Delta,$ то $m = m+1$
8	Определение текущих размеров зерна	$f_{ii} = (f_{ii})_m,\quad f_{jj} = (f_{jj})_m,$ $k_i = (1-k/f_{ii})^2,\quad k_j = (1-k/f_{jj})^2,$ $d_i = (d)_0[1-\alpha_T k_i],\quad d_j = (d)_0[1-\alpha_T k_j]$

тях. Первая область — замковая часть лопатки — находится перед очагом интенсивной пластической деформации (ИПД), расположенным в области перехода замковой части в перо лопатки. Вторая область — после очага ИПД. Поскольку зона у подошвы замковой части не подвергается деформации, то сохраняется равноосная структура исходной заготовки, размер α-фазы зерна которой принимают за начальное значение. Далее выполняются шлифы для анализа микроструктуры в поперечном сечении по перу лопатки в прикомлевой области и в продольном направлении в зоне средней толщины прикомлевого сечения.

Этап 2. Используя уравнение динамической рекристаллизации, последовательно рассчитывают размеры деформированной α-фазы. Целью расчета при известной формализованной модели динамической рекристаллизации (1) является оценка изменения отношения размеров зерна в продольном и поперечном направлениях $\bar{d} = d_i/d_j$ (относительное удлинение) в динамике в зависимости от степени деформации по известному уравнению динамической рекристаллизации и одному значению $\bar{d}$, найденному при микроструктурном анализе на этапе 1. Величина $\bar{d}$ определяет значения коэффициентов чувствительности f_0, $k_{\varepsilon i}$ к виду деформированного состояния для данного материала и технологических условий деформирования.

Этап 3. Осуществляют итерационный процесс расчета изменения размера зерна в зависимости от конечной степени деформации. Последовательные вычисления размеров d_i и d_j α-фазы в зависимости от текущей степени деформации выполняются по методике этапа 2.

Каждое последующее значение степени деформации (деформации или скорости деформации) получается из предыдущего изменением на величину не более 10—15 %, в качестве начальных приближений $\bar{d}_0$, $(k_{ve})_0$ берутся значения $\bar{d}$, (k_{ve}) предыдущего этапа.

Результаты моделирования и их обсуждение

Экспериментальное исследование микроструктуры проводилось после высокоскоростной штамповки лопаток из титанового сплава ВТ9 на молоте ВСМ4 со скоростью движения падающих частей в начале деформирования 30 м/с. Исходя из полученных результатов на основе модели динамической рекристаллизации были аналитически определены размеры зерна (по деформированной α-фазе) в прикомлевой области пера у штампованной из сплава ВТ9 заготовки лопатки компрессора ГТД, которые далее сравнивались с экспериментальными значениями.

Фрагменты микроструктуры, использованные для моделирования динамической рекристаллизации, представлены на рис. 2 для продольного и поперечного шлифов. Микрошлифы были получены из темплетов отштампованной на высокоскоростном молоте ВСМ-4 лопатки, вырезанных в прикомлевой области. Микроструктура замка лопатки равноосная (соответствует 2—3 баллу 9-балльной шкалы), типа «муар», средний размер зерна (по α-фазе) 4,2 мкм. После процесса деформации при переходе в замок лопатки наблюдается структура, вытянутая в направлении максимального значения деформации. Измеренный размер зерна (по α-фазе) в этом направлении составляет 3,95 мкм, в ортогональном направлении — 2,06 мкм.

Структура характерна для титановых сплавов, деформированных в верхней части α+β-области ниже температуры α ↔ β-полиморфного превращения. Поскольку границы зерен β-фазы плохо выявляются средствами металлографической микроскопии, то после деформирования лопатки подвергали отжигу, в результате чего вновь образованная (вторичная) α-фаза, выделяющаяся преимущественно по границам зерен на стыке многоугловых границ, обозначила границы β-зерен. Первичные пластины α-фазы деформировались внутри β-зерна с образованием характерной структуры «муара» в замковой части лопаток, которая подвержена меньшей степени деформации (до 30 %) по сравнению с пером лопатки. В пере лопатки структура первичной α-фазы вытянутая, определяемая вытяжкой более 5, почти пластинчатая, фрагментированная. Размер вновь рекристаллизованных субзерен в пере составляет 3—10 мкм. По вышеизложенной методике по известному уравнению динамической рекристаллизации были рассчитаны коэффициенты чувствительности к виду деформированного состояния, характерному для высокоскоростного выдавливания титановых лопаток из ВТ9 в α+β-области, что позволило получить картину изменения размеров зерна в динамике.

Средний размер исходной пластины α-фазы в замковой части до очага интенсивной пластической деформации (ОПД) $d_i \approx d_j = 4{,}2$ мкм; размеры α-фазы в деформированном зерне представлены в табл. 2. Для определения размеров зерна случайным образом выбирают не менее 7 точек для каждого из двух фрагментов, в которых измеряют максимальный размер α-фазы в соответствии с обозначенной масштабной шкалой (см. рис. 2).

Модель динамической рекристаллизации для

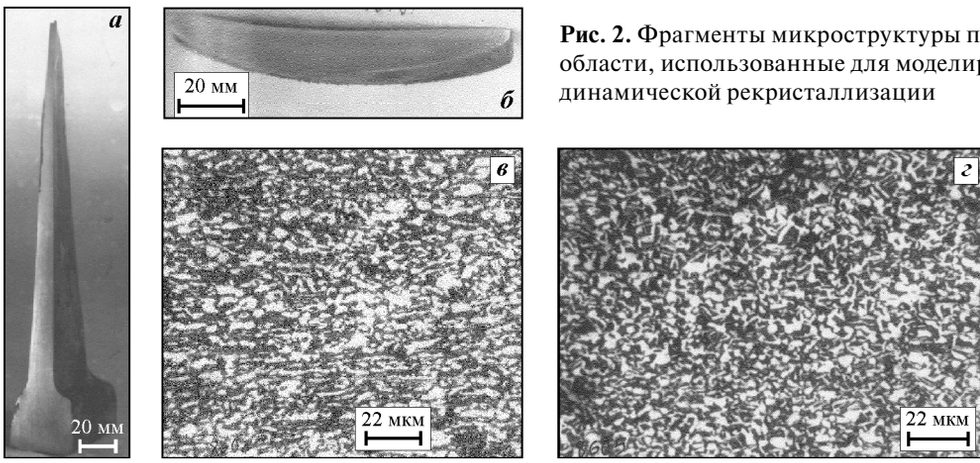


Рис. 2. Фрагменты микроструктуры пера лопатки в прикомлевой области, использованные для моделирования динамической рекристаллизации

Представлены макро (***а, б***)- и микро (***в, г***)-структуры штамповок лопаток 9-й ступени из ВТ9 на продольных (***а, в***) и поперечных (***б, г***) темплетах

Таблица 2

Измеренные размеры α-фазы в зерне деформированной заготовки лопатки 9-й ступени компрессора из ВТ9 на выходе из ОПД в продольном и поперечном направлениях

№ точки	Поперечное сечение d_i, мкм	Продольное сечение d_j, мкм	Средний размер α-фазы в зерне, мкм
1	1,82	4,52	2,82
2	2,30	4,07	
3	2,27	4,69	
4	2,10	3,10	
5	1,56	4,64	
6	2,26	2,37	
7	2,14	4,28	
	Среднее значение по точкам		
	2,06	3,95	

Таблица 3

Коэффициенты модели динамической рекристаллизации для ВТ9

α_T при $T = 273$ K	Q/R, K	T_ε, K	a_0	a_1	a_2	a_Σ
$0{,}9\cdot10^{-5}$	$38{,}7\cdot10^3$	1191,465	0,001	0,141	0,565	−1

титанового сплава ВТ9 определяется по экспериментально найденным коэффициентам в соответствии с зависимостью (1). Значения коэффициентов приведены в табл. 3.

Коэффициенты модели (1) рассчитывались по результатам измерения размеров зерна в ходе предварительно проведенных экспериментов по высокоскоростной осадке цилиндрических образцов из ВТ9. Исследуемые степени деформации находились в интервале 5—100 %, температурный диапазон составил 650—1200 °С.

Исходными данными для расчетов являются значения постоянных и коэффициентов уравнения динамической рекристаллизации (см. табл. 3), технологические параметры (табл. 4) и начальные значения $\bar{d}_0 = \bar{d}_{\text{нач}}$, $(k_{ve})_0 = k_{\text{нач}}$. Значение $\bar{d}_{\text{нач}}$ принимают равным $\bar{d}_{\text{нач}} = (1{,}2\div1{,}5)\bar{d}_{\text{измер}}$ по данным исследования микроструктуры.

В результате по алгоритму расчетов изменения размеров деформируемого зерна (см. рис. 1) получают его размеры d_i, d_j, которые сравнивают с размерами $(d_i, d_j)_{\text{эксп}}$, полученными экспериментально (см. табл. 2). В случае расхождения с экспериментальными значениями увеличивают значение параметра $(k_{ve})_0$, после чего повторяют расчеты до достижения требуемой точности. Промежуточные результаты расчетов заносятся в табл. 5—7.

Таблица 4

Исходные данные для расчета динамической рекристаллизации

Технологические параметры деформирования			Параметр микроструктуры	Оцениваемый параметр
Коэффициент вытяжки в замковой части λ	Начальный коэффициент вытяжки λ_e	Ковочная температура T_0, K	Размер α-фазы в исходном зерне, мкм	Начальное приближение относительного удлинения α-фазы зерна $\bar{d} = d_i/d_j$
2,00*	1,1**	1223	4,2	3***

*Если $\lambda > \lambda_{\max}$, то $\lambda = \lambda_{\max}$, где $\lambda_{\max}$ – максимальная вытяжка, при которой определено уравнение динамической рекристаллизации. Обычно выше $\lambda_{\max}$ изменение размеров зерна незначительно.
**Обычно соответствует критической деформации, при которой проявляется динамическая рекристаллизация.
***По результатам анализа микроструктуры $\bar{d} = (1{,}1\div2{,}0)\bar{d}_{\text{измер}}$.

Таблица 5

Значения характеристик, определяющих динамическую рекристаллизацию

ε_2^{v*}	$\varepsilon_{2e}^{v\,*}$	b	f_ρ^w	$(f_{\text{ср}})_0$	$f_{\text{ср}}$	k
1,0	0,1	1,00283	0,92761	0,01381	0,13813	0,07804
Коэф-т тепловой миграции границ зерен α_w		Отн. тепловая миграция α_T		Отн. средний диаметр после деформирования $\bar{d}_{\text{ср}}$		
49,7939		1,570		0,7		

*$\varepsilon_2^v \sim (\lambda - 1)$, $\varepsilon_{2e}^v \sim (\lambda_e - 1)$ – для уравнения динамической рекристаллизации, полученного в зависимости от степени деформации, $\varepsilon_2^v \sim \ln\lambda$, $\varepsilon_{2e}^v \sim \ln\lambda_e$ – для уравнения в зависимости от логарифмической деформации.

Таблица 6

Расчет значений относительных размеров $\bar{d}_m$, $(\bar{d}_{\text{расч}})_m$, коэффициентов образования текстуры $(f_{jj})_m$, $(f_{ii})_m$ и коэффициентов чувствительности к виду деформированного состояния $(f_0)_m$, $(k_{ve})_m$ в цикле на конечном этапе деформирования

Число итераций m	$\bar{d}_m$	$(f_{jj})_m$	$(f_0)_m$	$(f_{ii})_m$	$(\bar{d}_{\text{расч}})_m$	$(k_{ve})_m$
1	3,0000	0,2028	0,1844	0,1243	1,6449	–0,3258
2	2,3224	0,1884	0,1421	0,0991	1,9911	–0,3023
3	2,1568	0,1842	0,1414	0,0911	2,1582	–0,3559
...	...	....	...	...	....	....
10	2,1574	0,1842	0,1376	0,0911	2,1574	–0,3379
11	2,1574	0,1842	0,1377	0,0911	2,1574	–0,3381
12	2,1574	0,1842	0,1377	0,0911	2,1574	–0,3380
Погрешность: $\left\|(\bar{d}_{\text{расч}})_{12} - \bar{d}_{11}\right\|/(\bar{d}_{\text{расч}})_{12}\cdot 100\ \% = 0\ \% \le \Delta$.						

Результаты расчета изменения размера зерна (по деформированной α-фазе) заготовки лопатки, отштампованной в α+β-области, приведены на графиках рис. 3. Погрешность расчета для данных условий составила до 10 % (табл. 8).

Представленная методика позволяет прогнозировать динамику изменения размеров зерна (или фазовых включений, коррелирующих с размерами зерна) в зависимости от деформированного состояния по известному уравнению динамической рекристаллизации и двум фрагментам микроструктуры в продольном и поперечном направлениях относительно направления течения металла. Необходимо отметить, что прогнозируемая, в зависимости от деформированного состояния, неравноосность зерна, характеризуемая преимущественной ориентацией и величиной относительного удлинения зерна (субзерна или фазы внутри зерна), является причиной разброса механических свойств отштампованного изделия по направлениям главных деформаций.

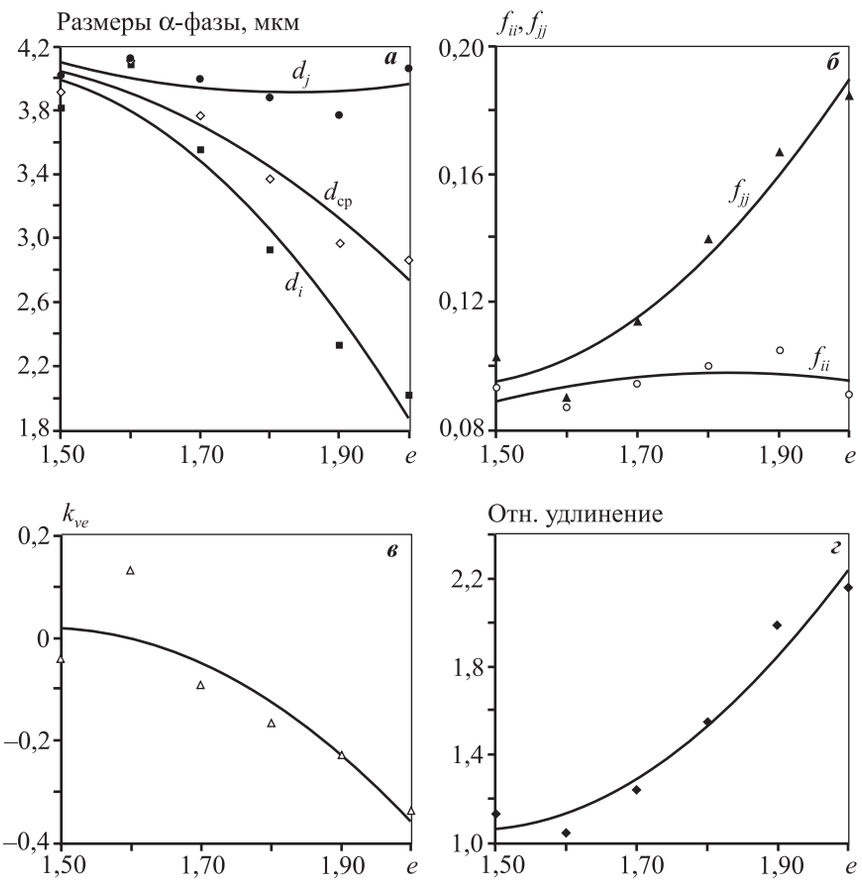


Рис. 3. Модель динамики изменения размеров зерна (по α-фазе) при высокоскоростной штамповке лопатки из титанового сплава ВТ9 в α+β-области в зависимости от степени деформации (*e*)

а — изменение размеров α-фазы; ***б*** — изменение коэффициентов образования текстуры f_{ii} и f_{jj}; ***в*** — изменение коэффициента чувствительности к виду деформированного состояния k_{ve}; ***г*** — относительное удлинение

Таблица 7

Коэффициенты образования текстуры f_{ii} и f_{jj}, коэффициенты динамической составляющей рекристаллизации k_i и k_j, коэффициенты чувствительности к виду деформированного состояния f_0 и k_{ve}

f_{ii} (поперечное направление)	f_{jj} (продольное направление)	k_i (поперечное направление)	k_j (продольное направление)	f_0	k_{ve}
0,0911	0,1842	0,0206	0,3321	0,1377	–0,3380

Таблица 8

Расчетные размеры зерна после деформации

Размер α-фазы зерна до деформации	Размер α-фазы зерна после деформации		
Начальный размер зерна d_0, мкм	d_i, мкм (поперечное направление)	d_j, мкм (продольное направление)	$\bar{d}_{ср} = \sqrt{d_i d_j}$, мкм (средний размер)
4,2	4,064	2,010	2,858
	Относительная погрешность, %		
	–1,8	2,7	0,4

Выводы

1. Формализованное представление динамической рекристаллизации в виде зависимостей (1), (2) от температуры и показателей деформированного состояния, а также аналитически определенное значение коэффициента чувствительности к виду деформированного состояния позволяют смоделировать изменение микроструктуры деформируемой среды (размеров зерна по главным направлениям деформации) в динамике с учетом исходной текстуры.

2. Точность моделирования изменения размеров зерна зависит от точности коэффициентов используемой модели рекристаллизации (1), (2) (см. табл. 3), точности определения размеров зерна в исходной структуре (табл. 5), а также точности определения параметров деформированного состояния в исследуемой области штампованной заготовки (см. рис. 1). Для рассматриваемого в статье случая расхождение с экспериментальными данными по измерению размеров деформированной α-фазы составило до 10 %.

3. Анализ динамики изменения размеров зерна (по α-фазе) при высокоскоростной штамповке лопатки из титанового сплава ВТ9 в α+β-области в зависимости от степени деформации позволяет сделать следующие выводы:

— рост модуля коэффициента чувствительности к виду деформированного состояния ($|k_{ve}| = 0{,}1 \div 0{,}4$, см. рис. 3, *в*) свидетельствует об увеличении влияния накопленной ориентированной пластической деформации на процесс дробления и рекристаллизации зерна с ростом вытяжки ($\lambda = 1{,}5 \div 2{,}0$);

— при малых вытяжках в ОПД ($\lambda < 1{,}5$) динамическая составляющая рекристаллизации мала (значение k_{ve} близко к 0, см. рис. 3, *в*);

— при вытяжках в диапазоне $\lambda = 1{,}5 \div 2{,}0$ наблюдается соответствующий рост относительного удлинения α-фазы в пределах 1,1—2,2 (см. рис. 3, *г*) за счет преимущественного изменения размера зерна в поперечном течению металла направлении (см. рис. 3, *а*);

— почти неизменное значение коэффициента образования текстуры $f_{ii} = 0{,}09 \div 0{,}1$ в продольном направлении с ростом вытяжки по сравнению с ростом коэффициента $f_{jj} = 0{,}09 \div 0{,}19$ в поперечном направлении (см. рис. 3, *б*) свидетельствует о развороте и преимущественной ориентации упрочняющей α-фазы в направлении течения.

Литература

1. *Костышев В.А., Чирков Б.И., Морозова И.Н.* // Авиац. пром-сть. Приложение. 1986. № 3. С. 15.
2. *Костышев В.А., Бутаров А.Н., Морозова И.Н.* // Проблемы и перспективы двигателестроения: Сборник тр. Самара: МНТК СГАУ, 2003. Ч. 1. С. 203.
3. *Escher C., Gottstein G.* // Acta Mater. 1998. Vol. 46. P. 525.
4. *Sakai T., Jonas J.J.* // Symp. on Thermomechanical Processing of Steel / Eds. S. Yue, E. Essadiqi. CIM, 2000. P. 47.
5. *McQueen H.J.* // Mater. Sci. Eng. A. 1987. Vol. A101. P. 149.
6. *Poliak E.I., Jonas J.J.* // Acta Mater. 1996. Vol. 44, № 1. P. 127.
7. *Thomas J.Ph., Semiatin S.L.* // AFRL-ML-WP-TP. 2006. Vol. 483. P. 11.
8. *Хаймович А.И., Михеев В.А.* // Кузн.-штамп. пр-во. 2011. № 7. С. 37.
9. *Хаймович А.И.* // Совр. пробл. науки и образования. 2013. № 5. С. 11. URL: http://www.science-education.ru/111-10241 (дата обращения 03.10.2013).

УДК: 621.756
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-57-62

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОРИСТЫХ ЗАГОТОВОК ПРИ ИХ ЗАКРЫТОЙ И ОТКРЫТОЙ ГОРЯЧЕЙ ШТАМПОВКЕ

© 2015 г. **Г.А. Баглюк, А.И. Хоменко**

Институт проблем материаловедения (ИПМ) НАН Украины, г. Киев

Статья поступила в редакцию 13.06.13 г., подписана в печать 17.07.13 г.

Приведены результаты исследования с использованием метода координатных сеток особенностей деформированного состояния пористых заготовок на разных стадиях деформирования в закрытом и открытом штампах. Показано, что применение схемы открытой штамповки (ОШ) способствует повышению уровня интенсивности сдвиговых деформаций для всех слоев поковки по сравнению с закрытой штамповкой (ЗШ). В то же время при реализации схемы ОШ не удается обеспечить получение беспористого состояния во всем объеме поковки при одинаковых массе навески и степени осевой деформации по сравнению с ЗШ вследствие выдавливания части материала поковки в облой на конечной стадии деформации. Это предопределяет необходимость корректировки в сторону увеличения массы материала заготовки под открытую штамповку.

Ключевые слова: открытая, закрытая штамповка, деформация, пористость, порошковая металлургия.

The results of studying the features of the strained state of porous billets at various deformation stages in the closed and open dies are presented. It is shown that the application of the open die forging (ODF) promotes an increase in the intensity level of shear deformations for all forging piece layers as compared with closed die forging (CDF). However, when implementing ODF, it is impossible to form the poreless state overall the forging piece volume with identical charge weight and degree of axial deformation as compared with CDF due to the partial extrusion of the forging piece material into the flash at the final deformation stage. This fact predetermines the necessity of correction towards increasing the billet weight for ODF.

Keywords: open and closed die forging, deformation, porosity, powder metallurgy.

Введение

Одним из наиболее эффективных процессов порошковой металлургии, обеспечивающих получение плотных (практически беспористых) изделий, в том числе и сложной формы, является горячая штамповка пористых заготовок. Этот процесс имеет много общего с классическими методами объемной штамповки компактных металлов, однако наличие пористости обуславливает известные особенности пластического течения пористых материалов, так как кроме формоизменения, присущего и беспористым материалам, сопровождается также необратимыми объемными изменениями. В связи с этим наряду с обычными для компактных материалов условиями течения металла, характеризуемыми наличием свободной поверхности в деформируемой заготовке, пористые материалы могут деформироваться и в замкнутых объемах, когда нормальные нагрузки на всей поверхности тела являются сжимающими [1, 2].

Именно такая технологическая схема, включающая изготовление заготовки, близкой по форме и размерам к поковке, и ее последующую горячую допрессовку в закрытом штампе (ЗШ) до конечных размеров и плотности простой осадкой без реализации сколь-либо заметных сдвиговых деформаций, нашла значительно более широкое применение в практике порошковой металлургии [1—4]. В значительной степени это обусловлено тем, что при использовании методов штамповки, которые обеспечивают быстрый переход от схемы одноосного сжатия к схеме неравномерного всестороннего сжатия, уменьшается вероятность появления трещин на боковой поверхности заготовок, что особенно важно для пористых материалов, имеющих, как правило, существенно более

Баглюк Г.А. *– докт. техн. наук, ст. науч. сотр., зам. директора ИПМ НАН Украины (03680, Украина, г. Киев, ул. Кржижановского, 3). Тел.: (+38044) 424-12-01, 424-15-34. E-mail: gbag@rambler.ru.*

Хоменко А.И. *– канд. техн. наук, ст. науч. сотр. этого института. E-mail: dep36@ipms.kiev.ua; home-n-cow@yandex.ru.*

*Экспериментальные данные получены **А.М. Буровым**.*

низкую пластичность по сравнению с компактными сплавами аналогичного состава.

В то же время известно, что как структура, так и основные механические свойства горячештампованных порошковых материалов существенно зависят от схемы деформации в процессе штамповки и применение схем деформации с развитым очагом поперечной деформации, в отличие от обычной допрессовки в закрытом штампе, позволяет получать материалы с более дисперсной структурой, повышенными прочностными и пластическими свойствами [5—8]. Вышеупомянутое способствовало более широкому использованию схем открытой или полузакрытой штамповки пористых заготовок [8—10], широко применяемых в обработке давлением компактных сталей и сплавов [11, 12].

Одной из наиболее распространенных схем штамповки компактных материалов является штамповка заготовок в открытых штампах (ОШ), характеризующаяся переменным зазором между верхней и нижней полуматрицами, в который вытесняется избыток материала заготовки (облой) [10—12]. Однако такая схема, несмотря на относительною простоту реализации, не нашла широкого использования в порошковой металлургии вследствие того, что в случае неоптимального выбора конструктивных размеров полости штампа (в частности, толщины облойного мостика) не удавалось получить поковки с высокой плотностью, что резко снижало прочностные и эксплуатационные характеристики материала штампованной детали [10]. Однако более поздние теоретические [13, 14] и экспериментальные [1, 4] работы подтвердили возможность успешного применения такой схемы для получения поковок из пористых порошковых заготовок.

В то же время в известных публикациях отсутствуют сравнительные данные относительно особенностей течения пористого материала в полости штампа при горячей штамповке с использованием различных схем деформации, что предопределило основную цель данной работы, посвященной исследованию с помощью метода координатных сеток особенностей деформированного состояния пористых заготовок на разных стадиях деформирования в закрытом и открытом штампах.

Методика экспериментов

Для экспериментального моделирования процесса горячей штамповки пористых заготовок при

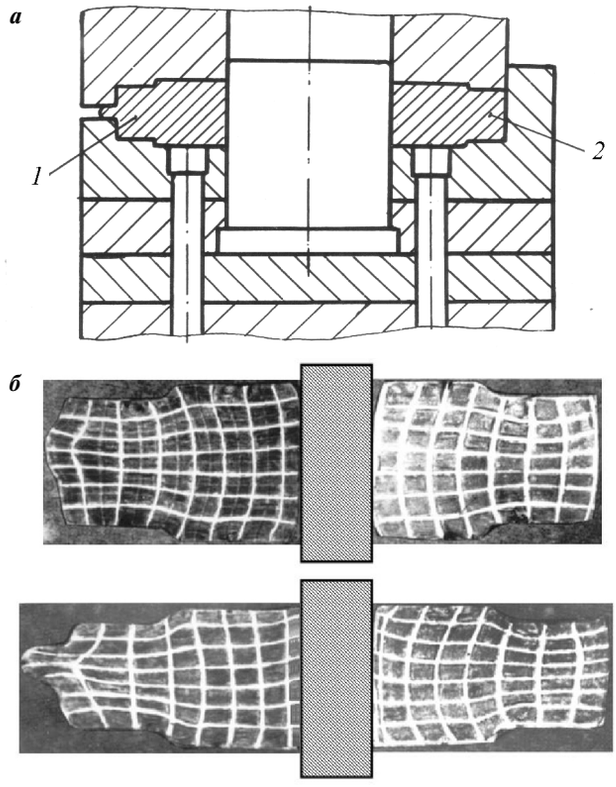


Рис. 1. Схема штампа для горячей штамповки пористых заготовок (***а***) и внешний вид продольных сечений поковок с нанесенной координатной сеткой после осадки с разными степенями деформации (***б***)

реализации различных схем деформации был изготовлен штамп (его схема представлена на рис. 1, *а*), в котором один из участков пористой заготовки деформировался по схеме открытой штамповки (ОШ) (поз. *1*), а противоположный участок — закрытой штамповки (ЗШ) (поз. *2*).

Исходные заготовки прямоугольной в плане формы с центральным отверстием прессовали из порошка железа под давлением 600 МПа и спекали в среде проточного водорода при температуре 1150 °С. Начальная пористость спеченных заготовок составляла 30—32 %.

Спеченные заготовки разрезали в продольном направлении вдоль оси прессования и на поверхность разреза наносили координатную сетку с размером ячейки 2×2 мм. Затем половинки образцов соединяли точечной сваркой, нагревали в среде проточного аргона до $t = 1150$ °С и штамповали на дугостаторном прессе усилием 1600 кН с разными степенями деформации. После каждого этапа деформации половинки образцов разъединяли и копировали изображения координатной сетки деформирован-

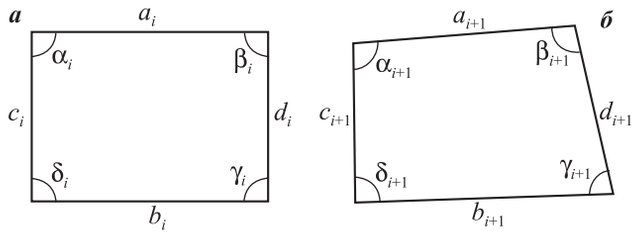


Рис. 2. Расчетная схема ячейки до (***а***) и после (***б***) деформации

ных образцов (см. рис. 1, *б*) с помощью сканера для ее дальнейшей цифровой компьютерной обработки.

Методика расчета

В процессе обработки экспериментальных данных с использованием программного комплекса «Тензор» [15] определяли координаты узлов сетки каждого из образцов, на их основе строили расчетные сетки и рассчитывали для каждой ячейки сетки (рис. 2) компоненты тензора деформаций, считая схему деформации плоской.

Расчет производился по следующей схеме. Считали, что на начальном шаге деформации прямоугольная ячейка сетки имела прямоугольную форму со сторонами a_i, b_i, c_i и d_i (см. рис. 2, *а*), а на $(i+1)$-м шаге деформации (см. рис. 2, *б*) длина сторон ячейки была a_{i+1}, b_{i+1}, c_{i+1} и d_{i+1} соответственно. Тогда величины компонентов тензора деформации для каждой ячейки можно записать в виде

$$\varepsilon_x = \ln\left(\frac{a_{i+1}+b_{i+1}}{a_i+b_i}\right), \quad (1)$$

$$\varepsilon_y = \ln\left(\frac{c_{i+1}+d_{i+1}}{c_i+d_i}\right), \quad (2)$$

$$\gamma_{xy} = {}^1\!/_4\,[(\alpha_{i+1}-\alpha_i)+(\beta_{i+1}-\beta_i)+ +(\gamma_{i+1}-\gamma_i)+(\delta_{i+1}-\delta_i)]. \quad (3)$$

Используя значения компонентов тензора деформаций, для каждой ячейки сетки рассчитывали также значение объемной деформации (с учетом плоской схемы деформации):

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y \quad (4)$$

и интенсивность сдвиговых деформаций:

$$H_i = \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{(\varepsilon_x-\varepsilon_y)^2+\varepsilon_x^2+\varepsilon_y^2+6\gamma_{xy}^2}. \quad (5)$$

Принимая во внимание, что [6]

$$\varepsilon = \ln[(1-\theta_i)/(1-\theta_{i+1})], \quad (6)$$

из выражения (6) находили пористость θ_{i+1} каждой ячейки после $(i+1)$-го этапа деформации:

$$\theta_{i+1} = 1-\frac{1-\theta_i}{\exp(\varepsilon_x+\varepsilon_y)}. \quad (7)$$

Анализ полученных результатов

Результаты цифровой обработки полученных экспериментальных данных позволили оценить эволюцию изменения основных параметров деформированного состояния поковок в процессе штамповки.

На рис. 3—5 показаны графики распределения деформационных характеристик 1-го, 4-го и 7-го горизонтальных слоев поковок в направлении от центра к периферии (по оси абсцисс отложены номера ячеек в горизонтальном направлении).

Анализ кривых распределения радиальной деформации (рис. 3) показывает, что при сходности в целом вида кривых ε_r для верхнего и нижнего (кр. *1* и *7* соответственно) слоев поковки значения величин ε_r для схемы открытой штамповки несколько выше практически для всех ячеек этих слоев. В то же время характер формы кривой ε_r для среднего горизонтального слоя (кр. *4*) существенно отличается.

В большей части объема поковки радиальная деформация среднего слоя существенно выше, чем для верхнего и нижнего слоев как для открытой, так и закрытой штамповки, что может быть объяснено как меньшим охлаждением внутренних слоев материала, так и влиянием контактного трения, которое обуславливает уменьшение радиальной деформации приконтактных слоев поковки. При этом характер тренда кривой ε_r для открытой и закрытой штамповок существенно различается. Если для ЗШ значения ε_r монотонно снижаются от центра к периферии и приобретают отрицательные значения в близких к периферии слоям поковки (кр. *4* на рис. 3, *б, г*), то при использовании схемы ОШ величина радиальной деформации увеличивается для всех ячеек слоя за исключением крайнего участка со свободной поверхностью (кр. *4* на рис. 3, *а, в*).

Подобное различие наблюдается и для характера распределения осевых деформаций (см. рис. 4): для схемы ЗШ величина отрицательного значения ε_z уменьшается от центра к периферии (кр. *4* на рис. 4, *б, г*), тогда как для ОШ — резко возрастает (кр. 4 на рис. 4, *а, в*). Следует отметить, что независи-

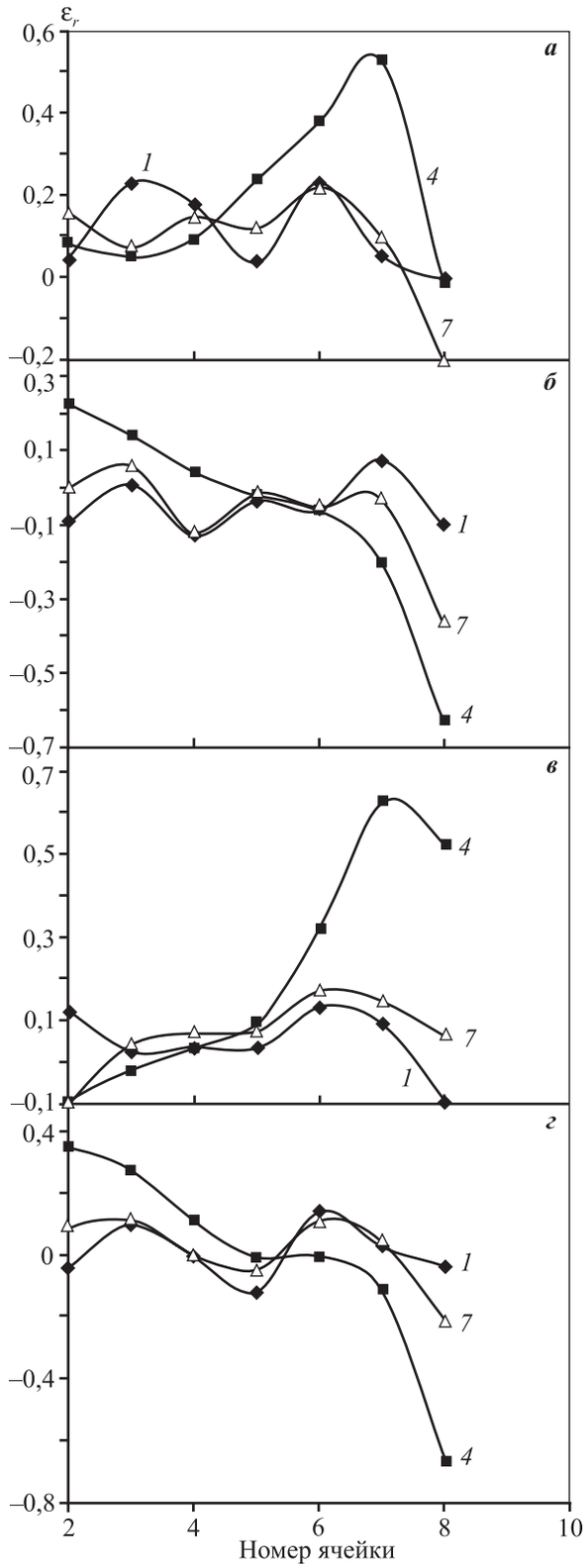


Рис. 3. Распределение радиальной деформации в горизонтальных слоях № *1* (верх), *4* (середина) и *7* (низ) для первого (***а, б***) и конечного (***в, г***) этапов деформации

а, в – участок открытой штамповки; ***б, г*** – закрытой штамповки

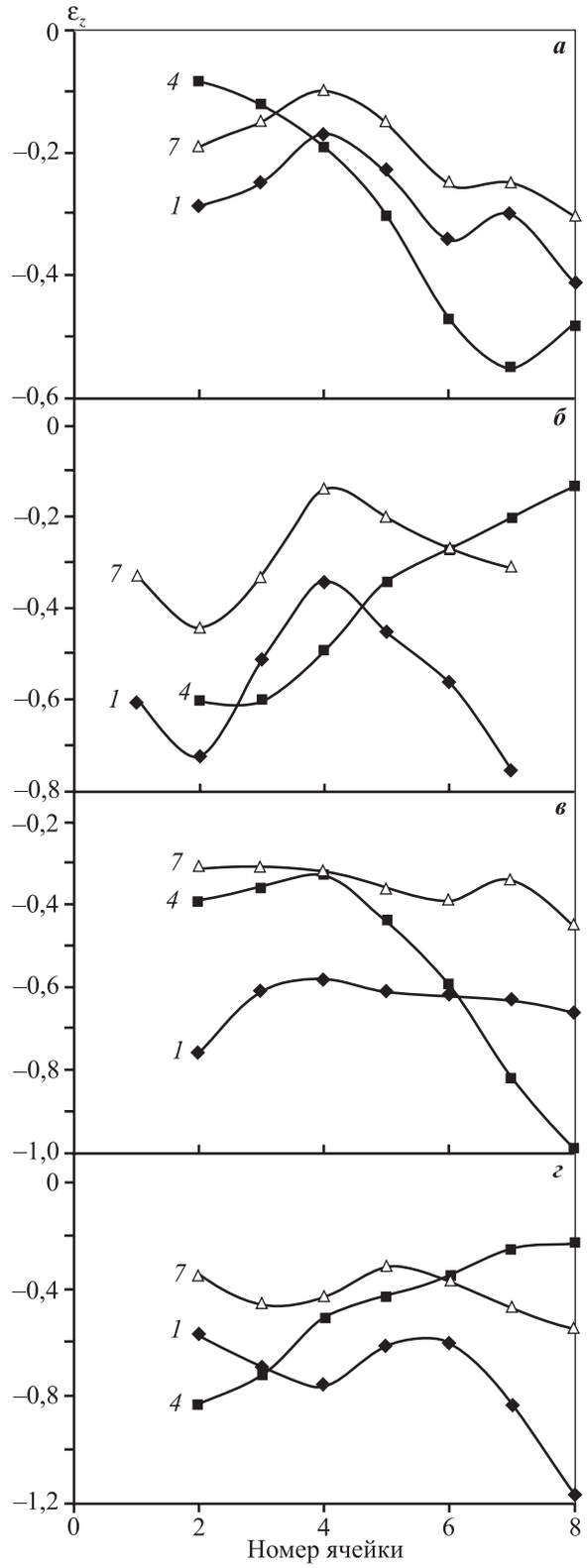


Рис. 4. Распределение осевой деформации в горизонтальных слоях поковки

Обозначение рисунков и кривых аналогично рис. 3

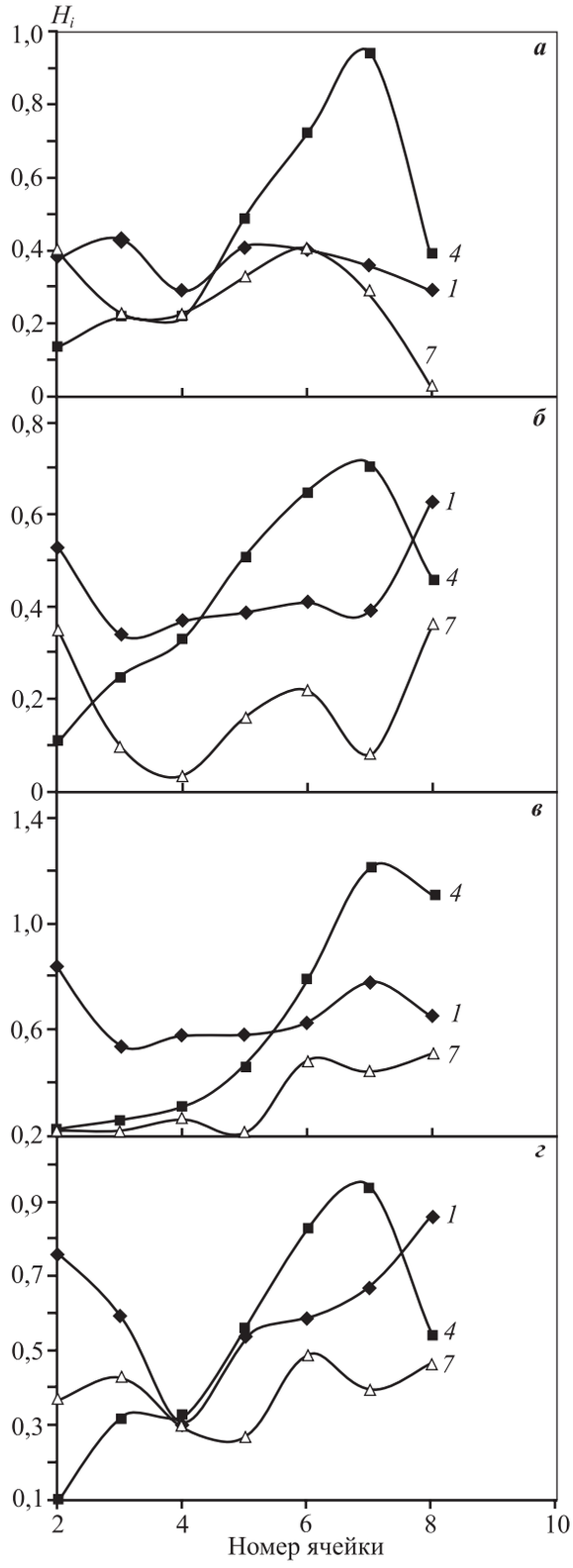


Рис. 5. Распределение интенсивности сдвиговых деформации в горизонтальных слоях поковки
Обозначение рисунков и кривых аналогично рис. 3

мо от применяемой схемы штамповки степень осевой деформации для верхнего слоя поковки (кр. *1*) заметно выше по сравнению с нижним слоем (кр. *7*), что обусловлено бóльшим охлаждением слоев поковки, непосредственно контактирующих с относительно холодной поверхностью нижней полуматрицы.

Аналогичная закономерность относительно различия верхнего и нижнего слоев проявляется и для значений интенсивности сдвиговых деформаций, характеризующей интегральную величину накопленной деформации в разных зонах поковки (см. рис. 5). Обращает на себя внимание заметное снижение величины H_i в крайних ячейках сетки, ограниченных боковой поверхностью поковки, в среднем горизонтальном слое (кр. *4*) независимо от схемы деформации. Это, по-видимому, может быть обусловлено наличием свободной боковой поверхности на протяжении значительной части цикла деформирования заготовок, имеющих начальный зазор по отношению к боковым стенкам матрицы.

Следует также отметить, что применение схемы открытой штамповки способствует увеличению уровня интенсивности сдвиговых деформаций для всех слоев поковки по сравнению с закрытой штамповкой (см. рис. 5, *в, г*), что свидетельствует о наличии более развитого очага деформации при использовании схемы ОШ. Такой характер деформации оказывает заметное влияние на структуру получаемого материала: как следует из работы [6], структура горячештампованной ОШ-поковки отличается существенно большей степенью дисперсности и наличием ярко выраженной текстуры по сравнению с отштампованной простой допрессовкой ЗШ-поковкой.

Анализ характера распределения пористости по объему поковки на разных стадиях деформирования показал (рис. 6, *а, в*), что после первого этапа деформации для схем как открытой, так и закрытой штамповки проявляется существенная неравноплотность по сечению заготовки — наряду с участками с высокой плотностью ($\theta = 1 \div 3$ %) в отдельных объемах отмечаются значения пористости около 15 %. После завершения второго этапа деформации заготовка, отштампованная в закрытом штампе (когда реализуется более жесткая схема деформации), имеет практически нулевую пористость по всему объему поковки (в связи с этим рисунок не приведен). В то же время при реализации схемы ОШ некоторые локальные объемы поковки после второй стадии деформации имеют пористость, достигающую 7 %, что обусловлено наличием свободной боковой

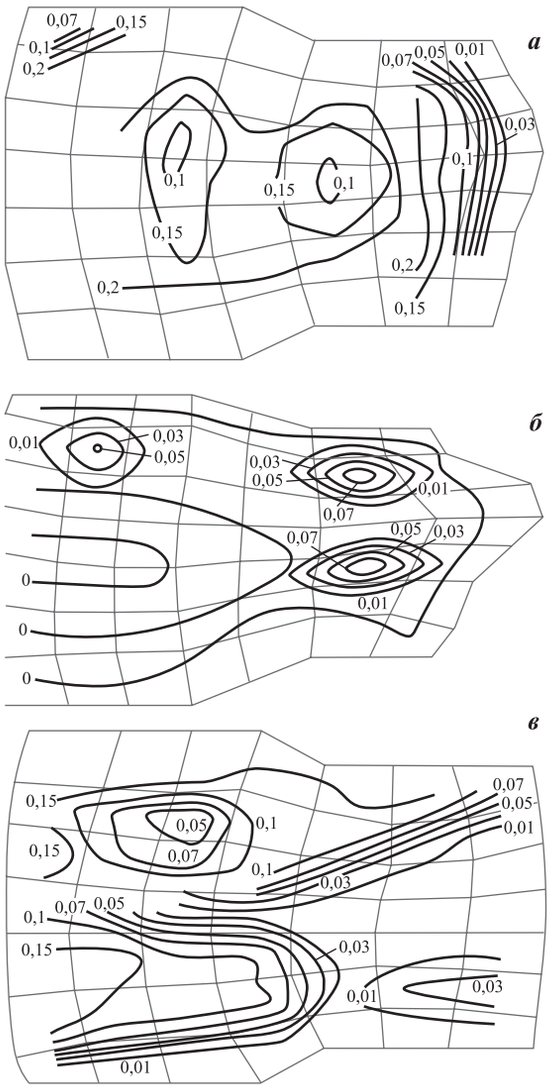


Рис. 6. Распределение пористости по сечению поковки после первого (***а, в***) и второго (***б***) этапов деформирования для схем открытой (***а, б***) и закрытой (***в***) штамповки

поверхности на значительном промежутке цикла штамповки, способствующим выдавливанию части материала поковки в облой на конечной стадии допрессовки. Эти результаты достаточно хорошо коррелируют с выводами, полученными в работах [13, 14] по результатам численного моделирования процесса открытой штамповки пористых заготовок.

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что применение схемы открытой штамповки с более развитым очагом деформации способствует повышению уровня интенсивности сдвиговых деформаций для всех слоев поковки по сравнению с закрытой штамповкой. В то же время при реализации схемы ОШ не удается обеспечить получение беспористого состояния во всем объеме поковки при одинаковых массе навески и степени осевой деформации по сравнению с ЗШ вследствие выдавливания части материала поковки в облой на конечной стадии допрессовки. Это предопределяет необходимость корректировки в сторону некоторого увеличения массы материала заготовки под открытую штамповку.

Литература

1. *Дорофеев Ю.Г., Гасанов Б.Г., Дорофеев В.Ю.* и др. Промышленная технология горячего прессования порошковых изделий. М.: Металлургия, 1990.
2. *Кун Х.А.* // Порошковая металлургия материалов специального назначения. М.: Металлургия, 1977. С. 143–158.
3. *Баглюк Г.А.* // Вісн. нац. техн. унів. Укр. «Київський політехнічний інститут». Машинобудування. 2009. Вип. 56. С. 93.
4. *Дорофеев Ю.Г.* Динамическое горячее прессование пористых порошковых заготовок. М.: Металлургия, 1977.
5. *Баглюк Г.А.* // Реологія, структура, властивості порошкових та композиційних матеріалів: Збірник наук. праць. Луцьк: РВВ ЛДТУ, 2004. С. 35.
6. *Баглюк Г.А.* // Обработка материалов давлением: Сб. науч. тр. Краматорск: ДГМА, 2011. № 1 (26). С. 139.
7. *Дорофеев В.Ю.* // Порошк. металлургия. 1985. № 7. С. 23.
8. *Павлов В.А., Носенко М.И.* // Там же. 1988. № 2. С. 16.
9. *Павлов В.А., Носенко М.И.* // Там же. № 1. С. 1.
10. *Живов Л.И., Сыпко А.В., Долгий Н.И.* // Кузн.-штамп. пр-во. 1975. № 3. С. 47.
11. *Брюханов А.Н.* Ковка и объемная штамповка. М.: Машиностроение, 1975.
12. Ковка и штамповка: Справочник. В 4 т. Т. 2. Горячая штамповка / Под ред. Е.И. Семенова. М.: Машиностроение, 1986.
13. *Баглюк Г.А., Юрчук В.Л.* Расчет пластического течения пористого материала при штамповке в открытом штампе // Порошк. металлургия. 1997. № 7/8. С. 1.
14. *Баглюк Г.А.* Моделирование процесса деформации пористой заготовки в открытом штампе // Там же. № 9/10. С. 5.
15. *Баглюк Г.А., Хоменко А.И.* // Вестн. нац. техн. ун-та ХПИ. 2010. Вып. 34. С. 47.

УДК: 673.15 + 620.172.2
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-63-67

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЛИСТОВ ИЗ ХРОМОЦИРКОНИЕВОЙ БРОНЗЫ БрХ1Цр

© 2015 г. **Я.А. Ерисов, Ф.В. Гречников, Д.А. Прибытков**

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

Самарский научный центр РАН

Статья поступила в редакцию 03.07.14 г., подписана в печать 25.07.14 г.

Приведены результаты исследования влияния режимов термомеханической обработки на структуру и анизотропию механических свойств листов из хромоциркониевой бронзы БрХ1Цр для последующего изготовления из них токопроводов гибкой. Термомеханическая обработка включала закалку с температуры 980 °С в воду, холодную прокатку с различными степенями обжатия (16 и 46 %) и старение при 475 °С в течение 3 ч. По результатам испытаний на механические свойства определены эмпирические зависимости пределов прочности и текучести, относительного удлинения листов из БрХ1Цр от степени обжатия при прокатке. Установлено, что анизотропия свойств проката незначительна и слабо изменяется на различных стадиях обработки. Средний размер зерен в образцах после различной обработки варьируется несущественно и составляет 41,88–47,50 мкм.

Ключевые слова: холодная прокатка, закалка, старение, хромоциркониевая бронза, БрХ1Цр, механические свойства, анизотропия, микроструктура, размер зерна.

The results of the investigation into the influence of thermomechanical treatment modes on the structure and anisotropy of mechanical properties of sheets made of the BrKh1Tsr chromium–zirconium bronze for the subsequent fabrication of current leads from them by bending. Thermomechanical treatment included quenching from 980 °C into water, cold rolling with various degrees of drafting (16 and 46 %), and age hardening at 475 °C for 3 h. Empirical dependences of ultimate strength and yield point as well as relative elongation of the sheets made of the BrKh1Tsr bronze on the degree of drafting during rolling are determined based on the results of tests for mechanical properties. It is established that the anisotropy of the rolled metal properties is insignificant and varies weakly at various treatment stages. The average grain size in the samples after various treatment varies insignificantly and constitutes 41,88–47,50 μm.

Keywords: cold rolling, quenching, age hardening, chromium–zirconium bronze, BrKh1Tsr, mechanical properties, anisotropy, microstructure, grain size.

Введение

В настоящее время сплавы на основе меди (бронзы) относятся к наиболее распространенным конструкционным материалам после стали и алюминиевых сплавов. Наиболее широко бронзы применяются в электромашиностроении, что обусловлено их высокой электро- и теплопроводностью [1, 2].

Среди многочисленных марок бронз особый интерес представляют экономно легированные сплавы с малым (до 1 %) содержанием легирующих элементов. К таким сплавам относится хромоциркониевая бронза БрХ1Цр, которая обладает практически такой же электро- и теплопроводностью, как и чистая медь, но при этом имеет бóльшие значения твердости, предела текучести, износостойкости, предела усталости и сохраняет работоспособность до более высоких температур за счет повышенной (по сравнению с чистой медью) температуры начала рекристаллизации [3].

Ерисов Я.А. *– канд. техн. наук, вед. инженер НИЛ-37 СГАУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru.*

Гречников Ф.В. *– чл.-кор. РАН, докт. техн. наук, проф., 1-й зам. пред-ля Самарского научного центра РАН (443001, г. Самара, Студенческий пер., 3А), зав. кафедрой обработки металлов давлением СГАУ. Тел.: (846) 337-53-81. Факс: (846) 337-82-79. E-mail: fgrech@ssc.smr.ru; gretch@ssau.ru.*

Прибытков Д.А. *– студент инж.-технол. фак-та СГАУ. E-mail: demonprigachev6@yandex.ru.*

Уникальное сочетание свойств бронзы БрХ1Цр позволяет использовать ее не только в качестве электродного и коллекторного материала, но и для нагруженных элементов (токопроводящих пружин, сварочных роликов и т.п.), которые изготавливают, в основном, гибкой листовых полуфабрикатов. При этом предельные деформационные возможности материала в данной операции зависят от механических свойств и их анизотропии, которая формируется при его термомеханической обработке [4, 5].

Так, в работах [6, 7] установлен оптимальный для горячей деформации температурный интервал (250—350 °С), при котором сплав БрХ1Цр обладает максимальной пластичностью. Также показано [8, 9], что наибольшее влияние на свойства хромоциркониевой бронзы оказывают степень холодной деформации, температура и время последующего старения, которые определяют механизм дисперсионного твердения, а значит, размеры и форму упрочняющих частиц. Однако авторы [3, 6—9] не уделили должного внимания изучению анизотропии свойств и ее формированию при обработке БрХ1Цр, которая оказывает решающее влияние на технологическую пластичность материала [4].

Поэтому в данной работе была поставлена задача по исследованию влияния степени обжатия при холодной прокатке на структуру и анизотропию механических свойств листов из сплава БрХ1Цр до и после старения.

Методика исследований

Экспериментальные исследования проводили на листах из сплава БрХ1Цр толщиной 2 мм (размеры в плане 120×450 мм) в состоянии поставки (термообработка на заводе-изготовителе ОАО «Чепецкий механический завод», г. Глазов). Химический состав сплава следующий, %: Cu — основа; 0,74—0,76 Cr; 0,12—0,13 Zr; 0,010 Fe; 0,0098—0,011 Si; 0,0037—0,0041 Al; 0,0052 Zn; 0,0032—0,0035 Sn; 0,051—0,054 примеси.

Схема маршрутов термомеханической обработки листов изображена на рис. 1. Листы по маршруту *I* в течение 20 мин выдерживали в печи при температуре 980 °С (температура считалась установленной, когда в течение 30 мин изменение температуры печи не превышало ±5 °С), после чего их резко охлаждали в воде (закалка). Затем производили старение с выдержкой заготовок в печи при $t = 475$ °С в течение 3 ч.

Листы по маршрутам *II* и *III* между закалкой и старением подвергали холодной прокатке со степенью обжатия ε_h = 16 и 46 % соответственно (ре-

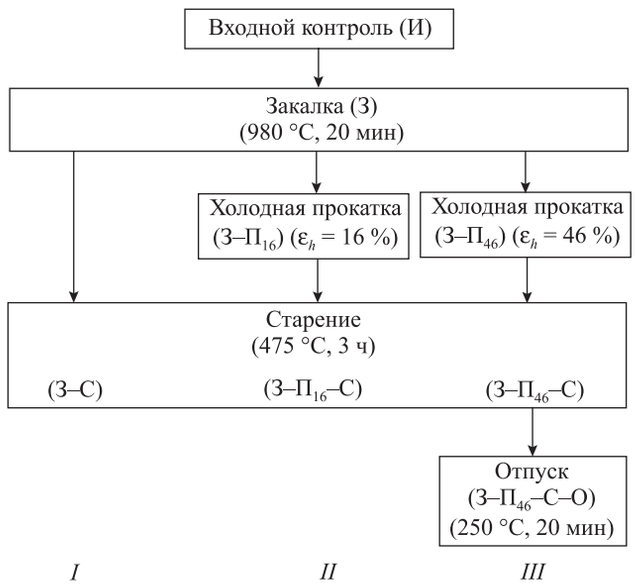


Рис. 1. Маршруты термомеханической обработки листов из БрХ1Цр

Таблица 1
Режимы экспериментальной прокатки

Номер прохода	Толщина, мм		Относительное обжатие, %		Усилие прокатки, кН
	Начальная	Конечная	За проход	Суммарное	
1	1,96	1,84	6,12	6,12	117,3
2	1,84	1,64	10,87	16,33	227,8
1	2,06	1,88	8,74	8,74	143,7
2	1,88	1,70	9,57	17,48	222,5
3	1,70	1,48	12,94	28,16	295,5
4	1,48	1,28	13,51	37,86	358,7
5	1,28	1,11	13,28	46,12	311,0

Рис. 2. Лабораторный комбинированный стан К220-75/300 (Д240/300)

Таблица 2
Основные характеристики стана 300

Параметр	Кварто	Дуо
Диаметр опорных валков, мм	220	–
Диаметр рабочих валков, мм	75	240
Длина бочки валков, мм	300	
Скорость прокатки, м/мин	0–20	
Допустимое усилие прокатки, кН	560	720
Минимальная толщина проката, мкм	100	200
Система противоизгиба рабочих валков	+	–
Электромеханическое нажимное устройство		
Измерение усилия прокатки, контактный толщиномер для контроля толщины при рулонной прокатке		
Автоматизированные моталки с системой регулирования положения кромок полосы (противонатяжение 0,6–6,0 кН, максимальный вес рулона 600 кг)		

зультаты экспериментальной прокатки приведены в табл. 1). Кроме того, маршрут *III* предусматривал низкотемпературный отжиг образцов при t = 250 °С в течение 20 мин.

Холодную прокатку листов проводили на комбинированном стане немецкой фирмы «DIMA Maschinen GmbH» (рис. 2), который может быть переналажен в двух (дуо)- или четырех (кварто)-валковый стан (табл. 2). В данной работе прокатку осуществляли на стане в исполнении «дуо». При этом в качестве смазки использовали смазочно-охлаждающую жидкость на базе технологической смазки СТАЛ-3. Перед каждым проходом прокатки смазку вручную наносили на обе стороны карточки путем распыления. Скорость прокатки составляла 2 м/мин.

На каждой стадии термомеханической обработки от листов отбирали образцы для проведения испытаний на растяжение и определение размера зерна. Для изучения механических свойств их вырезали в плоскости листа в 3 направлениях под углами 0, 45 и 90° к направлению прокатки (по 3 образца на каждое направление). Размеры образцов составляли 12,5×120 мм по ГОСТ 11701-84 [10]. Исследования проводили на универсальной испытательной машине «Testometric FS150AX» («Testometric Company Ltd.», Великобритания).

Металлографический анализ выполняли после закалки, холодной прокатки с обжатием 16 и 46 %, а также после старения по маршруту обработки *III*. Размер зерна определяли по ГОСТ 21073.2-75 методом подсчета зерен в поперечном к направлению прокатки сечении [11]. В качестве травителя использовали хлорное железо.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показано влияние степени деформации (ε_h) при холодной прокатке на механические свойства (предел прочности $\sigma_в$, предел текучести $\sigma_{0,2}$ и равномерное удлинение $\delta_р$) листов из БрХ1Цр. Максимальная пластичность наблюдается в закаленных листах, что обусловлено переводом в раствор твер-

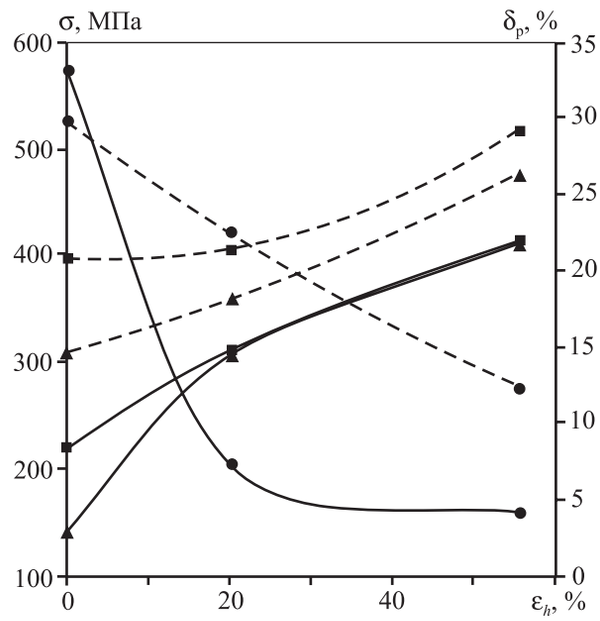


Рис. 3. Зависимость механических свойств от степени деформации при холодной прокатке
■ – $\sigma_в$; ▲ – $\sigma_{0,2}$; ● – $\delta_р$
Сплошные кривые – после закалки и прокатки; штриховые – после закалки, прокатки и старения

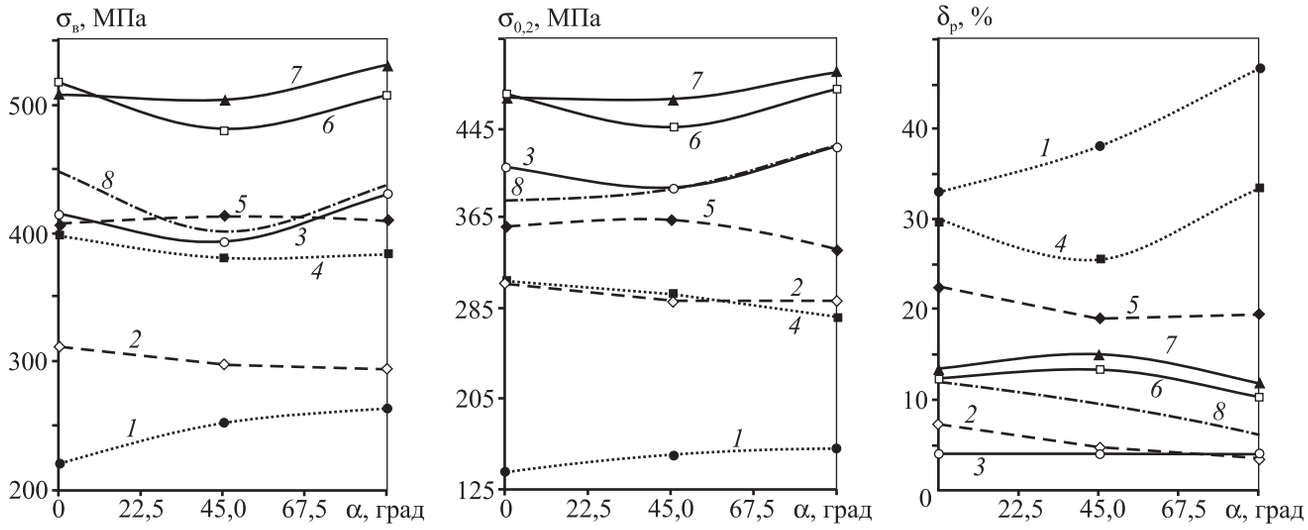


Рис. 4. Зависимость механических свойств от направления в плоскости листа
Режимы – З (*1*), З–$П_{16}$ (*2*), З–$П_{46}$ (*3*), З–С (*4*), З–$П_{16}$–С (*5*), З–$П_{46}$–С (*6*), З–$П_{46}$–С–О (*7*), И (*8*)

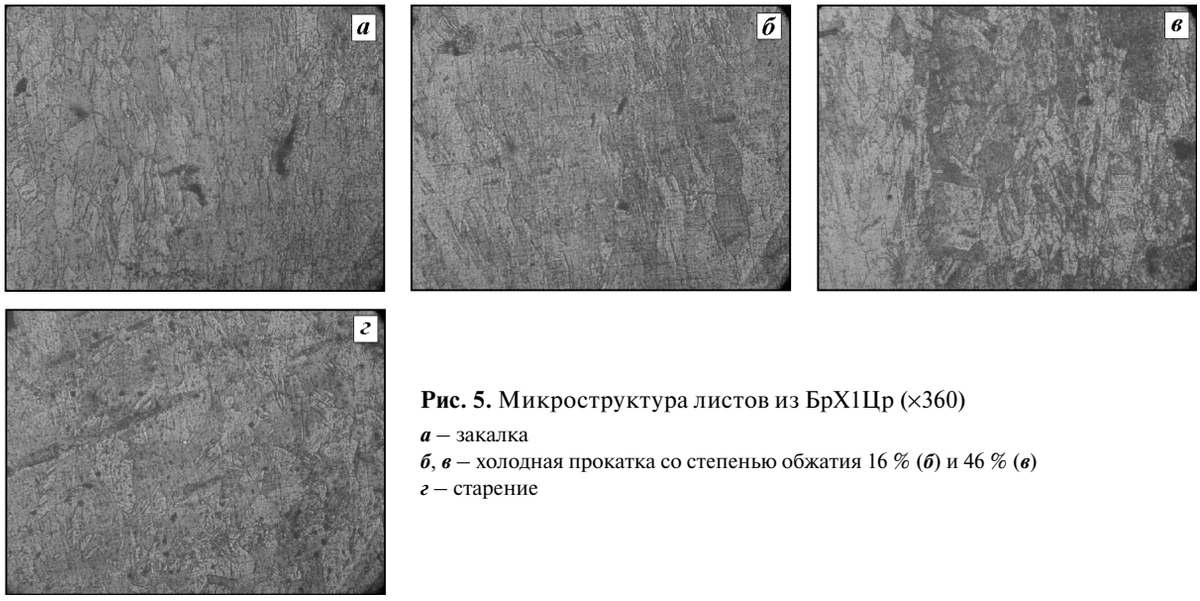


Рис. 5. Микроструктура листов из БрХ1Цр (×360)
а – закалка
б, ***в*** – холодная прокатка со степенью обжатия 16 % (***б***) и 46 % (***в***)
г – старение

дых и хрупких фаз хрома и циркония. С ростом степени деформации происходят повышение прочностных характеристик и уменьшение пластичности. После старения отмечается увеличение прочности, что связано с выделением вторичных упрочняющих фаз, при этом возрастает и пластичность материала. Дополнительное повышение прочности можно получить холодной деформацией, проведенной между закалкой и старением. Кроме того, как показали исследования, низкотемпературный отжиг, необходимый для снижения остаточных напряжений, не приводит к заметному изменению механических свойств листов из бронзы БрХ1Цр.

Для того чтобы определить, с какой степенью деформации должны быть прокатаны листы из БрХ1Цр для получения заданных свойств, был выполнен регрессионный анализ данных. Кривые, отображающие зависимость механических свойств после старения от степени обжатия (см. рис. 3), были аппроксимированы квадратичной функцией при помощи метода наименьших квадратов [12].

При этом были получены следующие математические зависимости:

— для временного сопротивления, МПа:

$$\sigma_в = 702{,}07\varepsilon_h^2 - 65{,}067\varepsilon_h + 397{,}91;$$

— предела текучести, МПа:

$$\sigma_{0,2} = 228{,}56\varepsilon_h^2 - 253{,}74\varepsilon_h + 310{,}77;$$

— относительного равномерного удлинения, %:

$$\delta_p = 20{,}457\varepsilon_h^2 - 47{,}372\varepsilon_h + 29{,}903.$$

На основании этих зависимостей могут быть разработаны режимы прокатки, обеспечивающие заданные свойства.

Результаты испытаний на механические свойства в различных направлениях плоскости листа приведены на рис. 4, из которого видно, что анизотропия свойств листов из БрХ1Цр незначительна. Закаленный металл обладает наибольшей анизотропией, которая при холодной прокатке вначале снижается (ε_h = 16 %), а затем меняет свой характер и несколько увеличивается (ε_h = 46 %), но остается меньше по сравнению с состоянием после закалки. Старение и отпуск практически не оказывают влияния на распределение свойств в плоскости листа.

Результаты металлографического анализа микроструктуры закаленных, холоднокатаных и состаренных листов из БрХ1Цр изображены на рис. 5. После закалки структура состоит только из рекристаллизованных зерен. Холодная прокатка со степенью деформации 16 % приводит к появлению деформированных зерен, количество которых растет с увеличением степени обжатия, но в целом доля рекристаллизованных зерен преобладает. После старения отчетливо наблюдаются сферические выделения вторичных фаз, равномерно распределенные по всей анализируемой плоскости. Средний размер зерен в образцах после различной обработки изменяется незначительно и составляет 41,88—47,50 мкм.

Заключение

Для получения максимального уровня механических свойств листов из хромовой бронзы БрХ1Цр необходима комплексная термомеханическая обработка, состоящая из закалки с температуры 980 °С в воду, холодной прокатки и старения при t = 475 °С в течение 3 ч. При необходимости можно произвести низкотемпературный отжиг при t = 200÷250 °С для снятия остаточных напряжений. Анизотропия свойств листов из БрХ1Цр незначительна и слабо изменяется на различных стадиях обработки.

Литература

1. *Смирягин А.П.* Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургиздат, 1956.
2. Справочник по конструкционным материалам / Под ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005.
3. *Kuhn H.-A., Tyler D.E., Robinson P.W.* // World of Metallurgy — ERZMETALL. 2007. № 60(2). P. 77.
4. *Гречников Ф.В.* Деформирование анизотропных материалов (Резервы интенсификации). М.: Машиностроение, 1998.
5. *Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Арышенский Е.В.* // Вестн. Самар. гос. аэрокосм. ун-та им. акад. С.П. Королева (нац. иссл. ун-т). 2011. № 2(26). С. 158.
6. *Ozgowicz W., Kalinowoska-Ozgowicz E., Grzegorczyk B.* // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2008. № 29(2). P. 143.
7. *You J.-H., Miskiewicz M.* // J. Nucl. Mater. 2008. № 373. P. 265.
8. *Edwards D.J., Singh B.N., Tahtinen S.* // Ibid. 2007. № 3. P. 904.
9. *Darashevich G., Cvetkovski V., Kostov A.* // MJOM. 2002. № 3(8). P. 291.
10. ГОСТ 11701-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент. М.: Изд-во стандартов, 1991.
11. ГОСТ 21073.2-75. Цветные металлы. Определение величины зерна методом подсчета зерен. М.: Изд-во стандартов, 2002.
12. *Кассандрова О.Н., Лебедев В.В.* Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970.

УДК: 621.762.2 + 536.46 + 621.74
DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-68-74

О ПРИМЕНЕНИИ НАНОПОРОШКОВОЙ ПРОДУКЦИИ АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2015 г. **А.П. Амосов, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, А.А. Ермошкин, И.Ю. Тимошкин**

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

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 28.07.14 г., подписана в печать 12.08.14 г.

Дан обзор видов и методов получения алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных керамическими частицами и наночастицами тугоплавких соединений. Показано, что азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), использующая азид натрия NaN_3 в качестве твердого азотирующего реагента, позволяет получать большое число сравнительно недорогих микро- и нанопорошков нитридов, карбонитридов, карбидов и их композиций, которые представляют интерес для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов. Наряду с указанными целевыми керамическими частицами продукт СВС-Аз содержит побочные галоидные соли (хлориды и фториды натрия и калия), которые могут играть роль флюсов при добавлении керамических частиц в расплав алюминия. Представлены результаты экспериментов по вводу в расплав сплава АК6М2 нанопорошковой композиции, %: β-SiC – 48,6, α-Si_3N_4 – 27,0, β-Si_3N_4 – 5,8, Na_3AlF_6 – 18,6 в составе прессованной псевдолигатуры с порошком меди, свидетельствующие о модифицирующем эффекте.

Ключевые слова: алюмоматричные композиты, армирующие керамические частицы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, нанопорошковые псевдолигатуры, модифицирование.

The survey of types and fabrication methods of aluminum matrix composite materials discretely reinforced with ceramic particles and nanoparticles of refractory compounds is given. It is shown that the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis (SHS-Az), which uses sodium azide NaN_3 as a solid nitriding agent, makes it possible to fabricate numerous comparatively inexpensive micropowders and nanopowders of nitrides, carbonitrides, carbides, and their compositions, which are of interest for the reinforcement and modification of aluminum alloy. Along with the mentioned target ceramic particles, the SHS-Az product contains side haloid salts (sodium and potassium chlorides and fluorides), which can play the role of fluxes with the addition of ceramic particles into the aluminum melt. The results of experiments on the introduction of the nanopowder composition into the melt of AK6M2 alloy, %: β-SiC – 48,6, α-Si_3N_4 – 27,0, β-Si_3N_4 – 5,8, Na_3AlF_6 – 18,6 in the composition of the compacted pseudo-master alloy with the copper powder, which evidence the modifying effect, are presented.

Keywords: aluminum matrix composites, reinforcing ceramic particles, self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, nanopowder pseudo-master alloy, modification.

Введение

Из-за возрастающих требований к авиационному и автомобильному транспорту по снижению веса, потребления топлива, выброса вредных отработанных газов и примесей все более насущной становится проблема массовой замены стали на алюминиевые сплавы и композиты на их основе

Амосов А.П. *– докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения (ТМиАМ) СГАУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34), зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). Тел.: (846) 242-28-89. E-mail: egundor@yandex.ru; mvm@samgtu.ru.*

Титова Ю.В. *– канд. техн. наук, мл. науч. сотр. кафедры ТМиАМ СГАУ, ассистент кафедры МПМН СамГТУ. Тел.: (846) 278-43-69. E-mail: titova600@rambler.ru.*

Майдан Д.А. *– канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и товарной экспертизы СамГТУ. Тел.: (846) 333-37-21. E-mail: titova600@mail.ru.*

Ермошкин А.А. *– канд. техн. наук, науч. сотр. кафедры ТМиАМ СГАУ, ст. препод. кафедры МПМН СамГТУ. Тел.: (846) 242-28-89. E-mail: ermandr@yandex.ru; mtm.samgtu@mail.ru.*

Тимошкин И.Ю. *– канд. техн. наук, ст. препод. кафедры литейных и высокоэффективных технологий СамГТУ. Тел.: (846) 242-22-68. E-mail: ivan-mns@mail.ru.*

[1]. Однако для этого необходимо существенно повысить прочность, трещиностойкость, твердость, износостойкость, размерную стабильность, жаропрочность алюминиевых сплавов при обеспечении их экономической эффективности. В значительной степени эти задачи могут быть решены как за счет модифицирования, так и, главным образом, посредством армирования алюминиевых сплавов, т.е. создания алюмоматричных композитов [2, 3].

В настоящей статье рассматриваются только дисперсно-армированные сплавы, в алюминиевой матрице которых находятся упрочняющие керамические частицы тугоплавких соединений: оксидов (Al_2O_3), нитридов (Si_3N_4, AlN), карбидов (SiC, TiC, B_4C), боридов (TiB_2) и др. Такие сплавы при повышенном содержании керамической армирующей фазы могут применяться в качестве дискретно-упрочненных алюмоматричных композиционных материалов (КМ), а при небольшой доле армирующей фазы некоторые из них — в роли эффективных модифицирующих лигатур алюминиевых сплавов [2—4]. Дисперсно-армированные КМ выгодно отличаются от волокнистых и слоистых изотропией своих свойств, универсальностью и сравнительной простотой технологии изготовления, в связи с чем дисперсно-армированные металлические КМ нашли широкое использование в транспортном машиностроении, а среди них на первом месте по объему применения находятся алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ) [3, 4]. Введение в структуру пластичных Al-сплавов тугоплавких, высокопрочных и высокомодульных керамических частиц, не растворяющихся в матричном металле, обеспечивает высокие механические характеристики, в том числе в условиях действия повышенных температур (до 500 °С), при сохранении малого удельного веса и других свойств алюминия.

АМКМ изготавливают в основном твердофазными методами порошковой металлургии или жидкофазными методами литья. В настоящее время динамично развиваются и внедряются более технологичные и дешевые жидкофазные способы, которые приводят к образованию сильной межфазной связи, необходимой для обеспечения высоких механических свойств композитов [4, 5]. В работе [6] оценивали влияние метода изготовления на механические и триботехнические свойства композитов Al—Al_2O_3 и Al—SiC. Дисперсные частицы Al_2O_3 и SiC со средним размером 15—20 и 55—60 мкм соответственно прессовали с порошком алюминия и спекали (твердофазный метод) или механически замешивали в матричный расплав чистого алюминия (жидкофазный метод). Образцы композитов, полученные по второму способу, обладали большей (в 1,5—2,0 раза) твердостью и прочностью и более высокой износостойкостью, чем изготовленные по твердофазной технологии.

Жидкофазное соединение матричных расплавов с дисперсными наполнителями может осуществляться как введением готовых экзогенных армирующих частиц в матричный расплав (*ex situ*), например механическим замешиванием, так и проведением химических реакций синтеза эндогенных упрочняющих частиц непосредственно в расплаве (*in situ*). Каждый подход имеет свои достоинства и недостатки. Первый характеризуется технологической простотой и возможностью использования стандартного литейного оборудования, однако процесс может затрудняться плохой смачиваемостью жидким металлом армирующих частиц, поверхность которых загрязнена оксидами, влагой и адсорбированными газами, сопровождаться сильным газонасыщением и окислением матричного расплава. В результате уменьшается прочность адгезионных связей матричного расплава с армирующими частицами. Во втором случае химические реакции *in situ* формируют в матрице термодинамически стабильные армирующие фазы со свежими поверхностями, не имеющие загрязнений на поверхности, с лучшими адгезионными свойствами. Однако номенклатура упрочняющих фаз ограничивается продуктами реакционно-активных компонентов. Кроме того, для равномерного распределения синтезированных фаз по объему матрицы и в технологии *in situ* требуется перемешивание расплава.

Пионеры промышленного освоения АМКМ, армированных дисперсными керамическими частицами Al_2O_3 и SiC, — известные зарубежные фирмы DURALCAN, ALCAN и ALCOA. Одним из основных и развитых процессов производства является жидкофазный метод механического перемешивания крыльчаткой «Duralcan» [7]. В процессе «Duralcan» могут быть использованы обычные алюминиевые сплавы и керамические частицы размером 10—12 мкм, а доля упрочнителя доведена до 25 об.%. Композиты «Duralcan» выпускаются серийными партиями в виде отливок и слитков.

Наряду с наиболее распространенными керамическими частицами Al_2O_3 и SiC в качестве дисперсной армирующей фазы в АМКМ могут использо-

ваться и другие керамические частицы: TiC, B_4C, TiB_2, Si_3N_4, AlN, TiN, а также смеси различных частиц [8]. В работе [9] исследовали изготовление литых АМКМ состава (об.%) Al—10TiC, Al—10B_4C, Al—5TiC—5B_4C путем механического замешивания частиц карбидов TiC и B_4C со средним размером 30 мкм в расплав алюминия с температурой 800—1000 °С. При этом было показано, какую важную роль в обеспечении смачивания керамических частиц и их равномерного распределения в расплаве играют предварительная прокалка частиц при t = = 600÷800 °С в течение 1 ч и введение 5—10 об.% флюса криолита Na_3AlF_6 в расплав. Композит Al—TiB_2 со средним размером керамических частиц ~0,93 мкм был получен *in situ* в результате проведения в расплаве алюминия при t = 950 °С реакции между TiO_2 и H_3BO_3 в присутствии флюса Na_3AlF_6 [10]. Композит Al—Si_3N_4 может быть изготовлен самыми разными способами (порошковой металлургии, инфильтрацией пористого каркаса, замешиванием в расплав) с применением керамических частиц Si_3N_4 размером от субмикрометровых до 100 мкм [11—13]. При этом отмечается плохая смачиваемость частиц Si_3N_4 жидким алюминием, которая может быть улучшена, например, нанесением покрытий на керамические частицы [13]. Технология порошковой металлургии была использована для получения композита Al—TiN при содержании керамических частиц 10 и 30 мас.% [14]. Композит Al—AlN создан *in situ* при продувке расплава алюминиевого сплава с 15 % магния газообразным азотом, причем размер керамических частиц AlN зависит от времени продувки: в среднем 1—3 мкм при τ = 6 ч и ~0,4 мкм при τ = 8 ч [15].

Для армирования алюминиевых сплавов применяются также смеси керамических частиц разного вида, например при гибридном армировании — смеси частиц SiC—Al_2O_3, SiC—B_4C, SiC—C, SiC—Si_3N_4, Al_2O_3—Si_3N_4, AlN—TiN и др. [16—20]. Гибридное армирование позволяет использовать достоинства частиц обоих видов, в частности, сочетать в композите высокую твердость и износостойкость с низким коэффициентом трения.

Однако применение керамических частиц микрометрового размера от 0,5 до 50 мкм для армирования алюминиевых сплавов наряду с положительными эффектами приводит и к таким недостаткам, как низкая трещиностойкость, невысокие твердость и прочность при повышенных температурах, плохая механическая обрабатываемость [21]. Преодолеть эти недостатки можно при уменьшении размера армирующих керамических частиц до наноуровня (менее 0,1 мкм, или <100 нм). В этом случае начинают работать другие механизмы упрочнения и значительное изменение свойств алюмоматричных композитов достигается при существенно меньшем содержании армирующей фазы [21, 22]. Например, армирование алюминиевого сплава 7075 наночастицами SiC (50 нм) в количестве 1 об.% приводит к такому же увеличению износостойкости и снижению скорости высокотемпературной ползучести, как и армирование микроразмерными частицами SiC (13 мкм) в количестве 10 об.% [23]. Обзоры методов и результатов использования керамических наночастиц для армирования АМКМ представлены в работах [21—26].

Вместе с тем внедрение в производство алюмоматричных композитов, армированных нанодисперсными частицами, затрудняется рядом нерешенных технологических и экономических проблем. Например, введение и равномерное распределение нанопорошков в расплаве алюминия представляет собой большую проблему по сравнению с применением более крупных порошков, так как наночастицы легко слипаются в агломераты, они плохо смачиваются жидким металлом. Твердофазным методам порошковой металлургии присущи заметная остаточная пористость, невысокая адгезия матрицы с наночастицами, значительная стоимость производства. При получении композита Al—AlN продувкой расплава азотом требуется многочасовое поддержание расплава при высокой температуре, что существенно увеличивает энергоемкость процесса. Наконец, исходные керамические нанопорошки, которые доступны для производства армированных алюминиевых сплавов, обладают очень высокой стоимостью. В настоящее время в России на рынке представлены нанопорошки оксидов, карбидов и нитридов, получаемые по энергоемкой технологии плазмохимического синтеза с дорогим и сложным оборудованием, стоимость которых составляет от 20 до 60 тыс. руб./кг [27].

Заметный вклад в решение этих проблем может внести использование достижений простой энергосберегающей порошковой технологии на основе процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких химических соединений (карбидов, нитридов, боридов, оксидов и др.), изобретенного в 1967 г. акад. А.Г. Мержановым с проф. И.П. Боровинской и проф. В.М. Шкиро [28—30]. Существует более 20 разновидностей процесса СВС для получения самых разных нано-

размерных керамических порошков, которые могут быть применены для армирования АМКМ. Как показано в работе [31], в общем виде вклад процесса СВС, например, в создание литых алюмоматричных композиционных сплавов, дискретно армированных наноразмерными керамическими частицами, может быть внесен по трем направлениям:

— синтез менее дорогих керамических нанопорошков для последующего их ввода в матричный расплав (*ex situ*);

— ввод готовых керамических наночастиц в матричный расплав (*ex situ*) с помощью процесса СВС, создающего большой градиент температуры и химического потенциала и этим способствующего смачиванию и равномерному распределению наночастиц;

— синтез недорогих армирующих керамических наночастиц непосредственно в расплаве алюминия (*in situ*) с обеспечением их хорошей адгезии к матрице.

В настоящей работе делается следующий шаг в исследованиях и более конкретно рассматривается, какие керамические нанопорошки азидной технологии СВС и как именно могут быть использованы для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов, в том числе по жидкофазной технологии *ex situ*.

Нанопорошковая продукция азидной технологии СВС

С 1970 г. в СамГТУ разрабатывается азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет в режиме горения получать большое число микро- и нанопорошков нитридов, карбонитридов, карбидов и композиций на их основе с применением порошка азида натрия (NaN_3) в качестве азотирующего реагента вместо газообразного или жидкого азота [29, 32, 33]. Значительную роль в технологии СВС-Аз играет также использование в исходной смеси порошков галоидных солей, которые нейтрализуют пожароопасный атомарный натрий, выделяющийся в волне горения при разложении азида натрия, и часто являются прекурсором азотируемого элемента, поэтому технология СВС-Аз основана на сжигании исходной смеси порошков «элемент + азид натрия + + галоидная соль».

Приведем типичные реакции СВС-Аз:

$$4Ti + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 4TiN + NaCl + 2H_2\uparrow,$$

$$8Al + 3NaN_3 + AlF_3 \rightarrow 9AlN + 3NaF,$$

$$8B + 3NaN_3 + KBF_4 \rightarrow 9BN + 3NaF + KF,$$

$$14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 \rightarrow 5Si_3N_4 + 6NaF + 4H_2\uparrow,$$

$$12Ti + 2NaN_3 + 6C + 2NH_4Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow 12TiC_{0,5}N_{0,5} + 2NaCl + N_2\uparrow + 4H_2\uparrow,$$

$$19Si + 5C + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5(Si_3N_4—SiC) + 6NaF + 4H_2\uparrow,$$

$$11Si + 4Al + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4(Si_3N_4—AlN) + 6NaF + 4H_2\uparrow.$$

Как видно из этих примеров, азидная технология СВС позволяет получать многие керамические порошки, которые применяются для армирования АМКМ. Для процессов СВС-Аз характерны невысокие температуры горения и образование большого количества побочных продуктов — как газообразных, так и конденсированных, которые затрудняют слияние и увеличение размеров первоначальных частиц продуктов синтеза и позволяют сохранить их в нано- и микроразмерном состоянии. Побочными конденсированными продуктами здесь являются галоидные соли — хлориды и фториды натрия и калия (NaCl, NaF, KF), которые легко отделяются от целевого продукта водной промывкой. В случае синтеза композиции нанопорошка карбида кремния с нитевидными кристаллами нитрида кремния образуется побочный продукт — криолит Na_3AlF_6 [34]. Однако следует заметить, что перечисленные побочные соли составляют типичные флюсы для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов [35] и, как отмечалось выше, уже применяются для улучшения смачивания керамических частиц при жидкофазном изготовлении АМКМ. Поэтому можно предположить, что при использовании продукта СВС-Аз для жидкофазного армирования или модифицирования алюминиевых сплавов этот продукт не следует отмывать от побочных солей, которые могут играть положительную роль флюсов и способствовать вводу керамических микро- и нанопорошков в расплав алюминия и их равномерному распределению при получении АМКМ. В этом случае исключается необходимость проведения дополнительной операции — промывки в дистиллированной воде продукта синтеза, которая обычно рассматривается как недостаток азидной технологии СВС, а наличие побочных солей становится ее достоинством.

Для проверки этого предположения был проведен соответствующий эксперимент с целью показать перспективность применения керамических микро- и нанопорошков марки СВС-Аз для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов на примере модифицирования с использованием нанопорошковой композиции $SiC—Si_3N_4$. Оценка стоимости нанопорошков марки СВС-Аз свидетельствует, что из-за простоты технологии и оборудования они могут быть в 2—3 раза дешевле аналогичных нанопорошков плазмохимического синтеза.

Методика исследования

В качестве модифицирующей добавки использовалась полученная по азидной технологии СВС композиция наноразмерных частиц карбида и нитрида кремния с побочным продуктом — криолитом Na_3AlF_6 состава, мас.%: β-SiC — 48,6; α-Si_3N_4 — 27,0; β-Si_3N_4 — 5,8; Na_3AlF_6 — 18,6 [34]. Карбид кремния представлял собой наночастицы сферической формы размером 70—130 нм, нитрид кремния — нановолокна диаметром около 100 нм (рис. 1).

Сначала предпринимались попытки прямого ввода порошкообразного продукта СВС-Аз в насыпном виде путем его замешивания в расплав алюминия при температуре 800—850 °С. Однако при этом возникал пористый конгломерат металлизированных частиц, который плавал на поверхности расплава. Связано это было с высокой вероятностью окисления керамических наночастиц и алюминия на поверхности расплава и появления оксидных пленок. Вводимые частицы захватывались оксидной пленкой, образовывали конгломерат, который не усваивался расплавом. Этим еще раз было подтверждено известное заключение о практической невозможности прямого ввода нанопорошков замешиванием их в расплав алюминиевых сплавов [24—26].

Для ввода и усвоения наночастиц необходимо использовать нанопорошковые псевдолигатуры [24—26]. Псевдолигатура — это механическая смесь порошков тугоплавких и легкоплавких элементов в определенном соотношении, спрессованная в брикет, который добавляется в расплав для легирования труднорастворимыми элементами (титан, хром и др.) [2]. Этим достигаются уменьшение угара и увеличение скорости усвоения легирующих элементов расплавом. В случае необходимости ввода нанопорошка готовится его смесь с пластичным порошком-носителем (алюминием, титаном или медью), которая подвергается механоактивации и прессуется в брикеты нанопорошковой псевдолигатуры, вводимые затем в расплав алюминия [24—26]. В качестве носителя композиции наших легких керамических нанопорошков была выбрана медь с учетом ее высокой плотности (8200 кг/м^3) по отношению к алюминиевому расплаву.

Для изготовления модифицирующей нанопорошковой псевдолигатуры продукт СВС-Аз вместе с порошком меди размером менее 180 мкм в соотношении 9:1 загружали в стакан планетарной мельницы и смешивали в течение 2 мин при скорости вращения 1500 об/мин. Полученную смесь прессовали с усилием прессования 4,8 т в прутки диаметром 10 мм с содержанием 8—12 % нанодисперсной модифицирующей композиции $SiC—Si_3N_4$. Модифицированию подвергали промышленный алюминиевый сплав АК6М2 по ГОСТ 1583-2003.

Исследование топографии поверхности и элементного состава образцов модифицированного сплава проводили на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM—6390A» с приставкой микрорентгеноспектрального анализа «Jeol JED-2200». Фазовый состав анализировали на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Твердость по Бринеллю измеряли с помощью

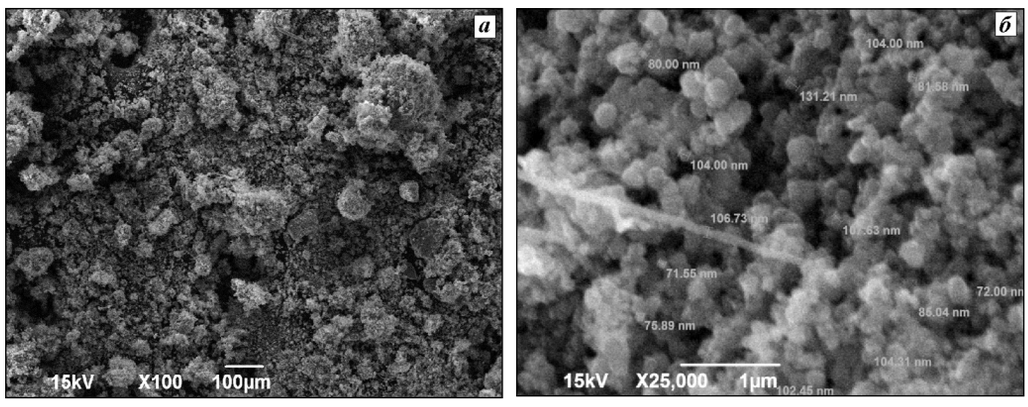


Рис. 1. Морфология частиц композиции $SiC—Si_3N_4$
Увеличение – 100$^\times$ (***а***) и 25000$^\times$ (***б***)

твердомера ТШ-2М при диаметре шарика 2,5 мм. Предел прочности и относительное удлинение определяли на разрывной машине Р-5.

Результаты и их обсуждение

Использование прутков нанопорошковой псевдолигатуры с медью позволило ввести в расплав при температуре 800—850 °С небольшое количество (~0,02 %) модифицирующих наночастиц SiC и Si_3N_4 с флюсом Na_3AlF_6. На рис. 2 приведена микроструктура сплава АК6М2 до и после модифицирования.

В таблице представлены размеры фазовых составляющих сплава АК6М2 до и после модифицирования. Из нее видно, что введение модификатора на основе синтезированного нанопорошка марки СВС-Аз приводит к уменьшению размера дендритов α-Al в 2,5 раза.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов сплавов показал наличие алюминия (основа сплава), алюминида меди $CuAl_2$ и оксида алюминия Al_2O_3. Ввиду малой доли вводимых карбида и нитрида кремния их присутствие посредством РФА не обнаружено. Для подтверждения наличия частиц SiC и Si_3N_4 с использованием приставки микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе был проведен элементный анализ образцов модифицированного сплава. Результаты элементного химического состава фазы, имеющейся на границе зерен, показали следы кремния и фтора. Поскольку фтор вносится в сплав только в виде криолита, можно сделать вывод, что частицы нитрида и карбида кремния находятся внутри исследованных фаз. В составе вводимых нанопорошков присутствуют частицы с кубической решеткой (β-SiC и β-Si_3N_4) и тригональной (α-Si_3N_4). Имея в виду правило структурного соответствия Данкова, следует ожидать, что частицы с кубической решеткой находятся внутри зерен, а с тригональной — по границам зерен. Косвенное подтверждение этому — отсутствие следов углерода на межзеренной границе.

Испытания прочностных характеристик показали, что модифицирование сплава АК6М2 псевдолигатурой на основе наночастиц SiC и Si_3N_4 и флюса Na_3AlF_6, полученных методом СВС-Аз, позволило увеличить твердость по Бринеллю на 20 %, относительное удлинение — в 3 раза, предел прочности — на 20 % относительно свойств немодифицированного сплава АК6М2.

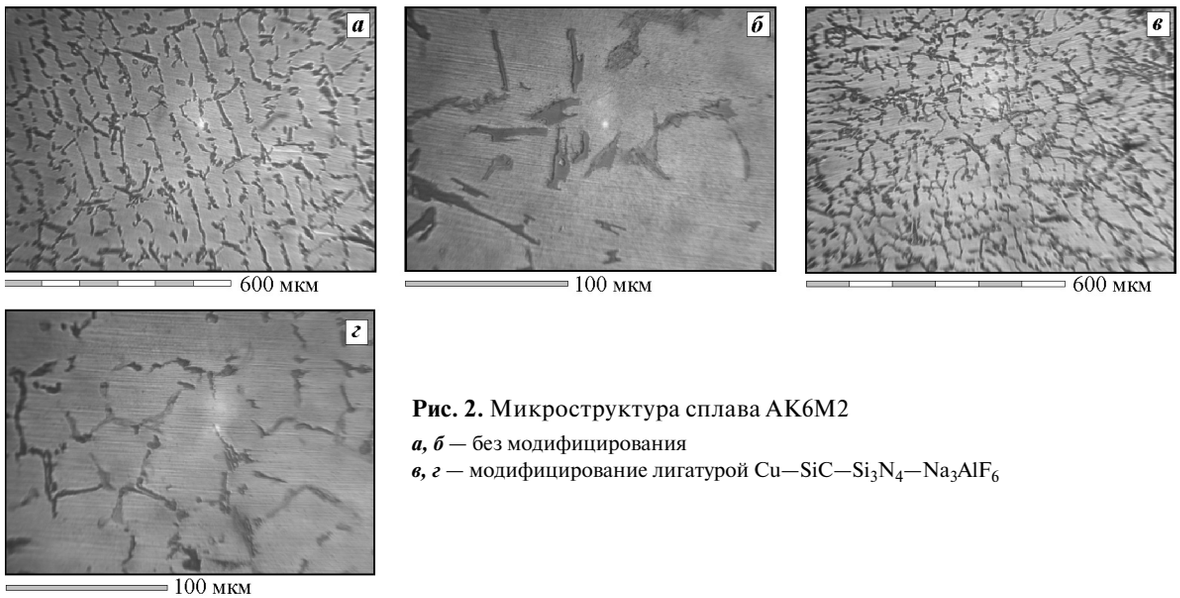


Рис. 2. Микроструктура сплава АК6М2
а, б — без модифицирования
в, г — модифицирование лигатурой Cu—SiC—Si_3N_4—Na_3AlF_6

Размеры фазовых составляющих сплава АК6М2

Вид обработки	Параметры α-Al		Параметры $Si_э$	
	Средний размер, мкм	Количество, шт./мм^2	Средний размер, мкм	Количество, шт./мм^2
Без модифицирования	54,1	367	13,6	1240
Модифицирование псевдолигатурой Cu–SiC–Si_3N_4–Na_3AlF_6	22,1	1805	3,9	9360

Заключение

Азидная технология СВС позволяет в режиме горения получать большое число микро- и нанопорошков нитридов, карбонитридов, карбидов и композиций на их основе, которые представляют интерес для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов. Из-за простоты технологии и оборудования нанопорошки марки СВС-Аз могут быть в 2—3 раза дешевле аналогичных нанопорошков плазмохимического синтеза.

Конечные продукты СВС-Аз наряду с целевыми керамическими микро- и нанопорошками содержат побочные продукты (хлориды и фториды натрия и калия, в том числе криолит), которые можно использовать в качестве флюсов при жидкофазном армировании. Попытки прямого ввода порошкообразного продукта СВС-Аз в насыпном виде путем замешивания в расплав алюминия при температуре 800—850 °С не приводят к успеху, а в составе прессованной псевдолигатуры с порошком меди — осуществимы при усвоении его расплавом. Применение такой нанопорошковой псевдолигатуры для модифицирования сплава АК6М2 обеспечивает измельчение зерна дендритов α-Al в 2,5 раза и увеличение их количества в 5 раз, а также повышение предела прочности на 20 %, относительного удлинения — в 3 раза, твердости — на 20 %.

Таким образом, нанопорошковая продукция азидной технологии СВС весьма перспективна для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов.

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

Литература

1. *Kelkar A., Roth R., Clark J.* // J. Mater. 2001. Vol. 5. P. 28.
2. *Напалков В.И., Махов С.В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: Изд-во МИСИС, 2002.
3. *Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahmah M.M.* // Int. J. Auto. Mech. Eng. 2011. Vol. 4. P. 471.
4. *Панфилов А.В.* // Литейщик России. 2008. № 7. С. 23.
5. *Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А.* // Там же. 2011. № 12. С. 35.
6. *Unlu B.S.* // Mater. Design. 2008. Vol. 29. P. 2002.
7. Duralcan Composites for Gravity Castings. San Diego: Duralcan USA, 1992.
8. *Surappa M.K.* // Sadhana. 2003. Vol. 28. Pt. 1-2. P. 319.
9. *Mazaheri Y., Meratian M., Emadi R., Najarian A.R.* // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 560. P. 278.
10. *Chen Z.Y., Chen Y.Y., Shu Q.* et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2000. Vol. 31. P. 1959.
11. *Halil Arik* // Mater. Design. 2008. Vol. 29. P. 1856.
12. *Xiua Z., Yangc W., Chenc G.* et al. // Ibid. 2012. Vol. 33. P. 350.
13. *Ramesh C.S., Keshavamurthy R., Channabasappa B.H., Ahmed A.* // Mat. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 502. P. 99.
14. *Ray A.K., Venkateswarlu K., Chauhury S.K.* et al. // Ibid. 2002. Vol. 338. P. 160.
15. *Borgonovo C., Apelian D., Makhlouf M.M.* // JOM. 2011. Vol. 63, № 2. P. 57.
16. *Huang X., Liu C., Lv X.* et al. // J. Mat. Process. Tech. 2011. Vol. 211. P. 1540.
17. *Vencl A., Bobic I., Arostegui S.* et al. // J. Alloys Comp. 2010. Vol. 506. P. 631.
18. *Kisasoz A., Guler K.A., Karaaslan A.* // Trans. Nonfer. Met. Soc. China. 2012. Vol. 22. P. 1563.
19. *Akhtar F., Guo S.* // Ibid. 2006. Vol. 16. P. 629.
20. *Nuashun Y., Kim J.D., Kang S.B.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 386. P. 318.
21. *Borgonovo C., Apelian D.* // Mater. Sci. Forum. 2011. Vol. 678. P. 1.
22. *Casati R., Vedani M.* // Metals. 2014. № 4. P. 65. DOI: 10.3390/met4010065.
23. *Ren Z., Chen S.* Mechanical properties of nanometric particulates reinforced aluminum composites. http://www.materials.unsw.edu.au/NanoWeb.
24. *Петрунин А.В., Панфилов А.В., Панфилов А.А.* // Литейн. пр-во. 2009. № 10. С. 17.
25. *Крушенко Г.Г.* // Металлургия машиностроения. 2011. № 1. С. 20.
26. *Косников Г.А., Баранов В.А., Петрович С.Ю., Калмыков А.В.* // Литейн. пр-во. 2012. № 2. С. 4.
27. Каталог нанопорошков оксидов, карбидов, нитридов [Электрон. ресурс]. http://plasmotherm.ru/catalog/.
28. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 5. С. 9.
29. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пос. / Под ред. В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007.
30. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В.* и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.
31. *Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В.* и др. // Наукоемкие технол. в машиностроении. 2013. № 8. С. 3.
32. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007.
33. *Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций. М.: Машиностроение, 2012.
34. *Титова Ю.В., Амосов А.П., Ермошкин А.А.* и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. № 3. С. 43.
35. *Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибиков В.Л.* Производство отливок из сплавов цветных металлов. 2-е изд. М.: МИСиС, 1996.