

Подписные индексы:

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

38610 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

5

2015

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Proceedings of Higher Schools
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 5. 2015



Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 5



Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 2007 г.

Публикует научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Журнал ориентирован на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие ученые России в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий.

Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

**Журнал включен в систему РИНЦ и перечень ВАК
и переводится американским издательством "Аллертон Пресс"**

Журнал выходит с 2008 г. 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Оформить подписку можно как непосредственно через редакцию, так и в любом почтовом отделении по каталогу ОАО "Роспечать" (индекс 80752) или Объединенному каталогу АПР, т. 1 (индекс 44337).

Адрес редакции:

119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, д. 4, МИСиС, редакция журнала "ПМ и ФП".
Тел./факс: (495) 638-45-35. E-mail: izv.vuz@misis.ru; <http://www.pm.misis.ru>

Приглашаем Вас к сотрудничеству по вопросам опубликования статей и размещения рекламы. С благодарностью примем Ваши пожелания и предложения



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

В редакционную коллегию входят известные ученые из разных вузов и академических институтов. Регулярное ознакомление с публикуемыми материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Обогащение руд цветных металлов • Металлургия цветных металлов • Металлургия редких и благородных металлов • Литейное производство • Обработка металлов давлением • Порошковая металлургия цветных металлов и сплавов | <ul style="list-style-type: none"> • Металловедение и термическая обработка • Структурная макрокинетика. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез • Инженерия поверхности, функциональные покрытия. Коррозия и защита металлов • Энерго- и ресурсосбережение • Автоматизация технологических процессов |
|--|--|

Журнал включен в перечень ВАК и переводится американским издательством "Аллертон Пресс"

На обложке журнала мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса.
По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

Адрес редакции:

119049, ГСП-1, г. Москва, В-49
Ленинский пр-т, д. 4, МИСИС, редакция журнала
"Известия вузов. Цветная металлургия"
Тел./факс: (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru
<http://www.nmt.misis.ru>; www.kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца, распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.
Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогу АО "Роспечать" (индекс 70382) или объединенному каталогу АПР, т. 1 (индекс 38610), а также непосредственно в редакции



Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

5 • 2015

Научно-технический журнал
Основан в 1958 г.
Выходит 6 раз в год

Proceedings of Higher Schools. Non-Ferrous Metallurgy

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

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

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

Редакция журнала

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

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

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misiss.ru

Интернет: <http://cvmet.elpub.ru/index.php/jour>
<http://www.nmt.misis.ru>

Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» – индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 38610

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,0

Сдано в набор 15.09.2015 г. Подписано в печать 15.10.2015 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ЗАО «Калвис», 2000 г.

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2015 г.

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
<http://www.misis.ru>

ЗАО «Калвис» (издатель)

Юридический адрес: 119034, Москва, ул. Пречистенка, 37, стр. 2

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 403)

Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ЗАО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

Игнаткина В.А. – докт. 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)

Деев В.Б. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

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)

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)

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)

Verhaege M. – Prof., Dr., Univ. of Gent (Belgium)

Yerokhin A.L. – Prof., Dr., Univ. of Sheffield (United Kingdom)

Zouboulis A.I. – Prof., Dr., Aristotle Univ. of Thessaloniki (Greece)

Izvestiya vuzov TSVETNAYA METALLURGIYA

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

5 • 2015

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
6 numbers per year

Proceedings of Higher Schools. Non-Ferrous Metallurgy

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

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

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

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

Editorial Staff

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

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

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: <http://cvmet.elpub.ru/index.php/jour>
<http://www.nmt.misis.ru>

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog (subscription index 38610)

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 10,0
Signed print 15.10.2015

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



© , NUST «MISIS», CJSC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2015

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

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

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

CJSC «Kalvis» (Publisher)

Legal address: str. 2, Prechistenka 37, Moscow, 119034 Russia

Actual address: off. 403, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

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

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

Editor-in-Chief

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Head of Chair of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Center, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Deputy Editor

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

Editorial Board

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

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

Chekmarev A.M. – Corresponding Member of the RAS, D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

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

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

Drobot D.V. – Prof., Dr. Sci., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

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

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

Goryachev B.E. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Grechnikov F.V. – Corresponding Member of the RAS, Prof., Dr. Sci., Samara State Aerospace University, Russia

Ilyin A.A. – Academician of the RAS, «MATI» – Russian State Technological University, Moscow, Russia

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

Lopatin V.Yu. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Louzuine D.V. – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

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

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

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

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

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

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

Oye H.A. – Prof., Dr., Norw. Univ. of Sci. and Technol., Trondheim, Norway

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

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

Sadoway D. – Prof., Dr., Massachusetts Inst. of Technol., Boston, USA

Salikhov Z.G. – Prof., Dr. Sci., V.A. Trapeznikov Institute of Control Sciences of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

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

Sizyakov V.M. – Prof., Dr. Sci., National Mineral Resources University (University of Mines), St. Petersburg, Russia

Strizhko L.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Verhaege M. – Prof., Dr., Univ. of Gent, Belgium

Vol'dman G.M. – Prof., Dr. Sci., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow

Yerokhin A.L. – Prof., Dr., Univ. of Sheffield, United Kingdom

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

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

Zouboulis A.I. – Prof., Dr., Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece

СОДЕРЖАНИЕ

Металлургия цветных металлов

- 4 **Зыкова А.П., Казанцева Л.А., Курзина И.А., Даммер В.Х., Чумаевский А.В.**
Влияние модифицирующей способности различных составов на микроструктуру и свойства сплава АК7ч
- 11 **Никитин К.В., Амосов Е.А., Никитин В.И., Глушников В.А., Черников Д.Г.**
Теоретическое и экспериментальное обоснование обработки расплавов на основе алюминия импульсными магнитными полями
- 20 **Алкацев В.М., Алкацев М.И., Дарчиев И.В., Линьков В.А.**
Некоторые особенности влияния сурьмы на показатели электролиза цинка

Металлургия редких и благородных металлов

- 25 **Черемисина О.В., Сергеев В.В., Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е.**
Термодинамическое исследование экстракции церия (III) трибутилфосфатом из растворов фосфорной кислоты

Обработка металлов давлением

- 34 **Колмогоров Г.Л., Снигирева М.В., Аверьянова Е.М.**
Оптимизация технологии волочения триметаллических сверхпроводниковых композитов
- 39 **Вичужанин Д.И., Шихов С.Е., Смирнов С.В., Чурбаев Р.В.**
Влияние напряженного состояния на предельную пластичность медной катанки М00К

Металловедение и термическая обработка

- 46 **Мыльников В.В., Шетулов Д.И., Чернышов Е.А.**
Скоростной эффект при изменении частоты циклического нагружения некоторых чистых металлов

Порошковая металлургия цветных металлов и сплавов

- 53 **Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Логинов П.А., Швындина Н.В., Скрылева Е.А., Ускова И.Е.**
О механизме самопроизвольного плакирования алмаза карбидом вольфрама в процессе спекания инструмента с наномодифицированной металлической связкой Cu–Fe–Co–Ni
- 64 **Волхонский А.О., Блинков И.В., Аникин В.Н., Белов Д.С., Сергеев В.С.**
Упрочнение твердосплавного лезвийного инструмента, используемого для резания труднообрабатываемых титановых сплавов и хромоникелевых сталей, многослойными наноструктурными покрытиями

Автоматизация технологических процессов

- 74 **Ларина Т.П., Вдовин К.Н., Ячиков И.М.**
Расчет гидравлических параметров медных кристаллизаторов со сложным соединением каналов

Хроника

- 80 Памяти профессора В.А. Трусова

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 **Zykova A.P., Kazantseva L.A., Kurzina I.A., Dammer V.Kh., Chumaevskii A.V.**
Influence of the modifying ability of various compositions on the microstructure and properties of the AK7ch alloy
- 11 **Nikitin K.V., Amosov E.A., Nikitin V.I., Glushnikov V.A., Chernikov D.G.**
Theoretical and experimental substantiation of treatment of aluminum-based melts by pulsed magnetic fields
- 20 **Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Darchiev I.V., Lin'kov V.A.**
Certain peculiarities of the influence of antimony on electrolysis parameters of zinc

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 25 **Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Chirkst, D.E., Litvinova T.E.**
Thermodynamic investigation of extraction of cerium(III) by tributyl phosphate from phosphoric acid solutions

Pressure Treatment of Metals

- 34 **Kolmogorov G.L., Snigireva M.V., Aver'yanova E.M.**
Optimization of drawing technology of trimetallic superconducting composites
- 39 **Vichuzhanin D.I., Shikhov S.E., Smirnov S.V., Churbaev R.V.**
Influence of the stressed state on the limiting plasticity of M00K copper rolled wire

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 46 **Myl'nikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A.**
Speed effect upon varying the cyclic loading frequency for certain pure metals

Powder Metallurgy of Nonferrous Metals and Alloys

- 53 **Sidorenko D.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Svyndina N.V., Skryleva E.A., Uskova I.E.**
A mechanism of spontaneous diamond cladding with tungsten carbide in the course of tool sintering with the Cu–Fe–Co–Ni nanomodified metallic binder
- 64 **Volkhonskii A.O., Blinkov I.V., Anikin V.N., Belov D.S., Sergeev V.S.**
Hardening the hard-alloy edge tool used for cutting of tough-to-machine titanium alloys and chromium–nickel steels with multilayered nanostructured coatings

Automation of Production Processes

- 74 **Larina T.P., Vdovin K.N., Yachikov I.M.**
Calculation of hydraulic parameters of copper crystallizers with a complex connection of channels

Chronicle

- 80 In commemoration of professor V.A. Trusov

УДК 621.746

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-4-10

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА АК7ч

© 2015 г. **А.П. Зыкова, Л.А. Казанцева, И.А. Курзина,
В.Х. Даммер, А.В. Чумаевский**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Научно-производственный центр «Полюс», г. Томск

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Статья поступила в редакцию 20.02.14 г., доработана 12.05.14 г., подписана в печать 23.06.14 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований Al–Si-сплава АК7ч до и после модифицирования следующими составами: 1) промышленным модификатором K_2ZrF_6 ; 2) модифицирующей смесью на основе оксидов тугоплавких металлов и криолита; 3) зарубежным флюсом «Arsal 2120». Установлено, что модифицирование сплава АК7ч приводит к равномерному распределению эвтектики (α -Al + β -Si), структурных составляющих, уменьшению кристаллов кремния в среднем в 1,5–2,0 раза, измельчению и изменению формы Fe-содержащих фаз. Показано, что для всех модифицированных образцов характерно увеличение относительного удлинения в 2 и более раз, при этом временное сопротивление разрыву, твердость и плотность отливок для всех образцов различны и носят неоднозначный характер.

Ключевые слова: сплав АК7ч, модифицирование, железосодержащие фазы, механические свойства.

Для цитирования: Зыкова А.П., Казанцева Л.А., Курзина И.А., Даммер В.Х., Чумаевский А.В. Влияние модифицирующей способности различных составов на микроструктуру и свойства сплава АК7ч // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-4-10.

Zykova A.P., Kazantseva L.A., Kurzina I.A., Dammer V.Kh., Chumaevskii A.V.

Influence of the modifying ability of various compositions on the microstructure and properties of the AK7ch alloy

The results of experimental studies of the AK7ch Al–Si alloy before and after modifying with compositions—(i) the K_2ZrF_6 industrial modifier, (ii) modifying mixture based on oxides of refractory metals and cryolite, and (iii) the «Arsal 2120» foreign flux — are presented. It is established that modification of the AK7ch alloy leads to the uniform distribution of eutectics (α -Al + β -Si), structural components, decrease in silicon crystals by a factor of 1,5–2,0 on average, refining, and variation in shape of Fe-containing phases. It is shown that an increase in relative elongation by a factor of 2 and more is characteristics for all modified samples, and the tensile strength, hardness, and density of casts for all the samples are different and has an ambiguous character.

Keywords: AK7ch alloy, modification, iron-containing phases, mechanical properties.

Citation: Zykova A.P., Kazantseva L.A., Kurzina I.A., Dammer V.Kh., Chumaevskii A.V. Vliyanie modifitsiruyushchei sposobnosti razlichnykh sostavov na mikrostrukturu i svoystva splava AK7ch. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-4-10.

Зыкова А.П. — мл. науч. сотр. хим. фак-та Нац. исслед. Томского гос. ун-та (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36), аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологий Национального исслед. Томского политех. ун-та (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30). Тел.: (3822) 20-04-19. E-mail: zykovaap@mail.ru.

Казанцева Л.А. — студентка хим. фак-та Нац. исслед. Томского гос. ун-та. E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru.

Курзина И.А. — докт. физ.-мат. наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий Нац. исслед. Томского политех. ун-та, зав. лабораторией каталитических исследований Нац. исслед. Томского гос. ун-та. E-mail: kurzina99@mail.ru.

Даммер В.Х. — канд. техн. наук, гл. металлург Научно-производственного центра «Полюс» (634041, г. Томск, пл. Кирова, 2). Тел.: (3822) 55-46-94.

Чумаевский А.В. — ассистент кафедры общего материаловедения и технологии композиционных материалов Томского государственного архитектурно-строительного университета (634003, г. Томск, пл. Соляная, 2). E-mail: tch7av@gmail.com.

Введение

Использование в промышленности (строительстве, транспорте, авиастроении и т.д.) алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов становится все более разнообразным. Среди литейных сплавов на основе алюминия особый интерес представляют сплавы системы Al—Si (силумины), которые характеризуются хорошими литейными, а также технологическими и механическими свойствами. Известно [1, 2], что наличие в сплаве таких примесей, как Fe и Si, образующих нерастворимые в α -твердом растворе фазы, приводит к снижению его пластичности, вязкости разрушения и т.д. При формировании эвтектики кремний, как правило, выделяется в виде грубых кристаллов игольчатой и пластинчатой формы, что способствует ухудшению эксплуатационных характеристик изделий. Содержание Fe в сплаве системы Al—Si также является причиной резкого снижения механических и эксплуатационных свойств отливок, так как Fe-содержащие фазы имеют грубокристаллическое строение и отрицательно сказываются в первую очередь на относительном удлинении сплава [3]. Вредное влияние Fe-содержащих фаз может быть уменьшено снижением их доли до 0,1—0,3 об.%, а также путем повышения дисперсности кремниевой эвтектики и Fe-содержащих фаз за счет модифицирования сплава [2, 4]. Металлургические методы модифицирования являются важнейшим технологическим этапом в процессе производства Al—Si-сплавов и используются для улучшения структуры, создания сплавов с набором заданных свойств, получаемых за счет измельчения структурных составляющих литого сплава, α -Al твердого раствора, первичных кристаллов кремния и эвтектики.

В настоящее время металлургическому модифицированию Al—Si-сплавов, в частности АК7ч, посвящено много работ [3, 5—8]. Представлены экспериментальные данные по модифицированию силуминов составами различных солей, стронцием, серой, фосфором, никелем и т.д. В производственных условиях машиностроительных предприятий в основном применяют флюсы на основе солей натрия, калия и фторцирконат калия (K_2ZrF_6), которые обеспечивают одновременное рафинирование и модифицирование расплава, вызывая сильное измельчение зерна [5]. Зачастую литейные цеха используют зарубежные флюсы и модифицирующие составы, стоимость которых значительно превышает

российские аналоги. Актуальным направлением в области модифицирования является также применение ультрадисперсных частиц различных химических составов [9, 10]. При таком модифицировании частицы порошка, благодаря малому размеру, хорошо усваиваются расплавом, равномерно распределяются по объему и в дальнейшем становятся центрами кристаллизации [7]. В работах [11, 12] показано, что использование тугоплавких частиц в качестве модификаторов приводит к значительному измельчению структурных составляющих, повышению механических свойств и уменьшению количества литейного брака. Однако вопросы, связанные с влиянием ультрадисперсных модификаторов на изменение структуры, фазового состава и механических свойств силуминов, остаются малоизученными и открытыми. Поэтому целью работы являлось изучение влияния модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных оксидов тугоплавких металлов и криолита на структурно-фазовое состояние и механические характеристики сплава АК7ч в сравнении с промышленным и зарубежным модификаторами.

Материалы и методы исследований

Объектом исследования был сплав марки АК7ч (химический состав — по ГОСТ 1583-93). В качестве исходных шихтовых материалов использовали алюминий марки А7 (ГОСТ 11069-2001), сплав АК12пч (ГОСТ 1583-93) и магний МГ95 (ГОСТ 1583-93). Плавку проводили в печах САТ-0,25 в стальных тиглях по принятой на предприятии технологии [13]. Образцы для механических испытаний отливали в кокиль по ГОСТ 1583-93. Термообработку осуществляли по режиму Т2 согласно ГОСТ 1583-93.

При модифицировании сплава АК7ч применяли модифицирующие смеси (МС) различного химического состава (табл. 1):

- промышленный модификатор K_2ZrF_6 (обр. А-2);
- МС на основе ультрадисперсных порошков (УДП) оксидов тугоплавких металлов и криолита, полученных плазмохимическим методом, с размером частиц $d_{cp} = 0,7$ мкм) (обр. А-3);
- зарубежный флюс «Arsal 2120» (обр. А-4).

Контрольным образцом служил немодифицированный образец (А-1) сплава АК7ч.

Для изучения структурно-фазового состава Al—Si-образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА) и растровую электронную микроскопию (РЭМ). Исследования методом РФА проводили на

Таблица 1
Состав и количество используемых модифицирующих смесей

Образец	Количество МС в расплаве, мас. %	Тип и химический состав МС (мас. %)
<i>A-1</i>	0	—
<i>A-2</i>	0,2	Промышленный модификатор K_2ZrF_6
<i>A-3</i>	0,4	МС на основе УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита (46,5 F; 14,3 O; 11,6 Na; 9,6 Al; 6,7 Zr; 5,8 Ti; 3,3 K; 2,2 Ca)
<i>A-4</i>	0,2	Зарубежный флюс «Arsal 2120» (20,9 O; 20,2 Cl; 19,8 F; 18,8 Na; 14,4 K; 2,9 S; 2,3 Si; 0,4 Mg; 0,1 Al; 0,1 Ca; 0,03 Cr; 0,04 Br; 0,02 Fe; 0,01 P)
<i>A-5</i>	1,0	Смесь 0,5 % МС на основе УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5 % флюса «Arsal»

рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD6000» (Нано-Центр ТПУ, г. Томск) при напряжении 40 кВ и анодном токе 30 мА с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). В РЭМ-исследованиях применяли электронный микроскоп «Vega II LMU», совмещенный с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) «INCA Energy 350» (ЦКП ТГУ, г. Томск). Механические испытания на растяжение осуществляли на разрывной машине УММ-5 (НПЦ «Полюс», г. Томск). Плотность измеряли на пикнометре «Ultracycrometer 1000» (Нано-Центр ТПУ, г. Томск).

Результаты и их обсуждение

Исследования структурно-фазового состояния

Качество отливок оценивали по дендритной структуре, размеру кремниевых пластин, локализации примесей и механическим свойствам. Микроструктура всех исследуемых отливок состояла из дендритов α -Al и расположенной в междендритных пространствах эвтектики (α -Al + β -Si) (рис. 1). По данным РФА, образцы представляли собой твердый раствор α -Al, в котором содержатся фазы β -Si, α -(AlFeSi) и β -(Al₅FeSi) (рис. 2). Результаты РФА подтверждаются исследованиями РЭМ, по данным которой фазы α -(AlFeSi) и β -(Al₅FeSi) хорошо просматриваются в режиме обратно рассеянных электронов (фазового контраста, см. рис. 1, *e–к*). Кроме того, при съемке на РЭМ был проведен РЭДМА в локальных точках различных фаз и рассчитан теоретический химический состав, который соответствует данным РФА.

В структуре отливки исходного образца *A-1* пре-

жде всего обращают на себя внимание ярко выраженные скопления эвтектики (α -Al + β -Si) и разноточность дендритов α -Al, которая лежит в пределах $\sim 13\div 93$ мкм (см. рис. 1, *a, e*). Средний размер дендритов α -Al составляет ~ 31 мкм, кристаллов Si — 12,5 мкм (рис. 3). Фаза α -(AlFeSi) кристаллизуется в виде тонких прожилок скелетообразной формы с размером отдельных элементов ~ 15 мкм, а фаза β -(Al₅FeSi) имеет форму грубодисперсных пластин длиной ~ 70 мкм (см. рис. 1, *e*). При проведении локального РЭДМА было также установлено, что в твердом растворе α -Al в небольших количествах присутствуют Si, Cu и Zn, а в фазах α -(AlFeSi) и β -(Al₅FeSi) — примеси Ni, Zn, Cu, Mg и Mn.

Введение в сплав АК7ч модифицирующих составов (см. табл. 1) оказывает существенное влияние на формирование структуры исследуемых образцов. При использовании промышленного модификатора K_2ZrF_6 (0,2 мас. %) наблюдаются отсутствие скоплений эвтектики (α -Al + β -Si) и сокращение диапазона размеров кристаллов Si в 2 раза ($\sim 11\div 40$ мкм). По сравнению с исходным образцом *A-1* средний размер кристаллов Si в обр. *A-2* уменьшился более чем в 3 раза и составил $\sim 3,6$ мкм (см. рис. 3). Изменился и характер распределения и формирования фаз α -(AlFeSi) и β -(Al₅FeSi). На рентгенограмме эти фазы не обнаруживаются. По данным РЭМ, в режиме фазового контраста видно, что Fe-содержащие фазы присутствуют, что также подтверждается спектрами РЭДМА. Однако установить тип фазы не представляется возможным, и требуются дополнительные исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Размер Fe-содержащих фаз уменьшился и составил ~ 23 мкм. При проведении РЭДМА также установлено, что в Fe-содержащих фазах присутствуют примеси Ni, F, Mg, Mn и C.

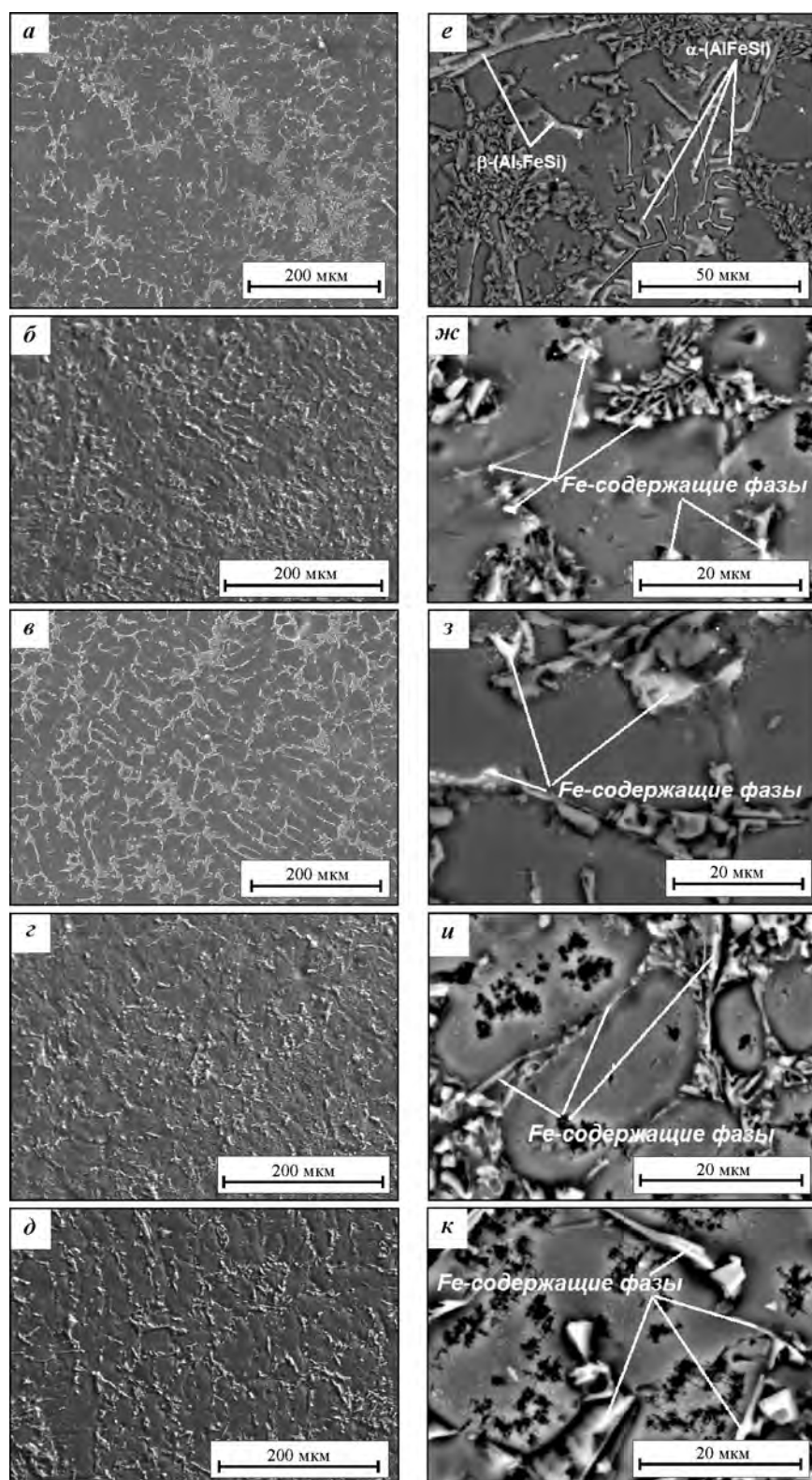


Рис. 1. Микроструктура сплава АК7ч

a, e — исходный образец; *б, ж* — 0,2 % K_2ZrF_6 ; *в, з* — 0,4 % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита; *г, и* — 0,2 % флюса «Arsal 2120»; *д, к* — 0,5 % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5 % флюса «Arsal 2120»

a–д — режим вторичных электронов; *e–к* — режим отраженных электронов

Микроструктура образца *A-3* (см. рис. 1, *в, з*) после введения 0,4 мас.% МС на основе УДП оксидов металлов и криолита также состоит из слаборазветвленных дендритов α -Al и расположенной в междендритных пространствах эвтектики (α -Al + β -Si) и на первый взгляд не отличается от исходного образца *A-1*. Анализ структурных составляющих обр. *A-3* показал, что размеры дендритов α -Al не изменились и составляют ~31 мкм (см. рис. 3). Средний размер кристаллов Si уменьшился до ~8,9 мкм, что существенно ниже по сравнению с исходным образцом *A-1* (см. рис. 3). По данным РЭМ и РЭДМА, при просмотре образцов в режиме фазового контраста видно, что Fe-содержащие фазы присутствуют, но их размер и форма значительно изменились (см. рис. 1, *з*) — так, величина $d_{ср}$ снизилась до ~15 мкм. На рентгенограмме эти фазы также не обнаруживаются, т.е. их содержание очень мало, поэтому однозначно интерпретировать их не представляется возможным. По результатам РЭДМА, в Fe-содержащих фазах присутствуют такие примеси, как Mn, Ni, Cu, Mg, а в некоторых случаях и C, что указывает на возможность образования карбидов. В твердом растворе α -Al, так же как и в исходном образце, присутствуют Si, Cu и Zn, причем содержания элементов в обр. *A-1* и *A-2* практически совпадают, — это свидетельствует о том, что введение МС не сказалось на твердом растворе α -Al, но повлияло на размер кристаллов Si, форму и размер Fe-содержащих фаз.

При модифицировании сплава АК7ч зарубежным флюсом «Arsal 2120» («Schafer», Германия) в количестве 0,2 мас.% также на-

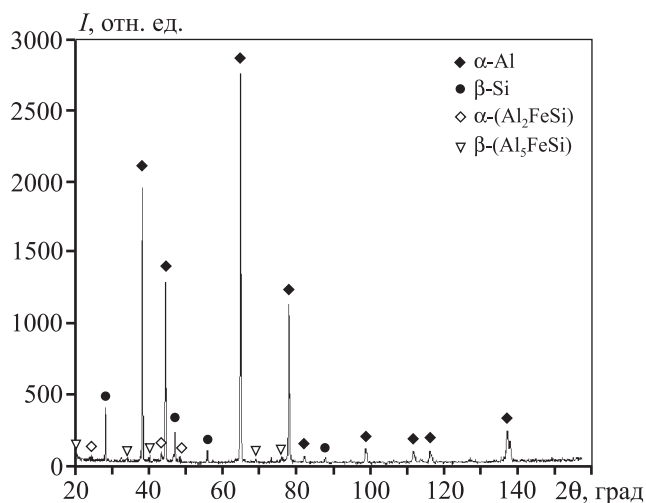


Рис. 2. Рентгенограмма исходного сплава АК7ч

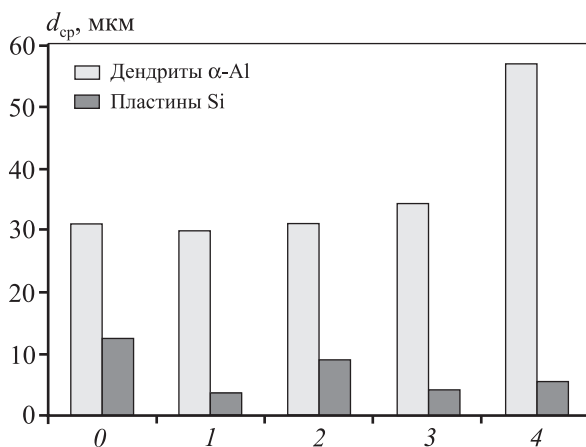


Рис. 3. Гистограмма распределения средних размеров дендритов α-Al и кристаллов Si при использовании различных модифицирующих составов
 0 – исходный образец; 1 – 0,2 % K_2ZrF_6 ; 2 – 0,4 % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита; 3 – 0,2 % флюса «Arsal 2120»; 4 – смесь 0,5 % УДП + 0,5 % «Arsal 2120»

блюдаются значительное измельчение кристаллов Si, изменение формы и размера Fe-содержащих фаз (см. рис. 1, г, и). Распределение размеров Si лежит в пределах $\sim 1\div 20$ мкм, что существенно ниже по сравнению с другими образцами, при этом $d_{ср} \sim 4$ мкм (см. рис. 3). Размер дендритов α-Al составляет ~ 35 мкм, что сравнимо с другими образцами (см. рис. 3). Fe-содержащие фазы α-(AlFeSi) и β-(Al₅FeSi), так же как и в других модифицированных образцах, формируются в виде пластин различной длины, средний размер составляет ~ 26 мкм. По данным РЭМ, как и в предыдущих случаях, установить тип Fe-содержащих фаз не представлялось возможным. Анализ спектров РЭДМА показывает, что в Fe-со-

держащих фазах присутствуют Mn, Mg и, в некоторых случаях, C.

На основе экспериментальных данных, полученных для образцов А-3 и А-4, было принято решение приготовить смесь из модификаторов в соотношении 50 : 50 и модифицировать ею сплав АК7ч. Микроструктура отливок после введения МС, состоящей из 0,5 % УДП на основе тугоплавких частиц оксидов металлов и криолита и 0,5 % зарубежного флюса «Arsal 2120», характеризуется увеличением размеров дендритов α-Al и снижением размеров кристаллов Si и Fe-содержащих фаз. У дендритов α-Al $d_{ср} \sim 57$ мкм, что в 1,5 раза больше по сравнению со всеми образцами, при этом у кристаллов Si $d_{ср} \sim 5,5$ мкм, т.е. стал меньше. Так же как и в других модифицированных образцах, методами РФА и РЭДМА установить тип Fe-содержащих фаз не представлялось возможным. В обр. А-5 они формируются в виде грубодисперсных пластин со средним размером ~ 36 мкм. По данным спектров РЭДМА, в Fe-содержащих фазах присутствуют примеси Mn, Mg, F, Ni и C.

Экспериментальные данные показывают, что после модифицирования во всех образцах изменилась форма Fe-содержащих фаз и уменьшились их содержание и размер. Это объясняется тем, что данные фазы имеют ковалентный тип межатомных связей, а введение в расплав МС, содержащих различные элементы, обуславливает растворение атомов элементов в растущем кристалле Fe-содержащей фазы и тем самым ослабление ковалентной связи. За счет этого уменьшается ориентирующий рост кристалла при соприкосновении с жидкой фазой. В работе [14] показано, что если обеспечить мелкодисперсное формирование Fe-содержащих фаз, то они могут выступать в качестве упрочняющей фазы.

Исследования механических свойств

Известно, что силумины с грубоигольчатой эвтектикой вследствие большой хрупкости кремния и наличия Fe-содержащих фаз характеризуются невысокими механическими свойствами [4]. В табл. 2 приведены результаты исследований механических свойств отливок, полученных при модифицировании сплава АК7ч различными МС, а также данные согласно ГОСТ 1583-93. Видно, что для всех модифицированных образцов характерно увеличение относительного удлинения, при этом временное сопротивление разрыву для них различно и находится в пределах от 14,4 до 22,0 кгс/мм². Оптимальные механические свойства наблюдаются для образца А-2,

Таблица 2

Механические испытания образцов на растяжение

Образец	МС		Временное сопротивление разрыву (σ_B), кгс/мм ²	Относительное удлинение δ , %	Твердость, НВ	Плотность ρ , г/м ³
	Вид	Доля, мас. %				
A-1	—	0	20,6	1,3	73	2,7
A-2	K ₂ ZrF ₆	0,2	22,0	3,7	69	2,8
A-3	УДП оксидов металлов и криолита	0,4	20,0	2,0	73	2,8
A-4	«Arsal 2120»	0,2	18,5	2,5	48	2,6
A-5	УДП + «Arsal 2120»	1,0	14,4	8,4	39	3,3
Механические свойства АК7ч по ГОСТ 1583-93 [15]			14,0	2,0	45	2,7

модифицированного 0,2 % K₂ZrF₆: $\sigma_B = 22$ кгс/мм², $\delta = 3,7$ %, твердость — 69 НВ (см. табл. 2). Интересные результаты получены для образца A-5: самые низкие значения твердости — 39 НВ и $\sigma_B = 14,4$ кгс/мм², но самые высокие показатели $\delta = 8,4$ % и $\rho = 3,3$ г/м³ (см. табл. 2). Высокий уровень относительного удлинения и плотности обр. A-5, по-видимому, связан с формированием структуры отливки после модифицирования смесью модификаторов, которая характеризуется увеличением размеров дендритов α -Al и уменьшением размеров кристаллов Si и Fe-содержащих фаз, что приводит к повышению пластичности и упрочнению зерен α -Al и других фаз.

Заключение

Таким образом, исследованы 5 образцов сплава АК7ч различного состава: исходный; после введения 0,2 % K₂ZrF₆; модифицированный смесью в количестве 0,4 % на основе ультрадисперсных порошков тугоплавких оксидов металлов и криолита; с добавкой 0,2 % зарубежного флюса «Arsal 2120»; после введения 1 % смеси модификаторов (0,5 % МС на основе ультрадисперсных тугоплавких оксидов металлов и криолита и 0,5 % «Arsal 2120»).

Установлено, что после модифицирования у всех образцов наблюдаются отсутствие скоплений эвтектики (α -Al + β -Si) и равномерное распределение размеров дендритов α -Al. Также отмечается уменьшение размеров кристаллов Si, содержания и размеров Fe-содержащих фаз.

Показано, что введение различных МС влияет на механические свойства отливок. Для всех образцов наблюдается увеличение показателей относительного удлинения, что, в свою очередь, связано со снижением размеров кристаллов кремния. Оп-

тимальные механические свойства имеет образец, модифицированный 0,2 % K₂ZrF₆. Самым высоким показателем относительного удлинения (8,4 %) обладает образец A-5, модифицированный смесью модификаторов (0,5 % УДП + 0,5 % «Arsal 2120»), для него также характерно повышение плотности (до 3,3 г/м³), увеличение размеров дендритов α -Al ($d_{cp} \sim 57$ мкм) и уменьшение кристаллов кремния ($d_{cp} \sim 5,5$ мкм).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-02-98034 p_сибирь_a).

Литература

1. Строганов Г.В., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Metallurgy, 1977.
2. Yuansheng R., Hong Y., Zhi H. Modification of eutectic silicon and β -Al₅FeSi phases in as-cast ADC12 alloys by using samarium addition // J. Rare Earths. 2013. Vol. 31. No. 9. P. 916.
3. Доценко Ю.В., Селиверстов В.Ю. Влияние комплексной технологии на свойства отливок из сплава АК7ч с повышенным содержанием железа // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение. 2011. Т. 54. No. 6/5. С. 45.
4. Мальцев В.М. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 2012.
5. Деев В.Б., Пономарева К.В., Прохоренко А.В., Алхимов В.Н., Махина О.В. Эффективные способы модифицирования структуры литейных сплавов // Сб. науч. тр. РАЕН. 2013. Т. 31. С. 44.
6. Семенихин Б.А., Петридис А.В., Куприянова И.Ю. Возможность использования комплексного модификатора длительного действия на основе нанопорошков для повышения качества отливок из алюминиевых сплавов // Сб. науч. тр. КГТУ. 2011. С. 35.

7. Чернега Д.Ф., Могилащенко В.Г. Влияние дисперсных тугоплавких частиц в расплаве на кристаллизацию алюминия и силумина // Литейн. пр-во. 2002. No. 12. С. 6.
8. Chen C., Liu Z., Ren B., Wang M., Weng Y., Liu Z. Influences of complex modification of P and RE on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al–20Si alloy // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2007. Iss. 17. P. 301.
9. Li Q., Xia T., Lan Y., Zhao W., Fan L., Li P. Effect of in situ γ -Al₂O₃ particles on the microstructure of hypereutectic Al–20% alloy // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 577. P. 232.
10. Molina C.M., Valdes A.F., Valdez R.M., Torres J.T., Rosales N.R., Estrada R.G. Modification of Al–Si alloys by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection // Mater. Lett. 2009. Vol. 63. P. 815.
11. Сабуров В.П. Суспензионное модифицирование стали и сплавов ультрадисперсными порошками // Литейн. пр-во. 1991. No. 4. С. 14.
12. Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Лычагин Д.В., Курзина И.А., Абзаев Ю.А. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов металлов на деформационное поведение и разрушение чугуна марки ИЧХ28Н2 // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. No. 12/2. С. 110.
13. Технологическая инструкция. Приготовление и разливка сплава АК7ч. Томск: ОАО «НПЦ «Полюс», 2013.
14. Немеценок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Минск: Технопринт, 1999.
15. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2003.
5. Deev V.B., Ponomareva K.V., Prohorenko A.V., Alhimov V.N., Mahina O.V. Effectivnye sposoby modifitsirovaniya struktury liteinykh splavov [Effective ways of modifying the structure of casting alloys]. *Proceedings of RANS*. 2013. Vol. 31. P. 44–48.
6. Semehin B.A., Petridis A.V., Kypriyanova I.Yu. Vozmozhnost ispolzovaniya kompleksnogo modifikatora dlitel'nogo deistviya na osnove nanoporoshkov dlya povysheniya kachestva otlivok iz alyuminiyevykh splavov [The ability to use a long-acting complex modifier based nanopowders to improve the quality of castings from aluminum alloys]. *Proceedings of KSTU*. 2011. P. 35–39.
7. Chernega D.F., Mogilatenko V.G. Vliyanie dispersnykh tygo-plavkikh chastits v rasplave na kristallizatsiyu alyuminiya i silumina [Influence of the dispersed and highrefractory particles on the crystallization of the aluminum and silumin]. *Liteinoe proizvodstvo*. 2002. No. 12. P. 6–8.
8. Chen C., Liu Z., Ren B., Wang M., Weng Y., Liu Z. Influences of complex modification of P and RE on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al–20Si alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2007. Iss. 17. P. 301–306.
9. Li Q., Xia T., Lan Y., Zhao W., Fan L., Li P. Effect of in situ γ -Al₂O₃ particles on the microstructure of hypereutectic Al–20% alloy. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 577. P. 232–236.
10. Molina C.M., Valdes A.F., Valdez R.M., Torres J.T., Rosales N.R., Estrada R.G. Modification of Al–Si alloys by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection. *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63. P. 815–818.
11. Saburov V.P. Syspenzionnoe modifitsirovanie stali i splavov ultradispersnymi poroshkami [Suspension modifying steel and alloys by ultrafine powders]. *Liteinoe proizvodstvo*. 1991. No. 4. P. 14–16.
12. Zyкова А.П., Chumaevskii А.В., Lychagin D.V., Kurzina I.A., Abzaev Yu.A. Vliyanie modifitsirovaniya ultradispersnymi poroshkami oksidov metallov na deformatsionnoe povedenie i razrushenie chuguna marki IChKh28N2 [Effect of modifying the ultrafine metal oxide powders on deformation and fracture behavior of cast iron brand IChKh28N2]. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2013. Vol. 56. No. 12/2. P. 110–115.
13. Technological instruction. Preparation and casting alloy AK7ch. Tomsk: Nauchno-proizvodstvennui tsentr «Polus», 2013.
14. Nemenenok B.M. Teoriya i praktika kompleksnogo modifitsirovaniya siluminov [Theory and practice of complex modification of the silumins]. Minsk: Tekhnoprint, 1999.
15. GOST 1583-93. Splavy alyuminiyevye liteinye. Tekhnicheskie usloviya [Aluminum foundries. Technical conditions]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 2003.

References

1. Stroganov G.V., Rotenberg V.A., Gershman G.B. Splavy alyuminiya s kremniem [Aluminium-silicon alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
2. Yuansheng R., Hong Y., Zhi H. Modification of eutectic silicon and β -Al₅FeSi phases in as-cast ADC12 alloys by using samarium addition. *J. Rare Earths*. 2013. Vol. 31. No. 9. P. 916–922.
3. Dotsenko Yu.V., Seliverstov V.Yu. Vliyanie kompleksnoi tekhnologii na svoistva otlivok iz splava AK7ch s povyshennym soderganiem zheleza [Influence of complex technology on the properties of the alloy castings AK7ch with high iron content]. *Vostochno-Evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii. Prikladnaya fizika i materialovedenie*. 2011. Vol. 54. No. 6/5. P. 45–48.
4. Maltsev V.M. Metallografiya promyshlennykh tsvetnykh metallov i splavov [Metallography of industrial non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Nayka, 2012.

УДК 621.74

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-11-19

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ИМПУЛЬСНЫМИ МАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ

© 2015 г. **К.В. Никитин, Е.А. Амосов, В.И. Никитин,
В.А. Глушников, 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 04.12.14 г., доработана 17.01.15 г., подписана в печать 04.06.15 г.

Рассмотрены факторы, обуславливающие твердофазное диспергирование частиц легирующих элементов, в зависимости от их природы, в алюминиевом расплаве. Показано, что дробление частиц может происходить под воздействием всесторонних растягивающих напряжений, возникающих в результате прогрева частиц. Размеры вновь образующихся в результате дробления частиц определяются протяженностью микротрещин в исходных частицах. На примере лигатуры Al–20мас.%Si теоретически обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность использования дополнительных внешних воздействий (например, магнитно-импульсной обработки лигатурного расплава) с целью интенсификации процессов усвоения кремния в жидком алюминии и обеспечения микрокристаллического строения лигатуры.

Ключевые слова: алюминиевый расплав, лигатуры, всесторонние растягивающие напряжения, магнитно-импульсная обработка лигатурных расплавов, микроструктура.

Для цитирования: Никитин К.В., Амосов Е.А., Никитин В.И., Глушников В.А., Черников Д.Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование обработки расплавов на основе алюминия импульсными магнитными полями // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 11–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-11-19.

Nikitin K.V., Amosov E.A., Nikitin V.I., Glushnikov V.A., Chernikov D.G.

Theoretical and experimental substantiation of treatment of aluminum-based melts by pulsed magnetic fields

Factors causing the solid-phase dispersion of the particles of alloying elements in the aluminum melt depending on their nature are considered. It is shown that the particles can be fragmented under the effect of uniform tensile stresses appearing due to heating the particles. The reasonability of using additional external effects (for example, magnetic-pulsed treatment of the foundry-alloy melt) in order to intensify the assimilation of silicon in liquid aluminum and provision of microcrystalline structure of the foundry alloy is substantiated theoretically and confirmed experimentally by the example of the Al–20wt%Si foundry alloy.

Keywords: aluminum melt, foundry alloys, uniform tensile stresses, magnetic-pulsed treatment of foundry-alloy melts, microstructure.

Citation: Nikitin K.V., Amosov E.A., Nikitin V.I., Glushnikov V.A., Chernikov D.G. Teoreticheskoe i eksperimental'noe obosnovanie obrabotki rasplavov na osnove alyuminiya impul'snymi magnitnymi polyami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 11–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-11-19.

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.

Амосов Е.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ. Тел./факс: (846) 242-28-89. E-mail: amosov-ea@rambler.ru.

Глушников В.А. — канд. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением, науч. рук-ль лаборатории «Прогрессивные технологические процессы пластического деформирования» (НИЛ-41) СГАУ (443086, г. Самара, Московское ш., 34). Тел./факс: (846) 335-18-45. E-mail: imp@ssau.ru.

Черников Д.Г. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НИЛ-41, ассистент кафедры обработки металлов давлением СГАУ. Тел.: (846) 334-09-04. E-mail: omd@ssau.ru.

Введение

Основным потребителем фасонного литья из алюминиевых сплавов является машиностроение. По данным [1], доля потребления алюминия в данной отрасли в настоящее время составляет 30—40 % от общего потребления алюминиевых изделий всеми отраслями промышленности. При этом основным потребителем литых изделий из алюминиевых сплавов является автомобилестроение. Например, в современных автомобилях зарубежного производства суммарная масса деталей из алюминиевых сплавов составляет 110—145 кг [2]. Приоритет в этом отношении имеют автомобильные концерны Северной Америки, Западной Европы и Японии. Это обусловлено не только использованием современных высокоточных способов литья (по газифицируемым моделям, разновидности литья под давлением и т.д.), но и применением качественных чушковых сплавов, а также различных воздействий на стадии приготовления рабочих расплавов.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по поиску эффективных физических воздействий на жидкие алюминиевые сплавы.

Положительное влияние *перегрева расплавов* на структуру и свойства алюминиевых сплавов впервые было отмечено еще в работах А.Г. Спасского с соотр. [3]. Известно несколько разновидностей температурных обработок расплавов: температурно-временная (ТВО), температурно-скоростная (ТСО), термоциклическая (ТЦО). Большинство работ по влиянию перегрева, выполненных в разное время, принадлежит коллективам исследователей под руководством Д.П. Ловцова, Г.Г. Крушенко, И.А. Новохатского, Б.А. Баума, В.М. Замятина, П.С. Попеля и др. В настоящее время изучением ТВО расплавов активно занимаются коллективы под руководством Хосена Ри [4] и В.Б. Деева [5]. В основе высокотемпературных обработок расплавов лежат данные об аномалиях (скачках, перегибах, разрывах) на политермах структурно-чувствительных свойств и выявленных температурах гистерезисов, свидетельствующих о структурных превращениях, протекающих в перегретых расплавах.

Ультразвуковая обработка (УЗО) расплавов основана на возникновении кавитационных эффектов при прохождении акустической волны ультразвукового диапазона низкой частоты (до 30—50 кГц) через упругую среду (металлический расплав). Зародышами кавитации в расплаве служат микроскопические

неметаллические включения, недорастворившиеся тугоплавкие включения и т.д. [6]. Положительное влияние УЗО на расплавы выражается в рафинирующем, дегазирующем и модифицирующем эффектах. Разновидностью УЗО можно считать обработку кристаллизующихся расплавов электромагнитными акустическими полями (ЭМАП) [7]. Суть данного способа заключается в том, что электромагнитное поле, наводимое в антенне-излучателе, погруженной в расплав, возбуждает в конденсированной среде механические колебания — акустические волны низкого и среднего ультразвукового диапазонов (100—3000 кГц), что способствует измельчению фазовых составляющих сплавов и, как следствие, повышению физико-механических свойств.

Обработка расплавов *наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ)* основана на использовании электромагнитных полей с импульсной мощностью до 1 МВт, длительностью импульса 1 нс, напряженностью магнитного поля 10^5 — 10^7 В/м [8]. Технологическими параметрами воздействия являются энергия импульсов и их количество. В работах, которые были инициированы литейной кафедрой СамГТУ, показано положительное влияние обработки алюминиево-кремниевых расплавов импульсными магнитными полями (*магнитно-импульсная обработка* — МИО) [9]. Основные параметры МИО: импульсная мощность — до 1 МВт, длительность импульса 50—200 мкс, напряженность магнитного поля 10^5 — 10^7 В/м. Основное отличие НЭМИ от МИО заключается в длительности электромагнитного импульса. Варьируя энергией импульса и количеством разрядов, можно управлять эффективностью обработки расплавов в зависимости от их природы.

В работе [10] рассмотрены основные положения *электрогидроимпульсной обработки (ЭГИО)* расплавов систем Fe—C и Al—Si, суть которой заключается в подаче в расплав с определенной периодичностью мощного электрического поличастотного импульса при низких (до 2 кВтч/т) удельных затратах энергии.

Большинство рассмотренных способов опробованы, в основном, для обработки рабочих алюминиевых расплавов, из которых непосредственно получают литые изделия. Между тем известно, что качество сплавов во многом определяется составом и структурой легирующих и модифицирующих лигатур [11,12]. При этом модифицирование является основной операцией, обеспечивающей получение

мелкокристаллической структуры литого изделия и достижение требуемого уровня большинства технологических, механических и эксплуатационных свойств.

В связи с вышесказанным актуальным направлением исследований является изучение влияния физических способов обработки литейных расплавов на повышение качества литейных изделий различного назначения.

Теоретическое обоснование основных параметров магнитно-импульсной обработки литейных расплавов

При введении в алюминиевый расплав легирующих элементов в виде первичных металлов в частицах последних возникают напряжения, которые инициируют на начальных этапах процессы твердофазного дробления (диспергирования) кусковой шихты. Частицы металлов в сферическом приближении можно рассматривать как упругие сферы с начальной температурой T_0 , погруженные в жидкость (расплав) с температурой T_1 . При этом внешняя часть сферической частицы будет расширяться, вызывая всесторонние растягивающие напряжения σ_r в центральной части (рис. 1). Величину максимальных растягивающих напряжений в условиях схемы, приведенной на рис. 1, можно вычислить по формуле [13]:

$$\sigma_b = 0,771 \frac{\alpha E}{2(1-\nu)} (T_1 - T_0), \quad (1)$$

где α — коэффициент теплового линейного расширения; E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона. В расчетах принимали $T_0 = 423$ К.

Время, через которое в частице возникают напряжения σ_r , зависит от радиуса частицы и может быть вычислено следующим образом [13]:

$$\tau = 0,0574 r^2 c \rho / \lambda, \quad (2)$$

где r — радиус частицы; c — удельная теплоемкость материала частицы, ρ — его плотность, λ — его коэффициент теплопроводности.

Время прогрева частицы определенного радиуса определяется из уравнения

$$\tau_{II} = 2r^2 c \rho / \lambda. \quad (3)$$

Согласно [13], каждое реальное кристаллическое тело пронизано микротрещинами, которые располагаются по границам зерен и могут развиваться при

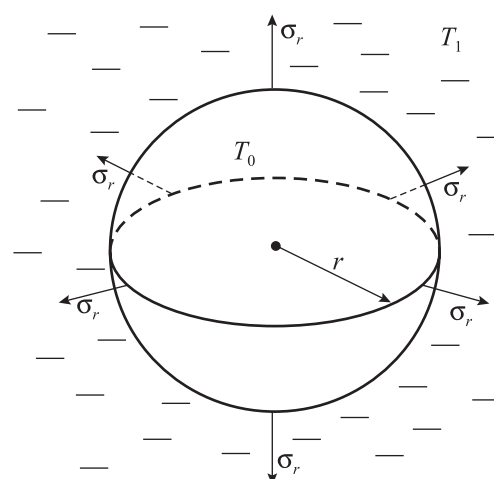


Рис. 1. Схема возникновения всесторонних растягивающих напряжений (σ_r) в сферической частице с начальной температурой T_0 , погруженной в жидкость с температурой T_1

приложении нагрузок. Рассматривая всестороннее растяжения σ_r в виде нагрузок, среднюю длину микротрещин можно определить по формуле Гриффитса (Griffith A.A.) [13]:

$$l = 4E\sigma / (\pi\sigma_b^2), \quad (4)$$

где σ и σ_b — соответственно поверхностное натяжение на границе «расплав—частица» и предел прочности материала частицы.

Очевидно, что твердофазное дробление частиц, окруженных расплавом алюминия, под действием всесторонних растягивающих напряжений будет происходить при условии

$$\sigma_r > \sigma_b. \quad (5)$$

Скорость образования и размер новых частиц, образующихся в результате дробления, будут определяться размером исходной шихтовой частицы и средней длиной микротрещин в ней.

В табл. 1 приведены справочные данные для кремния, меди и титана, которые использовались в расчетах. Результаты расчетов, выполненных по формулам (1)—(4) при заданных размерах частиц и температурах жидкого алюминия, представлены в табл. 2. Видно, что для возникновения всесторонних растягивающих напряжений в частицах Si и Cu требуется гораздо меньшее время, чем время их прогрева. Для титана расчетные величины времени возникновения растягивающих напряжений и прогрева частиц имеют на порядок большие значения.

Таблица 1

Свойства чистых элементов при комнатной температуре [14]

Элемент	E , 10^{-3} МПа	σ^* , Н/м	σ_B , МПа	ν	λ , Вт/(м·К)	c , Дж/(кг·К)	α^{**} , 10^6 К $^{-1}$	ρ , кг/м 3
Si	162,7	0,86	16,7	0,266	152	714,0	3,82	2330
Cu	128,0	1,81	225,0	0,350	397	384,2	17,60	8940
Ti	103,0	1,51	256,0	0,370	22	521,0	9,20	4505

*При температуре плавления.
**При температуре ~423 К.

Таблица 2

Результаты расчетов σ_r , τ , τ_{II} и l для частиц Si, Cu, Ti в жидком алюминии

Элемент	Длина микротрещин l , мкм	σ_r , МПа, при $T_{распл}$, К				τ^* , с, при r , мм		
		1023	1123	1223	1323	5	50	100
Si	639,0	196	228	261	293	$\frac{0,017}{0,140}$	$\frac{1,60}{13,70}$	$\frac{6,30}{54,70}$
Cu	4,2	802	935	1069	1202	$\frac{0,012}{0,110}$	$\frac{1,24}{10,80}$	$\frac{5,10}{43,30}$
Ti	2,0	347	405	463	521	$\frac{0,150}{1,330}$	$\frac{15,30}{133,40}$	$\frac{51,20}{533,40}$

*В числителе — время для возникновения σ_r , в знаменателе — время прогрева частицы.

Результаты расчетов показали, что условию (5) удовлетворяют частицы всех элементов — величина σ_r уже при 1023 К превышает значение предела прочности при комнатной температуре. Однако наиболее легко будут дробиться частицы кремния, так как они пронизаны микротрещинами большей длины по сравнению с частицами титана и меди. Самое продолжительное время для твердофазного дробления потребуется для частиц титана. Это обусловлено минимальной протяженностью микротрещин и длительными временами прогрева и возникновения растягивающих напряжений в шихтовых частицах титана.

Кроме того, о различиях в процессах растворения частиц кремния, меди и титана свидетельствуют и данные по коэффициентам диффузии указанных элементов в расплаве алюминия [15]: в диапазоне температур 973—1073 К они составляют соответственно $(14,4 \div 44,6) \cdot 10^{-4}$, $(7,2 \div 11,0) \cdot 10^{-5}$ и $(0,7 \div 3,6) \cdot 10^{-5}$ см 2 /с. Видно, что минимальным коэффициентом диффузии характеризуются процессы растворения частиц титана в жидком алюминии. Этими факторами (время прогрева частиц, время возникновения в них растягивающих напряжений, коэффициенты диффузии) и обусловлены высокие перегревы (для Si и Cu — до 1073 К, для Ti — более

1473 К) и длительные выдержки (для Si и Cu — до 1 ч, для Ti — 1,5÷2,0 ч) расплавов на основе алюминия с высокими концентрациями указанных элементов, характерные для традиционных производственных процессов. Особенно это характерно для получения сплавов системы Al—Ti.

Очевидно, что для интенсификации твердофазного диспергирования частиц требуется некоторая внешняя сила $F_{вн}$, равная отношению воздействующей энергии W к объему частицы диаметром D :

$$F_{вн} = 6W/(\pi D^3). \quad (6)$$

В случае обработки расплавов высокотемпературными перегревами в роли силового фактора на первом этапе будут выступать всесторонние растягивающие напряжения и расклинивающее давление, возникающее в микротрещинах при условии их смачивания расплавом ($\theta < 90^\circ$). Однако перегревы расплавов выше температур гистерезисов требуют значительных затрат энергии и для промышленных условий являются нецелесообразными. В связи с этим более обоснованным представляется применение физических способов воздействия, основанных на использовании электромагнитных сил или полей. Очевидно, что тогда роль основного силового фактора будет выполнять энергия, подаваемая на

расплав. Энергия, накопленная на конденсаторе (W_k), а следовательно, и энергия разряда может быть определена следующим образом:

$$W_k = \frac{1}{2} C_k U_0^2, \quad (7)$$

где U_0 — напряжение на конденсаторе, C_k — его емкость.

При разряде конденсатора, находящегося в непосредственной близости от расплава, для энергии, действующей на частицу (без учета потерь в расплаве), можно принять

$$W = W_k. \quad (8)$$

Таким образом, чем больше заряд конденсатора и начальное напряжение на нем, тем большая сила будет действовать на расплав и частицы, находящиеся в нем. Соответственно, данное силовое воздействие будет способствовать дополнительному диспергированию этих частиц по границам дефектов. Однако, согласно (7), для обеспечения силы (или энергии), достаточной для диспергирования частиц, необходимо повышение или емкости конденсатора, или напряжения на нем. Такой подход будет требовать лишних затрат электроэнергии. Следовательно, для увеличения количества энергии логичнее работать в импульсном режиме, т.е. наращивать количество импульсов при оправданных расходах электроэнергии. На основании вышеприведенных рассуждений суммарным силовым фактором при воздействии на расплавы электромагнитными полями является совокупность энергии разряда конденсатора W_k и числа импульсов с данной энергией, подаваемых на расплав. Тогда выражение (6) принимает вид

$$F_{\text{вн}} = 6W_k n / (\pi D^3), \quad (9)$$

где n — количество импульсов с энергией W_k .

С учетом всесторонних растягивающих напряжений, которые возникают в частице, окруженной расплавом, из уравнения (9) получим

$$F_{\text{вн}} = \frac{6W_k n}{\pi D^3} + \sigma_r. \quad (10)$$

Результаты расчетов по формуле (10) для единичного импульса с энергией разряда, равной, например, 1 кДж, представлены в табл. 3. Их сопоставление с пределом прочности элементов показывает, что для инициирования процессов твердофазного дробления частицы кремния при температуре окружающего расплава 1023—1323 К достаточно одного разряда конденсатора с энергией 1 кДж. Для разру-

Таблица 3

Результаты расчетов величины силового фактора, действующего на единичную частицу диаметром 50 мм, погруженную в расплав алюминия

Элемент	$F_{\text{вн}}$, МПа, при $T_{\text{распл}}$, К			
	1023	1123	1223	1323
Si	34,8	38,1	41,4	44,6
Cu	95,5	108,8	122,2	135,6
Ti	50,0	55,8	61,6	67,4

шения частиц меди и титана требуется увеличение или энергии разряда, или количества импульсов. Кроме того, из выражения (10) следует, что чем крупнее частицы используемых шихтовых элементов (Si, Cu, Ti), тем большее количество импульсов с большей энергией необходимо подавать на расплав.

Таким образом, выражение (10) позволяет оценить выбрать режимы магнитно-импульсной обработки (МИО) алюминиевых расплавов в зависимости от природы второго легирующего компонента и размеров его фракции. Увеличивая количество импульсов или энергию разряда, можно целенаправленно формировать дисперсную структуру в конечной литатуре.

Материалы и методика экспериментов

Для проведения экспериментов специалистами научно-исследовательской лаборатории (НИЛ-41) СГАУ им. С.П. Королева была изготовлена опытная магнитно-импульсная установка (МИУ) для обработки алюминиевых расплавов по осевой схеме воздействия (рис. 2). Установка позволяет изменять энергию разряда от 0 до 20 кДж. Длительность единичного импульса может варьироваться в интервале 50—200 мкс.

Используя отходы медистого силумина, выясняли максимально возможную энергию разряда, обеспечивающую целостность зеркала расплава и исключение его выбросов из тигля. Плавки вели в тигельной печи сопротивления в графитовом тигле емкостью 10 кг по алюминию. Энергию разряда изменяли от 0,5 кДж и далее повышали ее на 0,2 кДж. В момент разряда наблюдали за состоянием расплава в тигле, после разряда производили осмотр нижней части термозащитного корпуса индуктора. При разрядах в интервале 0,5—1,0 кДж зеркало расплава находилось в спокойном состоянии. Воздействие на расплав энергией 1,5—2,5 кДж вызывало замет-

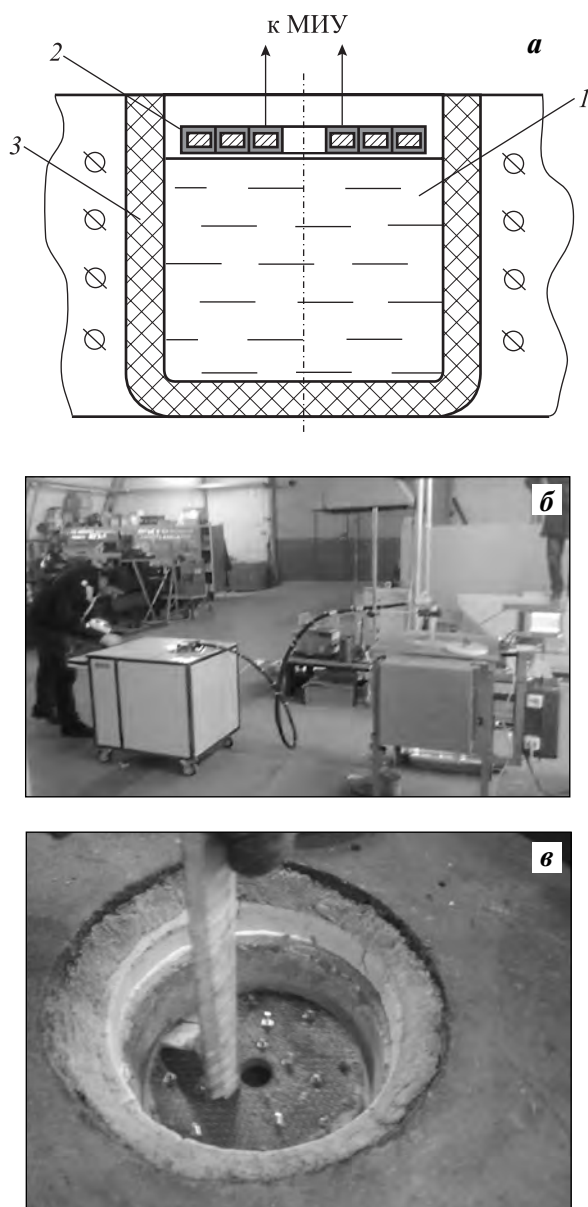


Рис. 2. Установка для магнитно-импульсной обработки расплавов

а, б, в — соответственно схема, установка и индуктор в работе
1 — расплав; *2* — индуктор в термозащитном корпусе; *3* — тигель

Таблица 4

Влияние МИО на структуру и свойства лигатур Al–20мас.%Si

Вид обработки	Количество импульсов	Средний размер кристаллов Si_{II} , мкм	Плотность, г/см ³	Электропроводность, МСм/м
Отсутствует	—	530	2,658	13,2
МИО	1	282	2,670	14,7
	2	106	2,679	15,1
	3	88	2,681	15,2

ное движение зеркала расплава, а разряды энергией 2,0—2,5 кДж приводили к разрыву поверхности зеркала и выплескам расплава на нижнюю часть термозащитного корпуса.

Для приготовления лигатурных расплавов Al–20мас.%Si в качестве шихты использовали отходы электротехнического алюминия и кремний марки Кр0 фракцией 5—7 мм. Каждую плавку готовили отдельно в печи сопротивления. Кремний во всех случаях замешивали одной порцией в перегретый до 973 К расплав алюминия. Лигатурный расплав, который не подвергали магнитно-импульсной обработке, после введения кремния выдерживали в течение 20 мин, снимали шлак, перемешивали и заливали в холодные чугунные изложницы. Расплавы, подвергаемые МИО, сразу после добавления кремния обрабатывали энергией разряда 1,5 кДж с количеством импульсов $n = 1\div 3$ при $T = 973$ К. Общее время обработки с $n = 3$ составляло не более 2 мин с учетом времени, требующегося на зарядку конденсаторов. После МИО расплавы заливали в холодные чугунные изложницы.

Для изучения микроструктуры лигатур вырезали образцы из геометрического центра чушек. Анализ микроструктуры проводили с использованием программно-аппаратного комплекса SIAMS-700. Элементный состав фаз устанавливали с помощью РЭМ (JEOL JSM-6390A). Плотность лигатур определяли методом гидростатического взвешивания, электропроводность — вихретоковым структуроскопом ВС-30Н.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В табл. 4 приведены результаты влияния МИО на структуру и свойства лигатур Al–20мас.%Si.

Из представленных результатов видно, что в исходной лигатуре размер первичных кристаллов

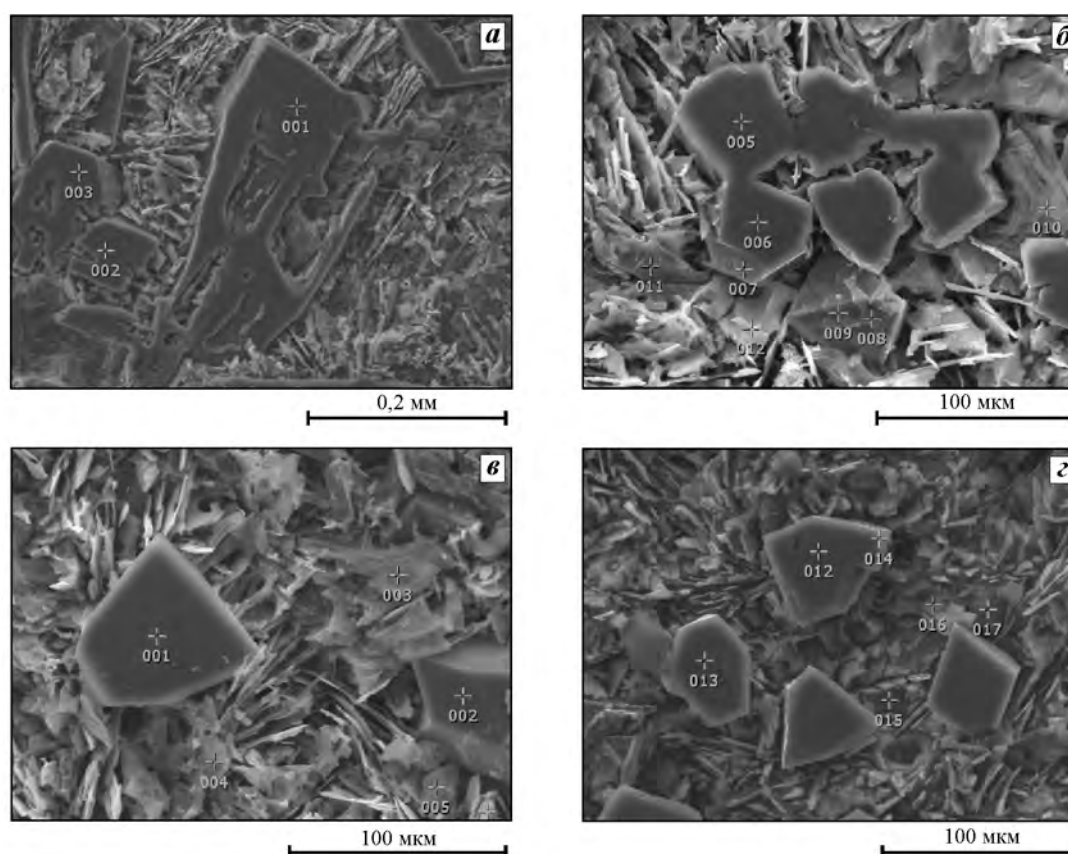


Рис. 3. Влияние количества импульсов при МИО с энергией разряда 1,5 кДж на параметры кристаллов первичного кремния в лигатуре Al—20мас.%Si
а — без МИО; б—г — с МИО; $n = 1$ (б), 2 (в), 3 (г)

кремния Si_n близок к расчетной длине микротрещин, определенной по формуле (4). Это подтверждает возможность твердофазного дробления частиц, погруженных в расплав, под воздействием всесторонних растягивающих напряжений.

Дополнительный силовой фактор в виде магнитно-импульсных полей вызывает увеличение степени диспергирования частиц шихтового кремния даже при сокращении времени выдержки лигатурного расплава перед заливкой. Это показывает адекватность выражения (10) и целесообразность его использования для оценочного характера при выборе параметров МИО в зависимости от природы лигатурного сплава.

На рис. 3 показаны фрагменты микроструктуры лигатур Al—20мас.%Si в зависимости от способа обработки.

Из представленных результатов видно, что с увеличением количества импульсов при МИО происходит не только уменьшение размеров кристаллов Si_n , но и изменение их морфологии с разветвленной на

ограниченную. С учетом того, что затвердевание лигатурных расплавов происходило в одинаковых условиях, установленный факт можно в большей степени объяснить действием магнитно-импульсных

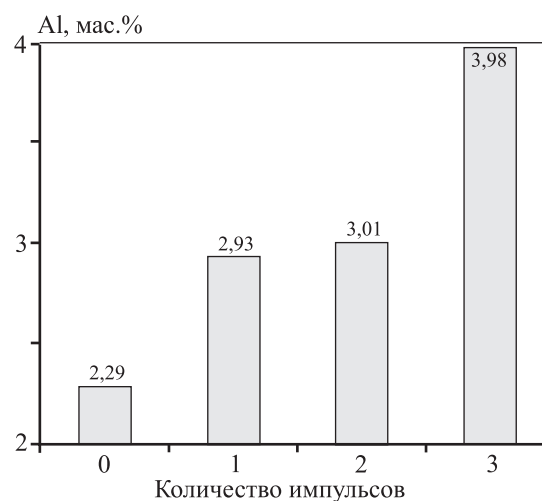


Рис. 4. Влияние количества импульсов при МИО на содержание Al в кристаллах первичного кремния

полей, интенсифицирующих процессы твердофазного диспергирования. Измельчение кристаллов кремния обусловило повышение плотности и электропроводности твердых лигатур, обработанных в процессе приготовления магнитно-импульсными полями. Локальный микрорентгеноспектральный анализ кристаллов первичного кремния показал, что с ростом количества импульсов при МИО лигатурных расплавов происходит увеличение содержания алюминия в кремниевых кристаллах (рис. 4).

Это может быть связано с тем, что МИО способствует расширению микротрещин в частицах кремния, улучшению смачивания их границ и растворению алюминия в кристаллах первичного кремния.

Заключение

Результаты выполненных теоретических и экспериментальных исследований показали, что на начальных этапах формирования лигатурных расплавов оно происходит за счет твердофазного диспергирования частиц легирующих элементов в окружении алюминиевого расплава, обусловленного возникновением всесторонних растягивающих напряжений и наличием микротрещин по границам зерен.

На примере лигатуры Al—20мас.%Si теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что дополнительные внешние воздействия на расплав, например в виде магнитно-импульсных полей, интенсифицируют процессы твердофазного диспергирования частиц кремния.

Полученное выражение (10), связывающее показатель силового воздействия с энергией разряда и величиной растягивающих напряжений, позволяет прогнозировать основные параметры магнитно-импульсной обработки расплавов (энергию разряда, количество импульсов).

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

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. Nappi C. The global aluminium industry 40 years from 1972. World Aluminium, 2013.
2. Improving sustainability in the transport sector through weight reduction and the application of aluminium. URL: <http://alcoa.com/global/en/environment/pdf/GTS...final.pdf>.
3. Спасский А.Г., Фомин Б.А., Олейников С.И. Температурная обработка жидких металлов и ее влияние на механические свойства отливок // Литейн. пр-во. 1959. No. 10. С. 35—37.
4. Ри Хосен, Ри Э.Х., Химухин С.Н., Калугин М.Е., Стаценко Д.П. Влияние термостойкой обработки расплава на структурообразование и механические свойства отливок из алюминиевых сплавов // Литейщик России. 2010. No. 8. С. 12—14.
5. Деев В.Б., Феоктистов А.В., Селянин И.Ф., Коколевский И.В. Определение оптимальных температур перегрева бинарных силуминов по политермам вязкости // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2001. No. 8. С. 62—63.
6. Эскин Г.И. Влияние кавитационной обработки расплава на структуру и свойства литых и деформированных легких сплавов // Вестн. РАЕН. 2010. No. 3. С. 82—89.
7. Зарембо В.И. Фоновое резонансно-акустическое управление гетерофазными процессами // Теорет. основы хим. технологии. 2006. Т. 49. No. 5. С. 520—532.
8. Ри Э.Х., Ри Хосен, Дорофеев С.В., Якимов В.И. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литых сплавов. Владивосток: Дальнаука, 2008.
9. Глушников В.А., Черников Д.Г., Никитин В.И., Никитин К.В. О воздействии импульсных магнитных полей на расплавы // Металлургия машиностроения. 2012. No. 4. С. 47—50.
10. Грабовый В.М. Выбор технологии электрогидроимпульсной подготовки расплава к заливке // Металлургия машиностроения. 2009. No. 1. С. 29—34.
11. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
12. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
13. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1979.
14. Дриц М.Е. Свойства элементов: Справ. изд. М.: Металлургия, 1985.
15. Напалков В.И., Бондарев Б.И., Тарарышкин В.И., Чух-

пов М.В. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов. М.: Metallurgiya, 1983.

References

1. Nappi C. The global aluminium industry 40 years from 1972. World Aluminium, 2013.
2. Improving sustainability in the transport sector through weight reduction and the application of aluminium. URL: <http://alcoa.com/global/en/environment/pdf/GTS...final.pdf>.
3. Spasskii A.G., Fomin B.A., Oleinikov S.I. Temperaturnaya obrabotka zhidkikh metallov i eyo vliyanie na mekhanicheskie svoystva otlivok [Thermal treatment of liquid metals and its influence on the mechanical properties of castings]. *Liteinoe proizvodstvo*. 1959. No. 10. P. 35–37.
4. Ri Hosen, Ri E.H., Himyhin S.N., Kalygin M.E., Statsenko D.P. Vliyanie termoskorosnoi obrabotki rasplava na strukturoobrazovanie i mekhanicheskie svoystva otlivok iz alyuminievykh splavov [The influence of thermo-speed treatment of melt on structure and mechanical properties of castings of aluminum alloys]. *Liteishik Rossii*. 2010. No. 8. P. 12–14.
5. Deev V.B., Feoktistov A.V., Sel'yanin I.F., Kokolevskii I.V. Opredelenie optimal'nykh temperatur peregreva binarnykh siluminov po politermam vyazkoosti [Determination of the optimal temperature of the overheating binary silumins by polythermal viscosity]. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 2001. No. 8. P. 62–63.
6. Eskin G.I. Vliyanie kavitatsionnoi obrabotki rasplava na strukturu i svoystva litih i deformirovannykh l'ogkikh splavov [The influence of cavitation treatment of the melt on the structure and properties of cast and deformed light alloys]. *Vestnik RAEN*. 2010. No. 3. P. 82–89.
7. Zarembo V.I. Fonovoe rezonansno-akusticheskoe upravlenie geterofaznymi processami [Background resonance-acoustic control of heterophase processes]. *Teoret. osnovy him. tekhnologii*. 2006. Vol. 49. No. 5. P. 520–532.
8. Ri E.H., Ri Hosen, Dorofeev S.V., Yakimov V.I. Vliyanie obлучeniya zgidkoi fazi nanosekundnymi elektromagnitnymi impul'sami na ee stroenie, processi kristallizatsii, strukturoobrazovanie i svoystva liteinykh splavov [Effect of irradiation of the liquid phase by nanosecond electromagnetic pulses on its structure, crystallization, structure and properties of casting alloys]. Vladivostok: Dal'nauka, 2008.
9. Glyshchenkov V.A., Chernikov D.G., Nikitin V.I., Nikitin K.V. O vozdetsvii impul'snykh magnitnykh polei na rasplavi [About the effects of pulsed magnetic fields on the melt]. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2012. No. 4. P. 47–50.
10. Grabovii V.M. Vibor tekhnologii elektrogidroimpul'snoyi podgotovki rasplava k zalivke [The choice of technology electrohydraulic-pulsed preparation of the melt to the fill]. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2009. No. 1. P. 29–34.
11. Napalkov V.I., Mahov S.V. Legirovanie i modifitsirovanie alyuminiya i magniya [Alloying and modification of aluminum and magnesium]. Moscow: MISIS, 2002.
12. Nikitin V.I., Nikitin K.V. Nasledstvennost' v litikh splavakh [Heredity in cast alloys]. Moscow: Mashinostroenie-1, 2005.
13. Timoshenko S.P., Gyd'er G. Teoriya uprugosti [Theory of elasticity]. Moscow: Nauka, 1979.
14. Drita M.E. Svoystva elementov [The properties of the elements: reference edition]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
15. Napalkov V.I., Bondarev B.I., Tararishkin V.I., Shyhrov M.V. Ligatury dlya alyuminievykh i magnievykh splavov [Master alloys for the production of aluminium and magnesium alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1983.

УДК 669.537.4

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-20-24

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СУРЬМЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ЦИНКА

© 2015 г. В.М. Алкацев, М.И. Алкацев, И.В. Дарчиев, В.А. Линьков

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (СКГМИ)
(государственный технологический университет), г. Владикавказ

Статья поступила в редакцию 25.05.14 г., доработана 24.06.14 г., подписана в печать 27.06.14 г.

Исследовано влияние ионов сурьмы (Sb^{3+}) в диапазоне концентраций 0,001–0,200 мг/л на выход по току цинка при электролизе сульфатных растворов. Установлено, что сурьма, в отличие от германия и олова, в определенных условиях способствует увеличению выхода цинка по току. Обусловлено это тем, что в процессе электролиза на отдельных участках катода осаждается сплав цинка с сурьмой, обладающий более положительным, чем цинк, потенциалом, в результате чего разряд ионов цинка протекает в режиме деполяризации с более высоким выходом по току. Снижение выхода по току цинка при доле сурьмы более 0,2 мг/л связано с превалированием действия гальванических пар сурьмы с цинком над электролизом с деполяризацией. Установлено, что сурьма усиливает отрицательное влияние кобальта на выход по току цинка вследствие образования сплава кобальта с сурьмой, на котором перенапряжение выделения водорода меньше, чем на цинке.

Ключевые слова: электролиз цинка, выход по току цинка, сурьма и ее сплавы.

Для цитирования: Алкацев В.М., Алкацев М.И., Дарчиев И.В., Линьков В.А. Некоторые особенности влияния сурьмы на показатели электролиза цинка // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 20–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-20-24.

Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Darchiev I.V., Lin'kov V.A.

Certain peculiarities of the influence of antimony on electrolysis parameters of zinc

The influence of antimony ions (Sb^{3+}) in a concentration range of 0,001–0,200 mg/L on the current yield of zinc during the electrolysis of sulfate solutions is investigated. It is established that antimony, in contrast to germanium and tin, promotes an increase in current yield of zinc under definite conditions. This is caused by the fact that the alloy of zinc with antimony, which possesses the potential more positive compared with zinc, is deposited on separate cathode segments, due to which, the discharge of zinc ions proceeds in the depolarization mode with a higher current yield. A decrease in the current yield of zinc with the fraction of antimony higher than 0,2 mg/L is associated with the prevalent effect of galvanic pairs of antimony with zinc over the electrolysis with the depolarization. It is established that antimony enhances the negative effect of cobalt on the current yield of zinc due to the formation of the alloy of cobalt with antimony, on which the isolation overvoltage of hydrogen is lower than on zinc.

Keywords: electrolysis of zinc, current yield of zinc, antimony and its alloys.

Citation: Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Darchiev I.V., Lin'kov V.A. Nekotorye osobennosti vliyaniya sur'my na pokazateli elektroliza tsinka. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2015. No. 5. P. 20–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-20-24.

Введение

Роль сурьмы в электролизе цинка является многофункциональной. Можно отметить ее прямое влияние на выход по току цинка (η) и усиление под действием ее ионов «вредного» воздействия кобальта на показатель η .

В зависимости от условий электролиза на катоде параллельно с осаждением цинка могут протекать следующие процессы: осаждение сурьмы, осаждение сплава сурьмы с цинком (антимонида цинка ZnSb), осаждение сплава кобальта с сурьмой (анти-

Алкацев М.И. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии цветных металлов СКГМИ (362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44). Тел.: (8672) 40-73-29. E-mail: mikchail@list.ru.

Алкацев В.М. — канд. техн. наук, доцент, зав. этой кафедрой. Тел. и e-mail те же.

Дарчиев И.В. — инженер-металлург, ассистент той же кафедры.

Линьков В.А. — канд. техн. наук, профессор той же кафедры.

мониды кобальта CoSb) и образование газообразного гидроксида сурьмы (стибина SbH_3).

Роль сурьмы и других «вредных» примесей при электролизе цинка рассмотрена в учебниках по металлургии свинца и цинка [1–7].

Влияние сурьмы на выход по току цинка

В работах [8, 9] установлено, что влияние сурьмы на выход по току цинка является экстремальным с максимумом. Разработана математическая модель процесса. Следует отметить, что нелинейность такого влияния сурьмы впервые в 1968 г. экспериментально обнаружил Г.М. Штейнгарт (тогда директор завода «Электроцинк», г. Владикавказ). Авторы [2] наличие максимума на указанной кривой объяснили повышенным содержанием органических примесей в электролите.

На рис. 1 показано раздельное и совместное (с другими примесями) влияние сурьмы на выход по току цинка в следующих условиях: состав электролита, г/л: $[\text{Zn}]$ — 60, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ — 60, клей животный — 0,01; плотность тока $J = 600 \text{ А/м}^2$, температура $t = 35^\circ\text{C}$.

Из рис. 1 следует, что сурьма при одиночном использовании в диапазоне концентраций 0,001–0,200 мг/л увеличивает выход по току цинка. Для объяснения этого факта предложен следующий физический смысл происходящего: в процессе электролиза на отдельных участках катода осаждается

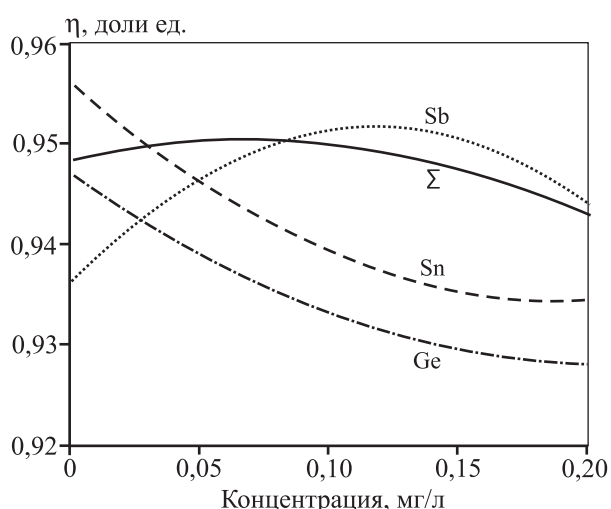


Рис. 1. Зависимость выхода по току цинка (η) от концентрации примесей — раздельной (Sb, Sn и Ge) и совместной ($\Sigma = \frac{1}{3}\text{Sb} + \frac{1}{3}\text{Sn} + \frac{1}{3}\text{Ge}$)

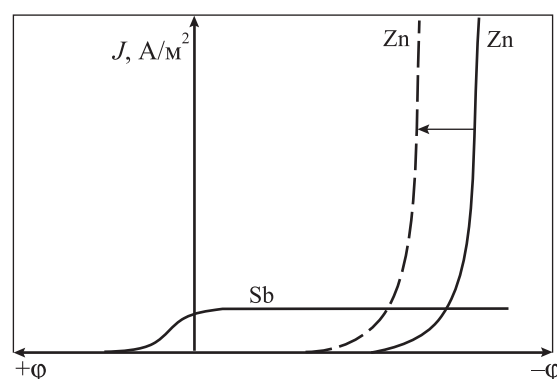


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые цинка в режиме поляризации (сплошные кривые) и деполяризации (штриховые), а также сурьмы в режиме предельной плотности тока

сплав цинка с сурьмой ZnSb (антимонид цинка), обладающий более положительным, чем цинк, потенциалом, в результате чего разряд части ионов цинка протекает в режиме деполяризации с более высоким выходом по току.

Снижение величины η при $[\text{Sb}] > 0,2 \text{ мг/л}$ связано с преобладанием действия гальванических пар Sb и Zn над режимом деполяризации. Более подробно о получении сплавов металлов электролизом рассмотрено в [10, 11].

График $\eta_\Sigma = f(\text{Sb, Sn, Ge})$ выполнен на основе экспериментально полученной модели для смеси:

$[\text{Me}_\Sigma]$, мг/л.....	0,001	0,05	0,10	0,15	0,20
η_Σ	0,948	0,950	0,950	0,947	0,943

Регрессионная модель выглядит следующим образом:

$$\eta_\Sigma = 0,948 + 0,0606[\text{Me}_\Sigma] - 0,4319[\text{Me}_\Sigma]^2, \quad (1)$$

где $[\text{Me}_\Sigma]$ — суммарная концентрация примесей, мг/л; $\eta_{\text{max}} = 0,950$ при $[\text{Me}] = 0,070 \text{ мг/л}$.

На рис. 2 (в демонстрационном варианте) показаны поляризационные кривые цинка в режиме как поляризации, так и деполяризации, с одной стороны, и осаждения сурьмы в режиме предельного тока — с другой.

Согласно производственным данным [12, 13], медный порошок получают электролизом в следующих условиях: состав электролита, моль/л: $[\text{CuSO}_4] = 0,1 \div 0,2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \div 1,0$; $t = 50^\circ\text{C}$, $J = 1000 \div 2000 \text{ А/м}^2$, циркуляция электролита — $50 \div 60 \text{ л/мин}$. В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии применительно к порошкам промышленного назначения:

$$J = 1,0 \cdot 10^4 [\text{Me}], \quad (2)$$

где J — предельная плотность тока, необходимая для образования на катоде металлического порошка, А/м^2 ; $[\text{Me}]$ — концентрация в электролите металла, образующего порошок, моль/л.

Формула (2) в равной мере применима и к другим металлам (в данном случае сурьме), стандартный потенциал которых в электрохимическом ряду напряжений находится положительнее марганца ($\varphi_0 > -1,0 \text{ В}$).

Следует при этом иметь в виду, что в растворе концентрация кислоты должна быть достаточной для того, чтобы предотвратить образование на катоде гидратов металлов и, кроме того, обеспечить высокую электропроводность электролита.

Синергетическое влияние сурьмы на выход по току цинка при электролизе растворов, содержащих кобальт

На рис. 3 показано влияние сурьмы на процесс усиления отрицательного воздействия кобальта на выход по току цинка. В электролитах, содержащих в качестве примеси только кобальт, даже при высоких его концентрациях (до 100 мг/л) выход по току цинка снижается незначительно. Однако с введением в электролит сурьмы (до 0,5 мг/л) величина η резко падает, т.е. возникает так называемый синергетический эффект, когда одно вещество (Sb) усиливает влияние другого вещества (Co) на показатель η . Условия электролиза: состав электролита — $[\text{Zn}] = 100,0 \text{ г/л}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 100,0 \text{ г/л}$; $J = 700 \text{ А/м}^2$; $t = 40^\circ \text{C}$; $\tau = 2 \text{ ч}$.

Математическая обработка экспериментальных данных [14] позволила получить следующие линейные модели влияния кобальта на выход по току цинка без присутствия в растворе сурьмы и при ее наличии:

$$\eta(\text{Co}) = 0,968 - 0,662 \cdot 10^{-3} [\text{Co}], \quad (3)$$

$$\eta(\text{Co, Sb}) = 0,738 - 0,678 \cdot 10^{-2} [\text{Co}]. \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4), а также рис. 3 следует, что при электролизе растворов, не содержащих сурьмы, изменения концентрации кобальта от 0,5 до 100 мг/л вызывают уменьшение выхода по току цинка лишь на 6,6 %, в то время как при наличии в растворах сурьмы ($[\text{Sb}] = 0,5 \text{ мг/л}$) наблюдается снижение η на 67,5 %, что в 10,6 раз больше.

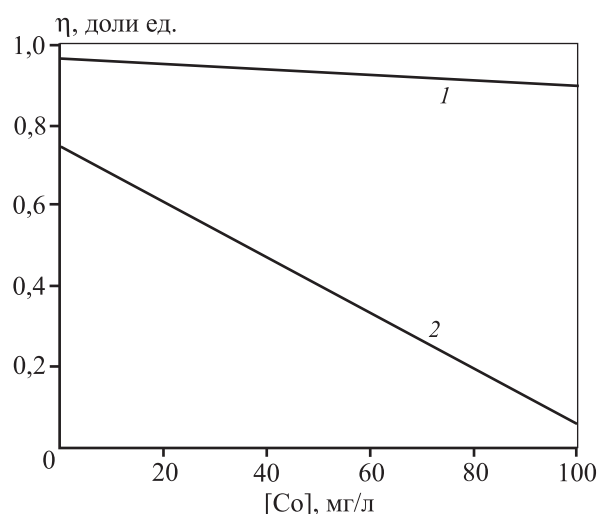
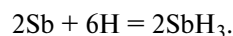
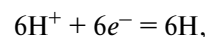
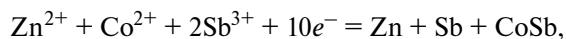


Рис. 3. Зависимости выхода по току цинка от концентрации кобальта в электролите
1 — без сурьмы, 2 — с ее добавкой 0,5 мг/л

Ниже приведены протекающие на цинковом катоде процессы осаждения цинка, сурьмы и сплава кобальта с сурьмой CoSb , усиливающего отрицательное влияние на выход по току цинка вследствие того, что перенапряжение выделения водорода на нем ниже, чем на цинке. Одновременно на катоде происходит процесс образования SbH_3 в результате взаимодействия сурьмы с атомарным водородом:



Роль сурьмы в устранении «трудной сдирки» цинка с поверхности алюминиевых катодов

Для снижения эффекта «трудной сдирки», возникающего при повышенном содержании фтора и хлора в электролите, применяют добавку в электролит сурьмы, которая в режиме предельной плотности тока образует на поверхности алюминиевых катодов тонкий слой порошкообразного осадка, не позволяющего цинку прилипать к матрице. Раствор сурьмы добавляют в ванны непосредственно перед снятием катодного цинка с таким расчетом, чтобы ее концентрация в ванне была не более 0,3 мг/л [3].

Влияние примесей, в частности сурьмы, на процесс электролиза цинка рассмотрено также в работах [15, 16].

Обсуждение результатов

Актуальность проведенного исследования обусловлена прежде всего необходимостью выбора таких режимов электролиза, которые позволили бы получить продукт (в данном случае цинк) высокой марки при минимальном расходе энергии.

Извлечение цинка электролизом из сульфатных растворов относится к разряду энергоемких процессов (3000—3500 кВт·ч/т). В соответствии с законами электрохимии удельный расход энергии при электролизе является функцией многих переменных — таких, как плотность тока, электрохимический эквивалент превращаемого на катоде вещества, температура, наличие «посторонних» ионов в растворе (например, Na_2SO_4), присутствие поверхностно-активных веществ, а также процессы, протекающие на аноде. Ниже приведена обобщенная (на основе законов Фарадея и Ома) формула, связывающая удельный расход энергии при электролизе (W , кВт·ч/т) с напряжением на ванне (U , В), выходом по току (η) и электрохимическим эквивалентом (q , г·А⁻¹·ч⁻¹):

$$W = 1000U/(q\eta). \quad (5)$$

Для случая $U = 3,5$ В, $q = 1,22$ г/(А·ч) и $\eta = 0,92$ удельный расход энергии составляет $W = 3118,3$ кВт·ч/т, а для $\eta = 0,91$ получим $W = 3152,6$ кВт·ч/т. Отсюда следует, что для цинкового завода, производящего 100 тыс. т/год катодного цинка, экономия электроэнергии составит $3,43 \cdot 10^6$ кВт·ч.

Вместе с тем нужно отметить, что при использовании сурьмы необходимо в целях увеличения выхода по току цинка учитывать ограничения, обусловленные следующими факторами:

— активация ионов кобальта и никеля (при наличии их в электролите) сурьмой и существенное снижение, в связи с этим, выхода по току цинка;

— нежелательность загрязнения катодного цинка сурьмой;

— опасность загрязнения атмосферы цеха ядовитым стибинном (SbH_3).

Что касается борьбы с трудной сдиркой катодного цинка, связанной с наличием в электролите хлора и фтора, путем создания электролизом на поверхности алюминиевой матрицы слоя порошкообразной сурьмы, то целесообразнее очистить электролит от фтора и хлора, являющихся вредными примесями. Дело в том, что фтор и хлор (при определенной концентрации их в электролите) электрохимически

разрушают как свинцовый анод, так и алюминиевый катод.

Выводы

1. Сурьма, в отличие от других вредных примесей в цинковых электролитах, ведет себя аномально, а именно: при определенных концентрациях она увеличивает выход по току цинка, существенно усиливает отрицательное воздействие кобальта (никеля) на данный показатель и способна устранять «трудную сдирку» цинка с поверхности алюминиевых катодов.

2. Установлено, что сурьма усиливает отрицательное влияние кобальта на выход по току цинка в результате образования на катоде сплавов сурьмы с цинком и кобальтом (антимонидов цинка и кобальта), на которых перенапряжение выделения водорода меньше, чем на цинке.

3. Использование сурьмы в целях повышения выхода по току цинка и устранения «трудной сдирки» не является конструктивным вследствие возникновения опасности образования ядовитого гидрида сурьмы SbH_3 и разрушения анода и катода.

Литература

1. Лоскутов Ф.М. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургиздат, 1956.
2. Лакерник М.М., Пахомова Т.Н. Металлургия цинка и кадмия. М.: Металлургия, 1969.
3. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977.
4. Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия, 1981.
5. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1982.
6. Казанбаев Л.А., Кубасов В.Л., Колесников А.В. Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз). М.: Руда и металлы, 2006.
7. Кляйн С.Э., Козлов П.А., Набойченко С.С. Извлечение цинка из рудного сырья. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009.
8. Алкацев В.М., Алкацев М.И., Линьков В.А., Дарчиев И.В. Влияние примесей в электролите (на примере олова, германия и сурьмы) на выход по току цинка // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 3. С. 20—24.
9. Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Linkov V.A., Darchiev I.V. Influence of impurities in electrolyte (tin, germanium and antimony) on current efficiency within electro-winning

- of zinc // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 4. P. 327—330.
10. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
11. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990.
12. Бахчисарайцыян Н.Г., Буркат Г.К., Варыпаев В.Н. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия, 1990.
13. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980.
14. Алкацев В.М., Еналдиев В.М., Алкацев М.И. Системный анализ влияния различных факторов на показатели электролиза сульфатных цинковых растворов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 1988. No. 5. С. 46—49.
15. Biegler T.I., Frazer E.I. Effect of impurities on coulombic efficiency in zinc electro-winning // *Res. Rept. CSIRO. Div. Miner Chem.* 1984. P. 96.
16. Fosnacht D.R., O' Keefe T.J. The effects of certain impurities and their interactions on zinc electro-winning // *Met. Trans.* 1983. Vol. 14. No. 1—4. P. 645—655.
7. Klyayyn S.E., Kozlov P.A., Naboichenko S.S. Izvlechenie tsinka iz rudnogo syr'ya [Extraction of zinc from ore raw materials, purification and electrolysis]. Ekaterinburg: UPI, 2009.
8. Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Lin'kov V.A., Darchiev I.V. Vliyanie primesei v elektrolite (na primere olova, germaniya i sur'my) na vykhod po toku tsinka [Influence of impurities in electrolyte on current efficiency of zinc]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2014. No. 3. P. 20—24.
9. Alkatsev V.M., Alkatsev M.I., Lin'kov V.A., Darchiev I.V. Influence of impurities in electrolyte (tin, germanium and antimony) on current efficiency within electro-winning of zinc. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 4. P. 327—330.
10. Spravochnik po elektrokhemii. Ed. A.M. Sukhotin [Handbook of Electrochemistry. Electrodeposition of alloys]. Leningrad: Khimiya, 1981.
11. Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I. Elektroliticheskie i khimicheskie pokrytiya. Teoriya i praktika [Electrolytic and chemical coatings. Theory and practice. Leningrad: Khimiya, 1990.
12. Bakhchisarayts'yan N.G., Burkat G.K., Varypaev V.N. Praktikum po prikladnoy elektrokhemii [Workshop on applied electrochemistry]. Leningrad: Khimiya, 1990.
13. Kiparisov S.S., Libenson G.A. Poroshkovaya metallurgiya [Powder metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1980.
14. Alkatsev V.M., Enaldiev V.M., Alkatsev M.I. Sistemny analiz vliyaniya razlichnykh faktorov na pokazateli elektroliza sul'fatnykh tzinkovykh rastvorov [System analysis of the impact of various factors on the electrolysis of zinc sulfate solutions]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 1988. No. 5. P. 46—49.
15. Biegler T.I., Frazer E.I. Effect of impurities on coulombic efficiency in zinc electro-winning. *Res. Rept. CSIRO. Div. Miner Chem.* 1984. P. 96.
16. Fosnacht D.R., O' Keefe T.J. The effects of certain impurities and their interactions on zinc electro-winning. *Met. Trans.* 1983. Vol. 14. No. 1—4. P. 645—655.

References

1. Loskutov F.M. Metallurgiya svintsya i tsinka [Metallurgy of lead and zinc]. Moscow: Metallurgizdat, 1956.
2. Lakernik M.M., Pakhomova T.N. Metallurgiya tsinka i kadmia [Metallurgy of lead and kadmium]. Moscow: Metallurgiya, 1969.
3. Baimakov Yu.V., Zhurin A.I. Elektroliz v gidrometallurgii [Electrolysis in hydrometallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
4. Snurnikov A.P. Gidrometallurgiya tsinka [Hydrometallurgy of zinc]. Moscow: Metallurgiya, 1981.
5. Shvirin G.N. Metallurgiya svintsya i tsinka [Metallurgy of lead and zinc]. Moscow: Metallurgia, 1982.
6. Kazanbaev L.A., Kubasov V.L., Kolesnikov A.B. Gidrometallurgiya tsinka [Hydrometallurgy of zinc (purification and electrolysis)]. Moscow: Ruda i metally, 2006.

УДК 541.124.127 : 66.081

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-25-33

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЦЕРИЯ (III) ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2015 г. **О.В. Черемисина, В.В. Сергеев, Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова**

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 14.03.14 г., доработана 21.09.14 г., подписана в печать 27.09.14 г.

Изучен механизм экстракции церия трибутилфосфатом (ТБФ) из фосфатных растворов с использованием модельных и производственных растворов, содержащих, %: 26–28 P_2O_5 , 1,2–2,8 SO_3 , 0,3–0,8 CaO , 0,1–0,4 Al_2O_3 , 0,3–0,4 Fe_2O_3 , 0,09–0,1 $PЗМ(NO_3)_3$. Модельный раствор фосфорной кислоты по содержанию P_2O_5 , $Ce(NO_3)_3$ и значению pH (0,6) соответствовал производственному раствору экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Получены зависимости показателей экстракции от концентрации ТБФ в о-ксилоле и концентрации нитрат-ионов, вносимых нитратами магния и кальция, используемыми в качестве высаливателя. Определен состав экстрагируемого органического комплекса церия $Ce(H_2PO_4)(NO_3)_2 \cdot TBP_{орг}$. Рассчитаны константа экстракционного равновесия и энергия Гиббса процесса экстракции. По результатам эксперимента сделан вывод о нецелесообразности использования ТБФ для извлечения Се из фосфорнокислых систем без внесения значительного количества высаливателя.

Ключевые слова: редкоземельные металлы (РЗМ), церий, экстракция, фосфорнокислые системы, трибутилфосфат, высаливатель, сольватное число, Раман-спектры, термодинамическое исследование экстракции, экстракционная фосфорная кислота (ЭФК).

Для цитирования: Черемисина О.В., Сергеев В.В., Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е. Термодинамическое исследование экстракции церия (III) трибутилфосфатом из растворов фосфорной кислоты // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 25–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-25-33.

Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Chirkst D.E., Litvinova T.E.

Thermodynamic investigation of extraction of cerium(III) by tributyl phosphate from phosphoric acid solutions

A mechanism of extraction of cerium by tributyl phosphate (TBP) from phosphate solutions using model and production solutions containing, %: 26–28 P_2O_5 , 1,2–2,8 SO_3 , 0,3–0,8 CaO , 0,1–0,4 Al_2O_3 , 0,3–0,4 Fe_2O_3 , and 0,09–0,1 $REM(NO_3)_3$. A model solution of phosphoric acid corresponded to the industrial solution of extraction phosphoric acid (EPA) by the content of P_2O_5 and $Ce(NO_3)_3$ and value of pH (0,6). Dependences of extraction parameters on the TBP concentration in o-xylene and concentration of nitrate ions introduced by magnesium and calcium nitrates, which are used as a salting-out agent, are found. The composition of the extracted organic complex of cerium $Ce(H_2PO_4)(NO_3)_2 \cdot TBP_{орг}$ is determined. A constant of extraction equilibrium and the Gibbs energy of extraction are calculated. It is concluded by the results of the experiment that it is unreasonable to use TBP to extract Ce from phosphoric acid systems without introducing a considerable amount of the salting-out agent.

Keywords: rare-earth metals (REM), cerium, extraction, phosphoric acid systems, tributyl phosphate, salting-out agent, solvate number, Raman spectra, thermodynamic investigation into extraction, extraction phosphoric acid (EPA).

Citation: Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Chirkst D.E., Litvinova T.E. Termodinamicheskoe issledovanie ekstratsii tseriya (III) tributylfosfatom iz rastvorov fosfornoi kisloty. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 25–33.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-25-33.

Черемисина О.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры общей и физической химии НМСУ «Горный» (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21-я линия, 2). E-mail: ovcheremisina@yandex.ru.

Сергеев В.В. — аспирант этой кафедры. E-mail: sergeev.spmi@yandex.ru.

Чиркст Д.Э. — докт. хим. наук, профессор, заведующий этой кафедрой. E-mail: chirkst47@mail.ru.

Литвинова Т.Е. — канд. техн. наук, доцент этой кафедры. E-mail: viritsa@mail.ru.

Введение

Перспективными и устойчивыми источниками сырья редкоземельных металлов (РЗМ) как цериевой, так и иттриевой групп являются апатитовые концентраты, из которых РЗМ могут быть получены попутно по технологиям переработки руды на удобрения.

Апатитовый концентрат в России перерабатывается в удобрения двумя методами. Для меньшей ($\leq 15\%$) части его объема используется азотно-кислотный метод (предприятия Великого Новгорода, Кирово-Чепецка, Дорогобужа и Россоси) [1]. При вскрытии апатита азотной кислотой до 90 % РЗМ переходят в азотно-фосфорнокислый раствор, не требуя дополнительных расходов на их растворение. Технология извлечения РЗМ при азотно-кислотном вскрытии апатита прошла успешные пилотные испытания в ОАО «Акрон» (г. В. Новгород).

Однако большая часть апатитового концентрата перерабатывается по серно-кислотному способу с получением экстракционных фосфорных кислот (ЭФК): оборотной (ОЭФК) и производной (ПЭФК), содержащих не более 0,1 % РЗМ. Основная масса РЗМ переходит в состав отхода производства — фосфогипса. Процесс извлечения редких земель из фосфогипса отработан в полупромышленном масштабе, но он достаточно трудоемкий и требует значительных затрат на организацию практически дополнительного производства.

Извлечение РЗМ из производственных растворов ЭФК, получаемых в результате переработки апатита серно-кислотным способом, не проводится ввиду отсутствия технологии попутного выделения. Тем не менее ЭФК являются практически готовым сырьем, не требующим предварительной обработки (измельчения, растворения, обогащения), что обуславливает его потенциальную экономическую привлекательность.

Для извлечения РЗМ из кислых растворов предложены различные методы, но все они в основном сводятся к экстракционным, сорбционным или осадительным [2–4]. Для получения концентратов РЗМ, в том числе и для выделения индивидуальных лантаноидов, широко применяют экстракционные способы.

В качестве экстрагентов обычно используют фосфорорганические соединения или карбоновые кислоты [5]. Из фосфорорганических экстрагентов в промышленности РЗМ наибольшее применение

нашли трибутилфосфат (ТБФ) и ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) [6]. Экстракция редкоземельных металлов с помощью ТБФ изучена в нитратных, хлоридных, роданидных системах. Имеются данные об экстракции РЗМ из нитратно-фосфатных растворов [7, 8]. Известно, что сульфаты РЗМ плохо экстрагируются нейтральными фосфорорганическими соединениями, в том числе ТБФ [9].

В работе [7] с целью исследования механизма экстракции РЗМ из нитратно-фосфатных растворов использовали модельные и производственные растворы, содержащие, г/л: 91–266 HNO_3 , 147–201 H_3PO_4 , 5,0–6,2 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (где Ln — сумма РЗМ), 402–549 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В качестве экстрагента применяли ТБФ марки «чистый» без предварительного насыщения его азотной кислотой и без разбавителей, высаливателем служил нитрат аммония. По результатам эксперимента авторы [7] сделали вывод об извлечении значительных количеств РЗМ в органическую фазу с увеличением концентрации высаливателя.

Кроме высаливателя существенное влияние на экстракцию РЗМ оказывает кислотность раствора: при уменьшении значения pH от 1,4 до 0,8 (данные значения pH устанавливали путем нейтрализации азотнокислого раствора аммиачной водой) процент извлечения возрастает с 33 до 88 % для суммы РЗМ цериевой группы. Кроме того, отмечено, что фосфат-ион заметно экстрагируется ТБФ (14–18 %), но анализ органической фазы показал отсутствие стехиометрических соотношений между фосфором и лантаном и наличие нитратных комплексов РЗМ с ТБФ.

С другой стороны, ТБФ как экстрагент используют в процессе эксплуатации технологической системы очистки ЭФК. С 1995 г. в ОАО «Воскресенский НИУиФ» работает опытно-промышленная установка по производству очищенной фосфорной кислоты, получаемой из ЭФК после применения ТБФ для очистки фосфорнокислых растворов [10]. Для производства очищенной фосфорной кислоты используются пульсационные колонны мощностью свыше 15 тыс. т P_2O_5 в год.

В процессе эксплуатации технологической системы очистки ЭФК в экстрагенте накапливаются органические примеси — такие, как дибутилфосфорная кислота, оксиэтилированные алкилфенолы, бутиловый спирт, амины, олеиновая, абиеиновая, стеариновая и нафтенная кислоты, содержащиеся в апатитовом концентрате. Отмечено присутствие в ТБФ и неорганических примесей: фосфорной кис-

лоты, фосфогипса, фосфатов натрия и железа [11]. Однако отсутствуют данные о наличии РЗМ в органической фазе ТБФ после его применения в фосфорнокислых растворах, что может быть обусловлено и крайне низким содержанием РЗМ (0,0035–0,013 г/л) в производственных растворах ЭФК, полученных осаждением полугидрата сульфата кальция.

Цель настоящей работы — термодинамическое исследование экстракции церия (III) трибутилфосфатом из растворов фосфорной кислоты и оценка эффективности использования ТБФ для экстракции РЗМ (на примере церия) из многокомпонентных фосфорнокислых растворов, получаемых в результате серно-кислотной переработки апатита.

Объект и методы исследований

Закономерности процесса экстракции РЗМ посредством ТБФ из фосфорнокислых растворов были изучены с использованием модельных растворов фосфорной кислоты, составы которых по содержанию P_2O_5 и церия соответствовали составу производственных растворов ЭФК, получаемых при переработке апатита по серно-кислотному способу осаждением дигидрата сульфата кальция в условиях ООО «Балаковские минеральные удобрения» (г. Балаково). Состав растворов ЭФК приведен в табл. 1.

Модельный раствор фосфорной кислоты по содержанию P_2O_5 и значению pH соответствовал производственному раствору ПЭФК и содержал от 4,49 до 8,49 ммоль/л церия (III). Контакт фаз и их разделение осуществляли в лабораторных экстракторах ES-8110 с фторопластовой мешалкой. Скорость перемешивания составляла 2000 об/мин и задавалась при помощи автоматического блока управления перемешивающего устройства. Интенсивное перемешивание обеспечивало высокую скорость массопередачи веществ внутри водной и органической фаз и через границу их раздела.

Необходимая продолжительность контакта фаз

для достижения равновесия устанавливалась экспериментально и составляла 30 мин. Длительность расслаивания фаз не превышала 20 мин. Анализ на содержание церия (III) в водной фазе выполняли фотометрическим методом с индикатором арсеназо (III) в ацетатном буферном растворе при $pH = 3$ и длине волны 670 нм [12] и рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра РЕАН. Применяемые в аналитических работах реактивы соответствовали маркам ХЧ и ЧДА. Так как в термодинамических расчетах используется молярная концентрационная шкала, концентрации церия и высаливающих агентов рассчитаны в моль вещества на килограмм растворителя.

Содержание церия (III) в органической фазе определяли следующим образом:

$$C_{\text{орг}} = (C_0 - C_{\text{вод}}) m_{\text{вод}} / m_{\text{орг}}, \quad (1)$$

где C_0 , $C_{\text{вод}}$ — соответственно исходная и равновесная концентрации церия (III) в водной фазе, моль/кг $_{H_2O}$; $C_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе, ммоль/кг $_{\text{орг}}$; $m_{\text{вод}}/m_{\text{орг}}$ — отношение масс воды и органической фазы.

Экспериментальное значение коэффициента распределения церия (III) рассчитывали по формуле

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{вод}}. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

Для выяснения механизма экстракции РЗМ ТБФ и расчета констант экстракционных равновесий в работе использован физико-химический метод сдвига равновесия, основанный на получении зависимости коэффициентов распределения церия (III) между водной и органической фазами от концентрации ТБФ в керосине [5]. Зависимости изучали при постоянной ионной силе $I = 7,12$ моль/кг в присутствии высаливателя $Mg(NO_3)_2$ концентрацией

Таблица 1
Состав, мас.%, растворов ЭФК, использованных в работе

Кислота	Ln	P_2O_5	SO_3	F	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SiO_2
ПЭФК	0,07–0,1	26–28	1,2–1,8	1,4–1,5	0,1–0,4	0,3–0,8	0,3–0,4	0,8–1,1
ОЭФК	0,07–0,08	20–22	1,3–1,5	0,8–1,1	0,1–0,2	0,3–0,8	0,1–0,2	0,7–1,4
Примечание. Температура растворов ЭФК на выходе из аппарата составляла 60–65 °С для ОЭФК и 73–75 °С для ПЭФК. Ln — сумма РЗМ, в основном цериевой подгруппы.								

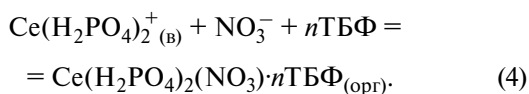
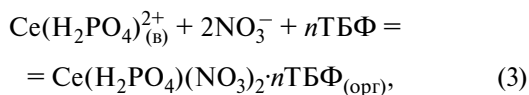
Таблица 2

Значения коэффициента распределения в зависимости от логарифма молярной доли ТБФ ($\ln x_{\text{ТБФ}}$)

$m_{\text{вод}}/m_{\text{орг}}$	Концентрация, ммоль/кг			D	$\ln x_{\text{ТБФ}}$	$\ln D$
	C_0	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$			
2,21	5,597	3,004	5,731	1,908	0,000	0,646
2,25	4,494	2,485	4,524	1,820	-0,511	0,599
2,30	4,494	3,226	2,912	0,903	-0,916	-0,102
2,36	4,494	3,884	1,443	0,371	-1,833	-0,990
2,41	4,494	4,289	0,494	0,115	-2,996	-2,160

2,3 моль/кг. Полученные в результате эксперимента значения коэффициента распределения D в зависимости от логарифма молярной доли ТБФ в разбавителе приведены в табл. 2. Концентрация ТБФ выражена в молярных долях, так как стандартное состояние экстрагента — чистая жидкость с молярной долей $x = 1$.

Экстракционное равновесие выразили следующими уравнениями с учетом существования церия (3+) в фосфорнокислых растворах в виде дигидрофосфатных комплексов первой и второй ступеней координации состава $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ и $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$ [8, 13]:



Выражение закона действующих масс для равновесных реакций (3) и (4) примет вид

$$K = \frac{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{ТБФ}]}{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}][\text{NO}_3^-]^2 \cdot \gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2 [\text{ТБФ}]^n}, \quad (5)$$

$$K = \frac{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3) \cdot n\text{ТБФ}]}{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+][\text{NO}_3^-] \cdot \gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-} [\text{ТБФ}]^n}, \quad (6)$$

где $\gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}}$, $\gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+}$, $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ — коэффициенты активности соответствующих ионов, связанные со среднеионными коэффициентами активности выражениями

$$\gamma_{\pm,1} = \sqrt[3]{\gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2}, \quad (7)$$

$$\gamma_{\pm,2} = \sqrt{\gamma_{\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}}. \quad (8)$$

После подстановки значения D в уравнения (5) и (6) с учетом формул (7) и (8) получаются следующие выражения:

$$K = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot \gamma_{\pm,1}^3 \cdot [\text{ТБФ}]^n}, \quad (9)$$

$$K = \frac{D}{[\text{NO}_3^-] \cdot \gamma_{\pm,2}^2 \cdot [\text{ТБФ}]^n}, \quad (10)$$

логарифмическая форма которых имеет вид

$$\ln D = \ln K + 2\ln[\text{NO}_3^-] + 3\ln\gamma_{\pm,1} + n\ln[\text{ТБФ}] \quad (11)$$

или

$$\ln D = \ln K + \ln[\text{NO}_3^-] + 2\ln\gamma_{\pm,2} + n\ln[\text{ТБФ}]. \quad (12)$$

При постоянной ионной силе зависимость логарифма коэффициента распределения от логарифма молярной доли ТБФ должна быть линейна, причем значение углового коэффициента определяет сольватное число в экстрагируемом комплексе.

На рис. 1 приведена полученная зависимость коэффициента распределения церия (III) от логарифма молярной доли ТБФ, аппроксимируемая следующим уравнением с фактором достоверности $R^2 = 0,98$:

$$\ln D = 0,99\ln x_{\text{ТБФ}} + 0,84. \quad (13)$$

Таким образом, полученное сольватное число для фосфатного комплекса церия составило в пределах удовлетворительной погрешности $n = 1$, что подтверждает возможность существования экстракционных равновесий (3) или (4).

Для определения количества нитрат-ионов, входящих в состав экстрагируемого комплекса, и рас-

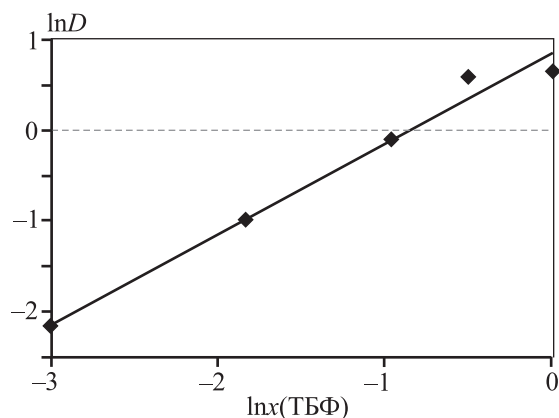


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма молярной доли ТБФ

Таблица 3

Зависимость коэффициента распределения (D) и степени извлечения церия (α) в органическую фазу от концентрации высаливателя $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

$C_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}$, МОЛЬ/КГ	$m_{\text{вод}}/m_{\text{ТБФ}}$	Концентрация, ммоль/кг			D	$\ln D$	I , МОЛЬ/КГ	$\gamma_{\pm}$	α	$\ln a_{\text{NO}_3^-}$
		C_0	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$						
1,23	1,87	6,94	5,49	2,70	0,5	-0,71	3,7	0,33	20,8	-0,21
1,56	1,96	6,52	4,48	4,00	0,9	-0,11	4,7	0,34	31,3	0,06
1,83	2,04	6,19	3,97	4,53	1,1	0,13	5,5	0,34	35,8	0,22
2,30	2,21	5,59	3,00	5,73	1,9	0,64	6,9	0,35	46,3	0,48
2,51	2,21	3,18	1,59	3,51	2,2	0,79	7,5	0,37	50,1	0,62
2,72	2,39	4,08	2,19	4,51	2,1	0,72	8,2	0,37	46,3	0,70
2,96	2,52	3,83	1,85	4,99	2,7	0,99	8,9	0,38	51,7	0,81
4,00	2,82	2,48	0,84	4,65	5,6	1,71	12,0	0,4	66,3	1,16
4,81	3,35	2,09	0,61	4,98	8,1	2,11	14,4	0,34	71,0	1,19
5,33	3,78	1,85	0,55	4,94	9,0	2,20	16,0	0,29	70,5	1,13

чета константы экстракционного равновесия была изучена зависимость $\ln D$ от концентрации высаливателя $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Опыты проводили с использованием ТБФ без разбавителя. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

При определении среднеионных коэффициентов активности электролитов ввиду их слабой зависимости от индивидуальной природы аниона и основной зависимости от зарядов ионов и ионной силы раствора вид аппроксимирующего уравнения устанавливали исходя из наиболее достоверного математического описания справочных данных. Значение среднеионного коэффициента активности принимали равным таковому для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при ионной силе $I = 3,69 \div 15,99$ моль/кг [14].

Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов описывается линейным уравнением с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,96$ (рис. 2):

$$\ln D = 1,92 \ln a_{\text{NO}_3^-} - 0,34. \quad (14)$$

Значение углового коэффициента в уравнении (14), определяемое количеством нитрат-ионов, входящих в состав экстрагируемого комплекса, в пределах погрешности равно 2. Таким образом, экстракционное равновесие соответствует реакции (3).

По величине свободного члена аппроксимации (13) вычислили константу экстракционного равновесия из уравнения (11):

$$\ln K = 0,84 - 2 \ln [\text{NO}_3^-] - 3 \ln \gamma_{\pm}. \quad (15)$$

Концентрация нитрат-ионов в опыте составляла 4,6 моль/кг, значение среднеионного коэффициента активности принимали равным таковому для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при ионной силе $I = 7,12$ моль/кг: $\gamma_{\pm} = 0,346$ [14]. Отсюда значение логарифма константы экстракционного равновесия составило $\ln K = 0,97$.

Значение логарифма константы экстракционного равновесия, вычисленное из аппроксимации (14):

$$\ln K = -0,34 - \ln \gamma_{\pm}, \quad (16)$$

составило $\ln K = 0,74$.

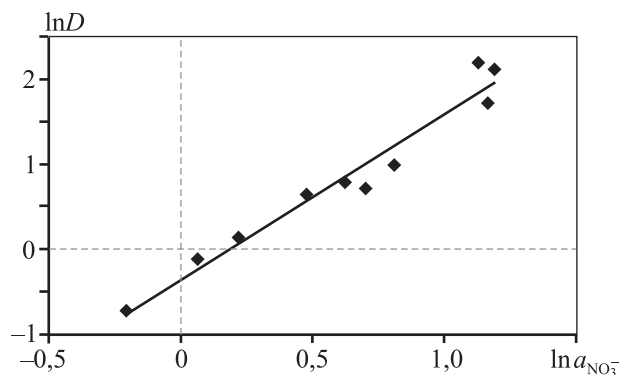


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов в присутствии $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

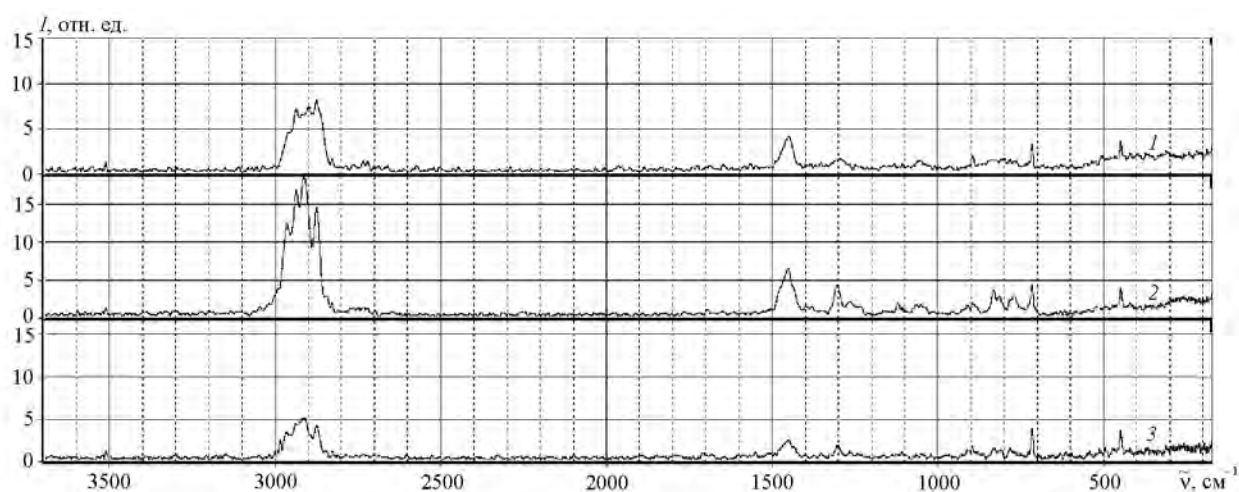


Рис. 3. Раман-спектры ТБФ до (1) и после (2, 3) проведения экстракции
2 — экстракция в 0,5М H_3PO_4 ; 3 — в 2М H_3PO_4

Таким образом, среднее рассчитанное значение логарифма константы экстракционного равновесия реакции (3) равно $0,86 \pm 0,11$.

В результате использования различных вариантов метода сдвига равновесия, основанного на зависимости коэффициента распределения от концентрации экстрагента и концентрации высаливателя и дающего надежные результаты при образовании в системе одного химического соединения [5], получены удовлетворительно согласующиеся между собой величины термодинамических характеристик процесса экстракции: константа экстракционного равновесия $K = 2,36 \pm 0,31$ и значение энергии Гиббса процесса экстракции $\Delta_r G^0 = -2,12 \pm 0,27$ кДж/моль.

Полученное значение константы экстракционного равновесия из фосфорнокислых растворов характеризует небольшое смещение равновесия реакции (3) в сторону экстракции церия. Поэтому использование высаливающих агентов является необходимым условием для извлечения РЗМ из фосфорнокислых растворов ЭФК.

Для подтверждения состава экстрагируемого комплекса исследованы Раман-спектры органической фазы до и после проведения экстракции, представленные на рис. 3.

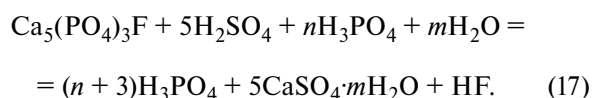
В спектрах ТБФ марки ХЧ и экстрактов наблюдается спектральная полоса с волновым числом $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$, характерная для фосфорильной группы $\text{P}=\text{O}$. Однако увеличение интенсивности спектральной полосы и ее расщепление с появлением полосы в области $\nu = 1100\div 1010 \text{ см}^{-1}$ в спектрах экстракта характеризуют поляризацию связи $\text{P}=\text{O}$ вследствие

образования донорно-акцепторной связи с катионом РЗМ [9, 15].

Наличие в спектрах комбинационного рассеяния экстрактов характеристической линии со значением волнового числа 840 см^{-1} отражает присутствие в составе сольватов группы NO_3^- [15].

Для подтверждения стехиометрического состава сольватного комплекса проведен анализ экстрактов на содержание фосфора рентгенофлуоресцентным методом с использованием методик расчета содержания компонента: Лукса-Туса и стандарт-фона. Содержание фосфора в составе экстрагента с экстрагируемым соединением превышает исходное содержание фосфора в ТБФ на величину, пропорциональную содержанию церия, что соответствует стехиометрическому молярному отношению $\text{Ce}_3^+ : \text{H}_2\text{PO}_4^- = 1 : 1$.

Технологический процесс получения экстракционной фосфорной кислоты заключается в разложении природных фосфатов серной кислотой, сопровождающемся кристаллизацией сульфата кальция и отделением последнего на вакуум-фильтрах. Вскрытие проводят смесью серной и фосфорной кислот по следующей реакции:



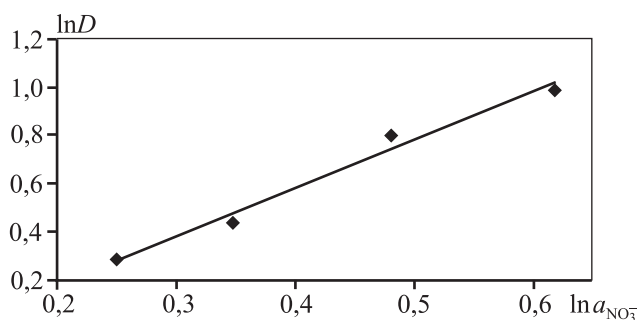
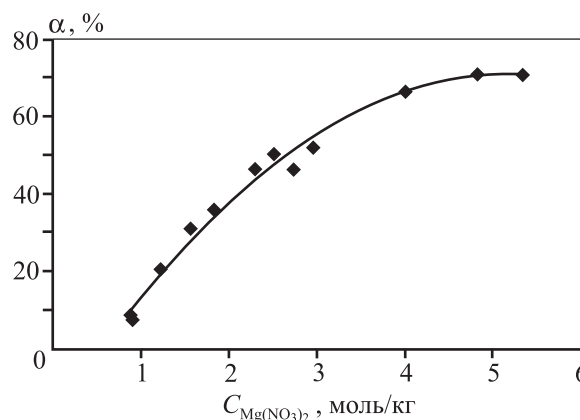
В составе неупаренной ЭФК, получаемой осаждением дигидрата сульфата кальция, содержания не превышают, мас. %: P_2O_5 — 30, CaO — 0,8, MgO — 0,04, сумма РЗМ — 0,1.

Концентрация содержащихся в производствен-

Таблица 4

Зависимость коэффициента распределения от концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

$C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$, МОЛЬ/КГ	$m_{\text{вод}}/m_{\text{ТБФ}}$	Концентрация, ммоль/кг			D	Степень извлечения в органическую фазу α , %	$\gamma_{\pm}$	$\ln a_{\text{NO}_3^-}$
		C_0	$C_{\text{вод}}$	$C_{\text{орг}}$				
1,98	2	3,96	2,283	3,354	1,55	42,4	0,36	0,35
1,83	2	3,9	2,385	3,03	1,34	38,8	0,35	0,25
2,32	2	3,96	1,93	4,061	2,22	51,3	0,35	0,48
2,59	2	3,96	1,734	4,453	2,71	56,2	0,36	0,62

Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов в присутствии $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Рис. 5. Зависимость степени извлечения церия (III) от концентрации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

ном растворе солей кальция и магния недостаточна для обеспечения высаливающего эффекта. Поэтому в фосфорнокислые растворы для извлечения РЗМ необходимо либо вводить в качестве высаливающего агента (соли) нитраты магния или кальция, либо использовать упаренную ЭФК.

Использование $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, по сравнению с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, менее эффективно в силу низкой растворимости различных солей кальция (CaHPO_4 , CaSO_4), образующихся в результате введения нитрата кальция в фосфорнокислые растворы.

При добавлении раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией более 3,0 моль/кг наблюдали выпадение осадков малорастворимых солей кальция из фосфорнокислых растворов. Экстракцию проводили из модельных растворов фосфорной кислоты концентрацией 3,8 моль/л, соответствующей концентрации ПЭФК, с исходным содержанием церия 3,96 ммоль/кг и молярной долей ТБФ, равной 1.

Результаты проведенных экспериментальных исследований приведены в табл. 4.

Зависимость логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов, приведенная на рис. 4, аппроксимируется следующим уравнением

$$\ln D = 1,99 \ln a_{\text{NO}_3^-} - 0,22 \quad (R^2 = 0,98), \quad (18)$$

удовлетворительно совпадающим с выражением (14), что подтверждает рассчитанные значения термодинамических констант.

Величина $\ln K$, полученная из (18), составила $0,86 \pm 0,10$.

Более высокую (вплоть до 70 %) степень извлечения РЗМ из фосфорнокислых растворов в органическую фазу возможно получить при использовании в качестве высаливателя $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 5).

Так как в технологической системе очистки растворов ЭФК из апатитового концентрата уже применяется ТБФ, непрерывно циркулирующий в системе, имеет смысл использовать экстрагент для извлечения РЗМ из фосфорнокислых растворов, получаемых осаждением дигидрата сульфата кальция.

Выводы

1. Изучен процесс экстракции церия (III) «чистым» ТБФ и раствором ТБФ в *o*-ксилоле из модель-

ных фосфорнокислых растворов в присутствии высаливателя $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Из экспериментальных зависимостей коэффициентов распределения церия (III) между водной и органической фазами от концентрации ТБФ в о-ксилоле при постоянной ионной силе, равной 7,12 моль/кг, создаваемой присутствием высаливателя, определено сольватное число в экстрагируемом комплексе, равное единице.

2. Согласно полученной зависимости логарифма коэффициента распределения церия (III) от логарифма активности нитрат-ионов получено значение углового коэффициента, определяющее количество нитрат-ионов, равное 2, что указывает на существование катиона церия в органической фазе в виде комплекса ступени координации состава $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ТБФ}$. Рассчитанные значения константы экстракционного равновесия ($2,36 \pm 0,31$) и энергии Гиббса процесса экстракции ($-2,12 \pm 0,27$ кДж/моль) характеризуют возможность проведения экстракции из фосфорнокислых растворов, эффективность которой определяется присутствием высаливателя $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Организация проведения научных исследований».

Литература

1. *Самонов А.Е., Самонов А.А.* Кто освоит редкоземельный «Клондайк» // *Химия и Бизнес*. 2006. No. 6. С. 57—61.
2. *Белокосов В.И., Смирнова И.П., Лебедев В.Н.* Экстракционное извлечение РЗЭ из редкоземельного апатитового концентрата // *Технология и изучение соединений редких элементов*. Апатиты: Кольский научный центр АН СССР, 1983. С. 143—152.
3. *Пласкин И.Н.* Ионный обмен и экстракция в процессах переработки руд // *Ионообменные и экстракционные методы в химико-обогачительных процессах*. М.: Наука, 1965. С. 3—13.
4. *Гольдинов В.Н., Моисеев С.Д., Новоселов Ф.И.* Комплексная азотно-кислотная переработка фосфатного сырья // *Хим. пром-сть*. 1980. No. 4. С. 225—226.
5. *Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
6. *Пузиков Е.А.* Экстракция азотной кислоты и уранилнитрата разбавленным трибутилфосфатом в присутствии высаливателей и ее математическое описание // *Радиохимия*. 2013. Т. 55. No. 4. С. 302—308.

7. *Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Олевинский М.И.* Экстракция редкоземельных металлов трибутилфосфатом из нитратно-фосфатных систем // *Журн. прикл. химии*. 1968. No. 12. С. 2757—2759.
8. *Wang L., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D., Zhang G.* Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid // *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 101. P. 41—47.
9. *Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.В.* Редкоземельные металлы. М.: Metallurgy, 1987.
10. *Бушуев Н.Н.* Технология глубокой очистки ЭФК — одно из приоритетных направлений малотоннажной химии // *Тр. НИУИФ (К 85-летию)*. М.: НИУИФ, 2004. С. 96—105.
11. *Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Волкова В.В.* и др. Идентификация примесей, накапливающихся в экстрагенте в процессе очистки экстракционной фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом // *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77. No. 9. С. 1425—1429.
12. *Саввин С.Б.* Арсеназо (III). М.: Атомиздат, 1966.
13. *Чиркст Д.Э., Дибров И.А., Черемисина О.В., Мелихов И.В.* Растворимость фосфата церия (III) в фосфорной кислоте // *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65. No. 8. С. 2180—2183.
14. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
15. *Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W.* Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. New Jersey: Wiley and Sons, 2003.

References

1. *Samonov A.E., Samonov A.A.* Kto osvoit redkozemel'nyi «Klondaik» [Who will master the rare earth «Klondike»]. *Khimiya i Biznes*. 2006. No. 6. P. 57—61.
2. *Belokoskov V.I., Smirnova I.P., Lebedev V.N.* Ekstraktsionnoe izvlechenie RZE iz redkozemel'nogo apatitovogo kontsentrata [Solvent extraction rare earth elements from apatite concentrate]. In: *Tekhnologiya i izuchenie soedinenii redkikh elementov* [The technology and studying of rare elements]. Apatity: Kol'skii nauchnyi tsentr AN SSSR, 1983. P. 143—152.
3. *Plaskin I.N.* Ionnyi obmen i ekstraktsiya v protsessakh pererabotki rud [Using of ion exchange and solvent extraction in the processing of ore]. In: *Ionoobmennyye i ekstraktsionnye metody v khimiko-obogatitel'nykh protsessakh* [Using of ion-exchange and extraction in chemical and concentrating processes]. Moscow: Nauka, 1965. P. 3—13.
4. *Gol'dinov V.N., Moiseev S.D., Novoselov F.I.* Kompleksnaya azotno-kislottaya pererabotka fosfatnogo syr'ya [Integra-

- ted processing of phosphate raw materials by nitric acid]. *Khimicheskaya promyshlennost'*. 1980. No. 4. P. 225—226.
5. Vol'dman G.M., Zelikman A.N. Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov [Theory of hydrometallurgical processes]. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2003.
 6. Puzikov E.A. Ekstraktsiya azotnoi kisloty i uralnitrata razbavlenym tributilfosfatom v prisutstvii vysalivatelei i ee matematicheskoe opisanie [Solvent extraction of nitric acid and uranyl nitrate by diluted tributylphosphate in the presence of salting-out agents and the mathematical description of these processes]. *Radiokhimiya*. 2013. Vol. 55. No. 4. P. 302—308.
 7. Golub A.M., Mulyarchuk I.F., Olevinskii M.I. Ekstraktsiya redkozemel'nykh metallov tributilfosfatom iz nitratno-fosfatnykh system [Solvent extraction of rare earth elements from nitrate-phosphate medium by tributylphosphate]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1968. No. 12. P. 2757—2759.
 8. Wang L., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D., Zhang G. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 101. P. 41—47.
 9. Mikhailichenko A.I., Mikhlin E.B., Patrikeev Yu.V. Redkozemel'nye metally [Rare earth metals]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
 10. Bushuev N.N. Tekhnologiya glubokoi ochistki EFK — odno iz prioritetnykh napravlenii malotonnazhnoi khimii [The technology of deep purification of WPA — one of the priorities of low-tonnage chemistry]. In: *Proceedings of NIUIF (To 85-th anniversary)*. Moscow: NIUIF, 2004. P. 96—105.
 11. Lembrikov V.M., Konyakhina L.V., Volkova V.V. Identifikatsiya primesei, nakaplivayushchikhsya v ekstragente v protsesse ochistki ekstraktsionnoi fosfornoi kisloty tri-n-butylfosfatom [Identification of impurities in the extractant, which were accumulated in the purification process of phosphoric acid by tri-n-butyl phosphate]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2004. Vol. 77. No. 9. P. 1425—1429.
 12. Savvin S.B. Arsenazo (III). Moscow: Atomizdat, 1966.
 13. Chirkst D.E., Dibrov I.A., Cheremisina O.V., Melikhov I.V. Rastvorimost' fosfata tseriya (III) v fosfornoi kislote [Solubility of cerium phosphate (III) in phosphoric acid]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1991. Vol. 65. No. 8. P. 2180—2183.
 14. Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Quick reference physico-chemical quantities]. Eds. A.A. Ravdel', A.M. Ponomareva. Leningrad: Khimiya, 1983.
 15. Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W. Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. New Jersey: Wiley and Sons, 2003.

УДК 621.774.37 : 539.319

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-34-38

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВОЛОЧЕНИЯ ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2015 г. Г.Л. Колмогоров, М.В. Снигирева, Е.М. Аверьянова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 16.12.13 г., доработана 03.07.15 г., подписана в печать 06.07.15 г.

Предложена методика определения оптимальных углов волоочильного инструмента для трехкомпонентной заготовки, учитывающая наличие калибрующего пояса волокна и обеспечивающая минимальное значение напряжения волочения. Показано влияние технологических параметров на величину оптимальных углов конусности технологического инструмента. Для стандартных волок с фиксированным углом конусности получено соотношение для расчета оптимальной вытяжки, обуславливающей минимальные значения напряжения волочения.

Ключевые слова: волочение, триметалл, угол волочения, вытяжка, оптимизация.

Для цитирования: Колмогоров Г.Л., Снигирева М.В., Аверьянова Е.М. Оптимизация технологии волочения триметаллических сверхпроводниковых композитов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 34–38.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-34-38.

Kolmogorov G.L., Snigireva M.V., Aver'yanova E.M.*Optimization of drawing technology of trimetallic superconducting composites*

A procedure of determining the optimal angles of the drawing tool for a three-component billet, which takes into account the presence of the finishing die cylinder and provides a minimal drawing stress, is proposed. The influence of manufacturing parameters on the magnitude of optimal conicity angles of the manufacturing tool is shown. The relationship for the calculation of the optimal drawing, which provides minimal drawing stress, is found for standard dies with a fixed conicity angle.

Keywords: drawing, trimetal, drawing angle, drawing, optimization.

Citation: Kolmogorov G.L., Snigireva M.V., Aver'yanova E.M. Optimizatsiya tekhnologii volocheniya trimetallicheskih sverkhprovodnikovyx kompozitov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 34–38. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-34-38.

Введение

В технике широкое применение находят длинномерные триметаллические изделия, получаемые волочением. В частности, к ним относятся низкотемпературные сверхпроводники, включающие оболочку и сердечник из токостабилизирующей меди, а также промежуточный слой, который является композитом, состоящим из ниобиевых волокон в матрице из высокооловянистой бронзы (рис. 1) [1–3].

В настоящее время в России создано широкомаштабное производство низкотемпературных сверхпроводящих материалов для магнитных систем. Это

производство является обязательством России по участию в строительстве международного термоядерного экспериментального реактора (ИТЭР) [4–7].

Технология получения сверхпроводящих материалов — это многоступенчатый процесс. Среди операций, определяющих качество сверхпроводника, важное место занимает процесс многократного волочения с промежуточными термообработками [8, 9]. При этом актуальной задачей является использование технологического инструмента, обеспечивающего минимальное усилие волочения [10].

Колмогоров Г.Л. — докт. техн. наук, профессор кафедры динамики и прочности машин ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). Тел.: (342) 239-13-40. E-mail: dpm@pstu.ru.

Снигирева М.В. — ст. препод. этой кафедры. E-mail: mvsnigireva@yandex.ru.

Аверьянова Е.М. — магистрант этой кафедры. E-mail: lenv92@mail.ru.

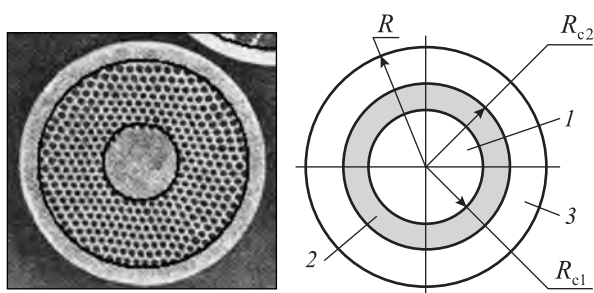


Рис. 1. Расчетная схема триметаллической заготовки

1 – сердечник; 2 – сверхпроводящий слой; 3 – оболочка
 R – радиус проводника; R_{c1} – радиус сердечника;
 R_{c2} – наружный радиус сверхпроводящего слоя

Усилие волочения определяет величину деформации за проход и общее количество переходов многократного волочения.

Цель работы заключалась в определении оптимальных геометрических параметров технологического инструмента при производстве триметаллических сверхпроводников, обеспечивающих минимальные энергозатраты процесса.

Методика исследований

Пластическая деформация при волочении характеризуется коэффициентом вытяжки [11]

$$\lambda = d_0^2 / d_1^2, \quad (1)$$

где d_0 и d_1 – диаметры сечения биметаллической заготовки соответственно на входе в инструмент и выходе из него.

При волочении триметаллической заготовки полагаем, что коэффициент вытяжки для центральной части (сердечника), промежуточного слоя и наружной части (оболочки) один и тот же.

Оптимизация технологического инструмента заключается в определении его оптимального угла конусности (α_b) (рис. 2), обеспечивающего минимальный расход энергии при волочении, что позволяет увеличить единичные обжатия (вытяжку) за счет снижения вероятности обрыва переднего конца заготовки и повысить стойкость технологического инструмента.

В настоящее время из существующих формул для определения напряжения волочения проволоки и прутков наиболее применимой является формула И.Л. Перлина [11]:

$$\sigma_{\text{вол}} = \ln \lambda [\sigma_s + f \operatorname{ctg} \alpha_n (\sigma_s - \sigma_q)] + \sigma_q, \quad (2)$$

где σ_s – среднее по зоне деформации сопротивление деформации протягиваемой заготовки; f – коэффи-

циент внешнего трения между инструментом и заготовкой в зоне деформации; α_n – приведенный угол конусности волочильного инструмента; σ_q – напряжение противонапряжения.

Формула (2) широко используется в инженерной практике, однако она не дает возможности определения оптимального значения угла конусности волочильного инструмента. Данное обстоятельство связано с тем, что множитель $\ln \lambda$ в формуле (2), характеризующий степень деформации при волочении, не учитывает дополнительные сдвиговые деформации на входе в технологический инструмент и выходе из него.

Уточнение степени деформации при деформировании в коническом технологическом инструменте выполнено в работе [12], в соответствии с которым средняя по сечению степень деформации определяется как

$$\varepsilon_{\text{ср}} = \ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_b, \quad (3)$$

где α_b – угол наклона образующей рабочего конуса волокна к оси волочения.

С учетом сдвиговых деформаций (3) формула (2) принимает вид

$$\sigma_{\text{вол}} = \left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_b \right) [\sigma_s + f \operatorname{ctg} \alpha_n (\sigma_s - \sigma_q)] + \sigma_q. \quad (4)$$

Учет дополнительных сдвиговых деформаций позволяет определить оптимальные углы конусности волочильного технологического инструмента из условий минимума напряжения волочения:

$$\partial \sigma_{\text{вол}} / \partial \operatorname{tg} \alpha_b = 0. \quad (5)$$

Другим недостатком формулы (2) является наличие приведенного угла волокна (α_n), который ре-

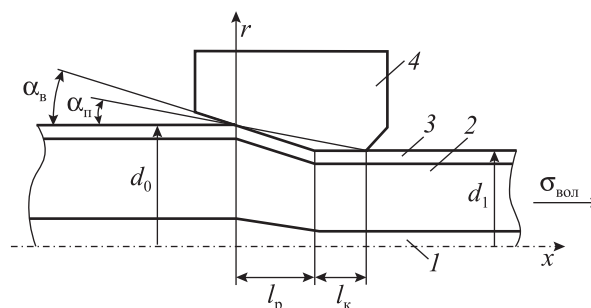


Рис. 2. Схема волочения

триметаллической сверхпроводниковой заготовки
1 – сердечник; 2 – промежуточный слой; 3 – оболочка; 4 – волокна
 α_n – приведенный угол конусности инструмента; l_k – длина калибрующего пояса; l_p – протяженность очага деформации

комендуется принимать равным из соотношения $\operatorname{tg} \alpha_{\Pi} = 0,65 \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}}$ [11].

На самом деле $\operatorname{tg} \alpha_{\Pi}$ может изменяться в широком диапазоне в зависимости от длины калибрующего пояска волокна. Из геометрических соотношений рис. 2 следует

$$\operatorname{tg} \alpha_{\Pi} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_{\text{в}}}{1 + \bar{l}_{\text{к}}}, \quad (6)$$

где $\bar{l}_{\text{к}} = l_{\text{к}}/l_{\text{р}}$ — относительная длина калибрующего пояска; $l_{\text{к}}$ — длина калибрующего пояска; $l_{\text{р}}$ — протяженность очага деформации.

Формула (4) с учетом соотношения (6) применена в отдельности для внутренней части (сердечника), промежуточной части (композиционного сверхпроводникового слоя) и наружной части (оболочки) триметаллической заготовки.

Для сердечника, учитывая отсутствие его проскальзывания относительно оболочки, полагаем в формуле (4), что коэффициент трения равен нулю. Напряжение волочения при деформации сердечника определяется соотношением

$$\sigma_{\text{вол1}} = \left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}} \right) \sigma_{s1} + \sigma_q, \quad (7)$$

где σ_{s1} — сопротивление деформации материала сердечника.

Напряжению волочения (7) соответствует затраченное на пластическую деформацию сердечника усилие

$$P_1 = F_1 \left[\left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}} \right) \sigma_{s1} + \sigma_q \right], \quad (8)$$

где $F_1 = \pi R_{\text{с1}}^2$ — площадь сечения сердечника на выходе из инструмента.

Аналогично, учитывая отсутствие проскальзывания промежуточного сверхпроводящего слоя триметаллической заготовки относительно токостабилизирующих слоев сердечника и оболочки, напряжение волочения этого слоя определяется соотношением

$$\sigma_{\text{вол2}} = \left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}} \right) \sigma_{s2} + \sigma_q, \quad (9)$$

где σ_{s2} — сопротивление деформации материала промежуточного слоя триметаллической заготовки.

Промежуточный сверхпроводящий слой представляет собой трансверсально-изотропную композиционную конструкцию, и его сопротивление пластической деформации определяется как средневзвешенное значение по сечению [13]:

$$\sigma_{s2} = c \sigma_{sF} + (1 - c) \sigma_{sM}, \quad (10)$$

где c — объемное содержание сверхпроводящего волокна с сопротивлением деформации σ_{sF} ; σ_{sM} — сопротивление пластической деформации материала матрицы.

Доля усилия волочения, приходящегося на пластическую деформацию промежуточного слоя композиционной заготовки, составит

$$P_2 = F_2 \left[\left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}} \right) \sigma_{s2} + \sigma_q \right], \quad (11)$$

где $F_2 = \pi(R_{\text{с2}}^2 - R_{\text{с1}}^2)$ — площадь сечения промежуточного слоя триметаллической заготовки на выходе из инструмента.

Для внешней оболочки, находящейся в контакте с волочильным инструментом, напряжение волочения определяется соотношением

$$\sigma_{\text{вол3}} = \left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}} \right) \left[\sigma_{s3} + f \frac{1 + \bar{l}_{\text{к}}}{\operatorname{tg} \alpha_{\text{в}}} (\sigma_{s3} - \sigma_q) \right] + \sigma_q, \quad (12)$$

где σ_{s3} — сопротивление деформации материала оболочки.

Напряжению волочения оболочки (12) соответствует затраченное на пластическую деформацию оболочки усилие

$$P_3 = F_3 \left\{ \left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}} \right) \times \right. \\ \left. \times \left[\sigma_{s3} + f \frac{1 + \bar{l}_{\text{к}}}{\operatorname{tg} \alpha_{\text{в}}} (\sigma_{s3} - \sigma_q) \right] + \sigma_q \right\}, \quad (13)$$

где $F_3 = \pi(R^2 - R_{\text{с2}}^2)$ — площадь сечения оболочки на выходе.

Общее усилие при деформировании триметаллической заготовки будет равно

$$P_{\text{вол}} = P_1 + P_2 + P_3, \quad (14)$$

что после подстановки выражений (8), (11), (13) и преобразований составляет

$$P = \left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}} \right) \times \\ \times \left[\sigma_{s1} F_1 + \sigma_{s2} F_2 + \sigma_{s3} F_3 + f \frac{1 + \bar{l}_{\text{к}}}{\operatorname{tg} \alpha_{\text{в}}} (\sigma_{s3} - \sigma_q) F_3 \right] + \\ + \sigma_q (F_1 + F_2 + F_3). \quad (15)$$

Данному усилию соответствует усредненное по сечению триметаллической композиционной заготовки значение напряжения волочения

$$\sigma_{\text{вол}} = \left(\ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{в}} \right) \times \left[\sigma_{s1} \bar{F}_1 + \sigma_{s2} \bar{F}_2 + \sigma_{s3} \bar{F}_3 + f \frac{1 + \bar{l}_{\text{к}}}{\operatorname{tg} \alpha_{\text{в}}} (\sigma_{s3} - \sigma_q) \bar{F}_3 \right] + \sigma_q, \quad (16)$$

где $\bar{F}_1 = F_1/F$, $\bar{F}_2 = F_2/F$, $\bar{F}_3 = F_3/F$ — относительные площади после прохода каждого из слоев, составляющих триметаллическую сверхпроводниковую композиционную заготовку.

Результаты и их обсуждение

Формула (16) позволяет определить оптимальные углы конусности волоочильного инструмента из условия минимума напряжения волочения (5). Продифференцировав выражение (16) согласно условию (5), после преобразований, с учетом того, что и сердечник, и оболочка заготовки состоят из меди ($\sigma_{s1} \cong \sigma_{s3}$), получим оптимальное значение угла конусности инструмента:

$$\alpha_{\text{в}}^{\text{опт}} = \operatorname{arctg} 1,14 \sqrt{\frac{f \ln \lambda (\sigma_{s1} - \sigma_q) (1 + \bar{l}_{\text{к}}) \bar{F}_1}{\sigma_{s1} (\bar{F}_1 + \bar{F}_3) + \sigma_{s2} \bar{F}_2}}. \quad (17)$$

При отсутствии противонапряжения ($\sigma_q = 0$), что характерно для большинства случаев, оптимальный угол не зависит от сопротивления деформации материалов сердечника и оболочки и определяется соотношением

$$\alpha_{\text{в}}^{\text{опт}} = \operatorname{arctg} 1,14 \sqrt{\frac{f \ln \lambda \sigma_{s1} (1 + \bar{l}_{\text{к}}) \bar{F}_1}{\sigma_{s1} (\bar{F}_1 + \bar{F}_3) + \sigma_{s2} \bar{F}_2}}. \quad (18)$$

На рис. 3 приведены расчетные значения оптимальных углов волоочильного инструмента триметаллической заготовки в зависимости от относительной длины калибрующего пояска. При расчетах коэффициент трения принимался равным 0,05, что соответствует волочению упрочненной меди [11]; относительные площади сердечника, промежуточного слоя и оболочки равны 0,05, 0,4 и 0,55 соответственно; сопротивление деформации материалов сердечника и оболочки составляет 310 МПа, промежуточного слоя — 290 МПа [14, 15].

Из рис. 3 следует, что с увеличением длины калибрующего пояска оптимальные углы возрастают. Повышение вытяжки λ также приводит к росту оптимальных углов конусности технологического инструмента.

Геометрия волоочильного инструмента, как правило, стандартизирована, поэтому для стандартных

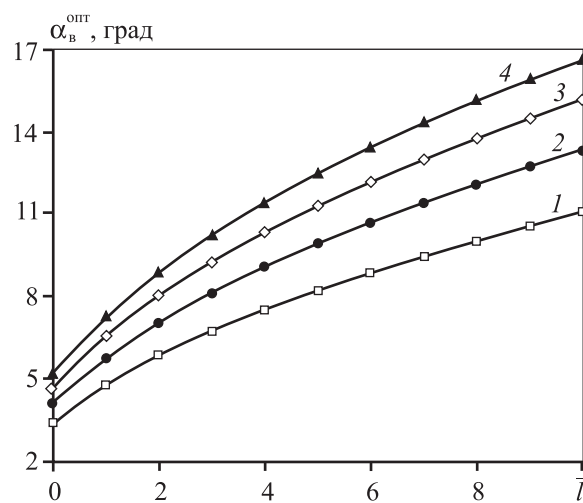


Рис. 3. Оптимальные углы при волочении

1 — $\lambda = 1,10$; 2 — 1,15; 3 — 1,20; 4 — 1,25

углов могут быть рекомендованы оптимальные значения коэффициента вытяжки, обеспечивающие минимальное напряжение волочения. Разрешая соотношение (18) относительно λ , получим выражение для оптимальной вытяжки триметаллической заготовки

$$\lambda_{\text{опт}} = \exp \left\{ 0,77 \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_{\text{в}} [\sigma_{s1} (\bar{F}_1 + \bar{F}_3) + \sigma_{s2} \bar{F}_2]}{f \sigma_{s1} (1 + \bar{l}_{\text{к}}) \bar{F}_1} \right\}. \quad (19)$$

Выводы

1. Рассмотрена методика определения оптимальных углов волоочильного инструмента для трехкомпонентной заготовки, учитывающая наличие калибрующего пояска волокна. Ее применение позволяет минимизировать напряжение волочения.

2. Изучено влияние технологических параметров на величину оптимальных углов конусности технологического инструмента.

3. Для стандартных волок с фиксированным углом конусности предложена формула для определения оптимальной вытяжки, обеспечивающей минимальные значения напряжения волочения.

Литература

1. Шиков А.К., Никулин А.Д., Силаев А.Г., Воробьева А.Е., Панцырный В.И., Ведерников Г.П., Дергунова Е.А., Потанина Л.В., Плашкин Э.И., Судьев С.В. Разработка сверхпроводников для магнитной системы ИТЭР в России // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2003. No. 1. С. 36—43.

2. *Высоцкий В.С.* Крупномасштабные применения сверхпроводимости спустя столетие после ее открытия // *Электричество*. 2014. No. 11. С. 4—16.
3. *Flukiger R.* Materials for classical and high-Tc superconducting tapes and wires at 4.2 K // *Supercond. Sci. Technol.* 1997. Vol. 10. P. 872—875.
4. Сверхпроводимость: Опыт создания высокотехнологичного производства в ОАО «Чепецкий механический завод» // *Нанотехнологии, экология пр-ва*. 2009. No. 1. С. 80—83.
5. *Sessler A.M., Stix T.H., Rosenbluth M.N.* Build the international thermonuclear experimental reactor? // *Phys. Today*. June 1996. P. 22—25.
6. *Вишнева В.О.* Принципы технологического маркетинга сверхпроводников как объекта наноиндустрии // *Цвет. металлы*. 2013. No. 7 (847). С. 15—22.
7. *Devred A., Backbier I., Bessette D., Bevillard G., Gardner M., Jong C., Lillaz F., Mitchell N., Romano G., Vostner A.* Challenges and status of ITER conductor production. // *Supercond. Sci. Technol.* 2014. Vol. 27. No. 4. P. 044001.
8. *Никулин А.Д., Шиков А.К., Силаев А.Г., Воробьева А.Е., Давыдов И.И., Чукин А.М., Малафеева О.В., Панцырный В.И., Хлебова Н.Е., Беляков Н.А., Мареев К.А.* Способ изготовления композитного сверхпроводника на основе соединения Nb₃Sn: Пат. 2069399 (РФ). 1996.
9. *Young M., Gregory E., Adam E., Marancik W.* Fabrication and properties of an aluminum-stabilized NbTi multifilament superconductor // *Adv. Cryogen. Eng.* 1978. Vol. 24. P. 383—388.
10. *Колмогоров В.Л.* Механика обработки металлов давлением. Екатеринбург: Изд-во УГТУ—УПИ, 2001.
11. *Перлин И.Л., Ерманок М.З.* Теория волочения. М.: Металлургия, 1971.
12. *Колмогоров Г.Л., Филиппов В.Б., Кузнецова Е.В., Трофимов В.Н.* Степень деформации при волочении композитной заготовки. // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2004. No. 5. С. 39—42.
13. *Кристensen Р.* Введение в механику композитов / Пер. с англ. М.: Мир, 1982.
14. *Anne W. West, Rees D. Rawlings.* The microstructure and mechanical properties of Nb₃Sn filamentary superconducting composites // *J. Mater. Sci.* 1979. Vol. 14. Iss. 5. P. 1179—1186.
15. *Shojiro Ochiai, Kozo Osamura.* Strength and elongation of multifilamentary Nb₃Sn superconducting composite materials with small amounts of Nb₃Sn compound // *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22. Iss. 6. P. 2175—2180.
1. *Shikov A.K., Nikulin A.D., Silaev A.G., Vorob'eva A.E., Pant-syrnyi V.I., Vedernikov G.P., Dergunova E.A., Potanina L.V., Plashkin E.I., Sud'ev S.V.* Razrabotka sverhprovodnikov dlya magnitnoj sistemy ITER v Rossii [The development of superconductors for the ITER magnet system in Russia]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2003. No. 1. P. 36—43.
2. *Vysockij V.S.* Krupnomasshtabnye primeneniya sverhprovodimosti spustya stoletie posle ee otkrytiya [Large-scale application of superconductivity a century after its discovery]. *Elektrichestvo*. 2014. No. 11. P. 4—16.
3. *Flukiger R.* Materials for classical and high-Tc superconducting tapes and wires at 4.2 K. *Supercond. Sci. Technol.* 1997. Vol. 10. P. 872—875.
4. Sverhprovodimost': Opyt sozdaniya vysokotekhnologichnogo proizvodstva v ОАО «Чепецкий механический завод» [Superconductivity: Experience in creating high-tech production at JSC «Chepetsky Mechanical Plant»]. *Nanotekhnologii, ehkologiya proizvodstva*. 2009. No. 1. P. 80—83.
5. *Sessler A.M., Stix T.H., Rosenbluth M.N.* Build the International thermonuclear experimental reactor? *Phys. Today*. June 1996. P. 22—25.
6. *Vishnyova V.O.* Principy tekhnologicheskogo marketinga sverhprovodnikov kak ob"ekta nanoindustrii [Principles of technology marketing superconductors as an object nanoindustry]. *Tsvetnye metally*. 2013. No. 7 (847). P. 15—22.
7. *Devred A., Backbier I., Bessette D., Bevillard G., Gardner M., Jong C., Lillaz F., Mitchell N., Romano G., Vostner A.* Challenges and status of ITER conductor production. *Supercond. Sci. Technol.* 2014. Vol. 27. No. 4. P. 044001.
8. *Nikulin A.D., Shikov A.K., Silaev A.G., Vorob'eva A.E., Davydov I.I., Chukin A.M., Malafeeva O.V., Pantsyrnyi V.I., Khlebova N.E., Belyakov N.A., Mareev K.A.* Sposob izgotovleniya kompozitnogo sverhprovodnika na osnove soedineniya Nb₃Sn [A method of manufacturing a composite superconductor-based compound Nb₃Sn]: Pat. 2069399 (RF). 1996.
9. *Young M., Gregory E., Adam E., Marancik W.* Fabrication and properties of an aluminum-stabilized nbtifilament superconductor. *Adv. Cryogen. Eng.* 1978. Vol. 24. P. 383—388.
10. *Kolmogorov V.L.* Mekhanika obrabotki metallov davleniem [Mechanics metal forming]. Ekaterinburg: Izdatel'stvo UGTU—UPI, 2001.
11. *Perlin I.L., Ermanok M.Z.* Teoriya volocheniya [The theory of drawing]. M.: Metallurgiya, 1971.
12. *Kolmogorov G.L., Filippov V.B., Kuznecova E.V., Trofimov V.N.* Stepen' deformacii pri volochenii kompozitnoj zagotovki [The degree of deformation in the drawing of the composite perform]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2004. No. 5. P. 39—42.
13. *Kristensen R.* Vvedenie v mekhaniku kompozitov [Introduction to the mechanics of composites]. M.: Mir, 1982.
14. *Anne W. West, Rees D. Rawlings.* The microstructure and mechanical properties of Nb₃Sn filamentary superconducting composites. *J. Mater. Sci.* 1979. Vol. 14. Iss. 5. P. 1179—1186.
15. *Shojiro Ochiai, Kozo Osamura.* Strength and elongation of multifilamentary Nb₃Sn superconducting composite materials with small amounts of Nb₃Sn compound. *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22. Iss. 6. P. 2175—2180.

References

1. *Shikov A.K., Nikulin A.D., Silaev A.G., Vorob'eva A.E., Pant-syrnyi V.I., Vedernikov G.P., Dergunova E.A., Potanina L.V., Plashkin E.I., Sud'ev S.V.* Razrabotka sverhprovodnikov dlya magnitnoj sistemy ITER v Rossii [The development of superconductors for the ITER magnet system in Russia]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2003. No. 1. P. 36—43.

УДК 621.7.011

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-39-45

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ НА ПРЕДЕЛЬНУЮ ПЛАСТИЧНОСТЬ МЕДНОЙ КАТАНКИ М00К

© 2015 г. Д.И. Вичужанин, С.Е. Шихов, С.В. Смирнов, Р.В. Чурбаев

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 15.10.13 г., подписана в печать 03.09.14 г.

Получена диаграмма пластичности медной катанки в зависимости от коэффициента напряженного состояния (k) и коэффициента Лодэ–Надаи (μ_σ). Область использования этой диаграммы для расчетов поврежденности ограничивается значениями $k < 1,4$; $-1 < \mu_\sigma < 0$. Для построения диаграммы пластичности проводились испытания на кручение цилиндрических образцов, на растяжение цилиндрических и плоских образцов на воздухе и в камере с регулируемым давлением жидкости, которые варьировались от 49 до 375 МПа. Полученная диаграмма пластичности в дальнейшем будет служить для расчетов поврежденности медной катанки в процессах волочения, по результатам которых будут выработаны рекомендации по снижению обрывности проволоки при волочении.

Ключевые слова: диаграмма пластичности, модель поврежденности, техника высоких давлений.

Для цитирования: Вичужанин Д.И., Шихов С.Е., Смирнов С.В., Чурбаев Р.В. Влияние напряженного состояния на предельную пластичность медной катанки М00К // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 39–45.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-39-45.

Vichuzhanin D.I., Shikhov S.E., Smirnov S.V., Churbaev R.V.

Influence of the stressed state on the limiting plasticity of M00K copper rolled wire

A fracture locus of copper rolled wire depending on the stressed-state coefficient (k) and Lode–Nadai coefficient (μ_σ) is constructed. The region of using this fracture locus to calculate the damage is limited by values $k < 1,4$ and $-1 < \mu_\sigma < 0$. To construct the fracture locus, we performed twisting tests of cylindrical samples and tension tests of cylindrical and plane samples in air and in a chamber with a controlled liquid pressure, which was varied from 49 to 375 MPa. The constructed fracture locus will be further used for the calculations of damage of copper rolled wire in drawing processes, by the results of which, recommendations for lowering the wire breakage during drawing will be elaborated.

Keywords: fracture locus, damage model, high-pressure technique.

Citation: Vichuzhanin D.I., Shikhov S.E., Smirnov S.V., Churbaev R.V. Vliyanie napryazhennogo sostoyaniya na predel'nyuyu plastichnost' mednoi katanki M00K. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2015. No. 5. P. 39–45. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-39-45.

Введение

В настоящее время в производстве медной проволоки наблюдается тенденция уменьшения конечного размера и увеличения производительности.

В связи с этим при волочении проволоки одной из наиболее важных проблем является ее обрывность. В работах [1–3] в качестве основных причин обрыв-

Вичужанин Д.И. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИМАШ УрО РАН (620219, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). Тел.: (343) 375-35-96. Факс: (343) 374-53-30. E-mail: mmm@imach.uran.ru.

Шихов С.Е. — аспирант этого института. E-mail: invisible_serg@mail.ru.

Смирнов С.В. — докт. техн. наук, зам. директора по науке этого института. Тел.: (343) 374-40-76. Факс: (343) 374-53-30. E-mail: svb@imach.uran.ru.

Чурбаев Р.В. — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Института физики металлов УрО РАН (620219, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18). Тел.: (343) 378-38-26. E-mail: churbaevravitl@gmail.ru.

ности медной проволоки рассматриваются инородные включения и значительные растягивающие напряжения.

Выявление механизма обрыва проволоки — весьма актуальная задача, решение которой позволит в дальнейшем разработать мероприятия по снижению вероятности наступления такой ситуации. На наш взгляд, обрывность проволоки в значительной мере зависит от деформационных свойств медной катанки, которые характеризуются различными параметрами напряженно-деформированного состояния. Так, в работах [4—6] показано существенное влияние гидростатического давления на деформационную способность металла. В качестве критерия, позволяющего оценить деформационную способность материала, может быть использована величина поврежденности. Впервые кинематические уравнения накопления поврежденности были предложены авторами [7] и [8]. В работе [9] применяется параметр поврежденности D , который прямо пропорционален эквивалентной пластической деформации и обратно пропорционален функции параметров напряженного состояния.

Феноменологические модели разрушения металлов при больших пластических деформациях были разработаны В.Л. Колмогоровым и представителями его научной школы [10—12]. Под поврежденностью понимается скалярный параметр ω [12], который изменяется от 0 в начальный момент деформации до 1 при разрушении. В общем случае можно выделить два критических значения поврежденности: $\omega^* = 0,2 \div 0,4$ и $\omega^{**} = 0,6 \div 0,8$. Если в результате деформации накопленная поврежденность находится в интервале $0 < \omega < \omega^*$, то при последующем отжиге наблюдается полное «залечивание» поврежденности. Если поврежденность соответствует интервалу $\omega^* < \omega < \omega^{**}$, то она залечивается не полностью, при этом после отжига ее накопление происходит с меньшей интенсивностью. Значения ω^* и ω^{**} не одинаковы для разных материалов.

В соответствии с теорией поврежденность ω может быть определена по формуле

$$\omega = \int_0^{\Lambda} \hat{B}(\Lambda) \frac{d\Lambda}{\Lambda_p}, \quad (1)$$

где $\Lambda = \sqrt{\frac{2}{3}[(\epsilon_{11} - \epsilon_{22})^2 + (\epsilon_{22} - \epsilon_{33})^2 + (\epsilon_{33} - \epsilon_{11})^2]}$ — сте-

пень деформации сдвига; ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} — главные деформации; $\hat{B}(\Lambda)$ — функция, зависящая от степени

немонотонности процесса; $\Lambda_p(k, \mu_\sigma)$ — степень деформации сдвига, накопленная образцом к моменту разрушения при механических испытаниях в условиях монотонного деформирования при постоянных на всем процессе деформирования величинах k и μ_σ . Величина Λ_p является мерой пластичности металла, т.е. его способности подвергаться деформированию без разрушения. Пластичность Λ_p является функцией коэффициента напряженного состояния k и коэффициента Лодэ—Надаи μ_σ , которые можно определить по формулам

$$k = \frac{\sigma}{T}, \quad \mu_\sigma = 2 \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\sigma_{11} - \sigma_{33}} - 1, \quad (2)$$

где $\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ — среднее нормальное напряжение; $T = \sqrt{0,5 S_{ij} S_{ij}}$ — интенсивность касательных напряжений; S_{ij} — компоненты девиатора напряжений; σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} — главные напряжения. Совокупность параметров k и μ_σ однозначно характеризует напряженное состояние при пластической деформации; кроме того, являясь безразмерными, они позволяют сопоставлять напряженное состояние материалов с различным уровнем прочностных свойств. Графическая интерпретация функции $\Lambda_p(k, \mu_\sigma)$ называется диаграммой пластичности.

Целью работы являлось построение диаграммы пластичности медной катанки, которая позволит в дальнейшем выполнить расчеты поврежденности при волочении медной проволоки и выработать рекомендации по снижению ее обрывности.

Материал для исследования и механические свойства

Была исследована медная катанка производства ЗАО СП «Катур-Инвест» (г. Верхняя Пышма), которая изготавливается из медных катодов марки М00К (содержание меди 99,99 %) производства ОАО «Урал-электромедь» (г. Верхняя Пышма).

Для определения механических свойств катанки проводились испытания цилиндрических образцов на растяжение на испытательной установке INSTRON 8801. По результатам испытаний на растяжение была построена кривая упрочнения σ_s — ϵ . Сопротивление деформации до момента начала образования шейки определяли по формуле

$$\sigma_s = F_i / A_i, \quad (3)$$

где F_i — текущее усилие нагружения, A_i — текущая площадь поперечного сечения образца.

После образования шейки сопротивление деформации находили по формуле Давиденкова—Спиритоновой [13]:

$$\sigma_s = \frac{F_i}{A_i \left(1 + \frac{d_i}{8R_i}\right)}, \quad (4)$$

где d_i/R_i — безразмерный параметр, характеризующий форму шейки образца; d_i — текущий минимальный диаметр образца; R_i — текущий минимальный радиус кривизны образующей линии в шейке. Параметры d и R определяли в процессе испытания при помощи бесконтактного оптического комплекса «StrainMaster» для анализа формы, полей перемещений и деформаций.

Величину ε при растяжении вычисляли следующим образом:

$$\varepsilon = 2 \ln(d_0/d_i), \quad (5)$$

где d_0 — начальный диаметр образца. По результатам расчетов кривая упрочнения была аппроксимирована полиномом:

$$\sigma_s = 0,2\varepsilon^5 - 5,4\varepsilon^4 + 53,5\varepsilon^3 - 244,7\varepsilon^2 + 626,6\varepsilon + 190,75 \text{ [МПа]}. \quad (6)$$

Построение диаграммы пластичности

Для определения функции $\Lambda_p = \Lambda_p(k, \mu_\sigma)$ были выполнены испытания на кручение, растяжение цилиндрических и плоских образцов при атмосферном давлении, а также в камере с регулируемым давлением жидкости. Использование техники высоких давлений [12] позволяет в широком диапазоне варьировать коэффициент напряженного состояния k . Проведение различных видов испытаний дает возможность варьировать коэффициент Лодэ—Надаи μ_σ .

1. Испытания на кручение цилиндрических образцов

В данном виде испытаний $\mu_\sigma = 0$ и $k = 0$, и эти коэффициенты неизменны на протяжении всего процесса испытания. По результатам 38 стандартных испытаний на кручение определяли накопленную степень деформации сдвига Λ_p (пластичность) на боковой поверхности образца в момент разрушения. Была использована формула

$$\Lambda_p = \sqrt{3}\varepsilon = QR/l, \quad (7)$$

где Q — угол закручивания, рад; R — радиус образца, мм; l — рабочая длина образца.

Выполнен статистический анализ выборки полученных значений [14]. В рамках статистического анализа определены:

— среднее значение накопленной степени деформации сдвига:

$$\bar{\Lambda}_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Lambda_{p_i};$$

— стандартное отклонение: $S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Lambda_{p_i} - \bar{\Lambda}_p)^2}$,

а также выполнен отсев грубых погрешностей с использованием критерия Стьюдента.

По результатам статистического анализа установлено среднее значение пластичности при кручении: $\bar{\Lambda}_p = 7,28$.

2. Испытания на растяжение цилиндрических образцов на воздухе и в камере с регулируемым давлением жидкости

Испытания на воздухе выполняли с помощью испытательной установки INSTRON 8801.

Испытания под давлением жидкости проводили с использованием испытательной установки высокого давления [15].

В этих испытаниях коэффициент $\mu_\sigma = -1$ на протяжении всего процесса испытания. Коэффициент напряженного состояния меняется в интервале $-4 < k < 1,5$ в зависимости от прикладываемого гидростатического давления. По результатам испытаний были получены зависимости изменения коэффициента напряженного состояния k от деформации в процессе испытания вплоть до разрушения (рис. 1).

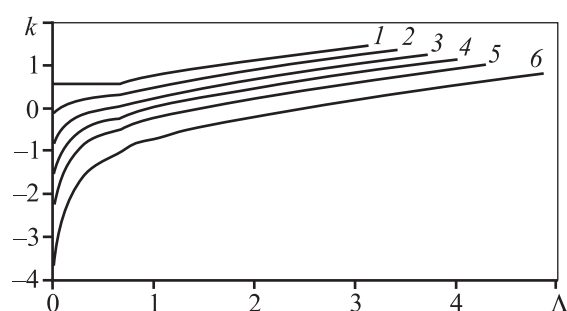


Рис. 1. Изменение показателя напряженного состояния k в процессе деформации цилиндрических образцов при различных давлениях жидкости в испытательной камере p , МПа: 1 — 0,1 (на воздухе); 2 — 49; 3 — 98; 4 — 147; 5 — 196; 6 — 294

Коэффициент k определяли по формуле [16]

$$k = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{3}{4} \frac{d}{R} \right) - \frac{\sqrt{3}p}{\sigma_s}, \quad (8)$$

где p — давление в испытательной камере. Величину σ_s рассчитывали с помощью (6), отношение d/R — по уравнению [16]:

$$d/R = (\Lambda - \Lambda_n)^{0,81}, \quad (9)$$

где Λ_n — степень деформации сдвига, соответствующая моменту начала образования шейки.

Так как давление жидкости в камере не влияет на формообразование [4], то величина Λ_n должна быть одной и той же при испытаниях на воздухе и под различными давлениями жидкости. Поэтому ее определяли по результатам испытаний образцов на воздухе с использованием бесконтактного оптического комплекса «StrainMaster». Было установлено, что $\Lambda_n = 0,658$.

3. Испытания на растяжение плоских образцов на воздухе и в камере с регулируемым давлением жидкости

В данном виде испытаний коэффициент Лоде—Надаи и коэффициент напряженного состояния изменялись в следующих интервалах: $-1 < \mu_\sigma < 0$; $-4 < k < 1,4$. Так как при испытаниях плоских образцов в камере с регулируемым давлением жидкости оценить напряженное состояние достаточно сложно, при этом аналитических решений, подобных формуле (8), обнаружено не было, то величины k и μ_σ определяли по результатам моделирования процесса методом конечных элементов в среде ANSYS. Достоверность результатов моделирования анализировалась путем сравнения энергосиловых параметров процесса. Отклонение результатов моделирования от экспериментальных данных не превысило 5 %.

На рис. 2 приведены значения k и μ_σ , полученные по результатам моделирования растяжения до момента разрушения. Так как величина μ_σ не зависит от первого инварианта тензора напряжений, а соответственно, и от давления жидкости в испытательной камере, то все графики на рис. 2, а сливаются в одну линию.

По результатам испытаний на растяжение цилиндрических образцов с помощью установки высокого давления было установлено, что при некотором давлении жидкости в испытательной камере дан-

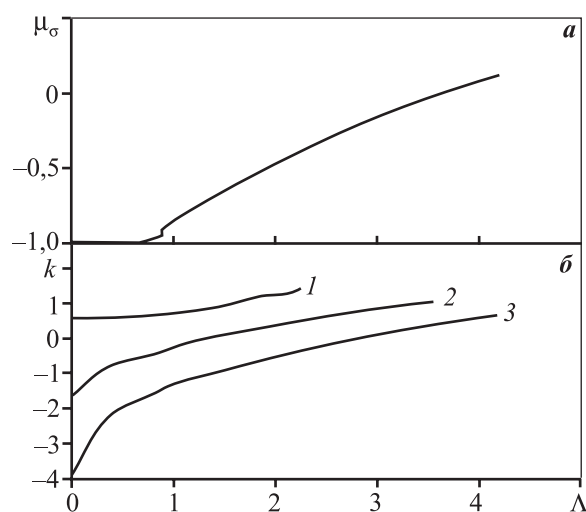


Рис. 2. Изменение показателя Лоде—Надаи (а) и показателя напряженного состояния (б) в процессе деформации плоских образцов при различных давлениях жидкости в испытательной камере p , МПа: 1 — 0,1 (на воздухе); 2 — 250; 3 — 375

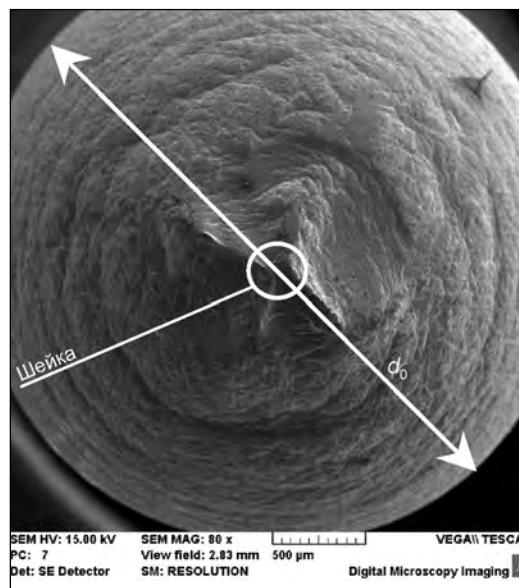


Рис. 3. Изображение со сканирующего электронного микроскопа места разрушения медного образца

ные образцы пластически деформировались до момента, пока не происходило физическое разделение частей образца в месте разрушения (рис. 3). Таким образом, можно утверждать, что при некотором давлении жидкости (при некотором значении k^*) материал во время испытания переходит в состояние неограниченной пластичности. Поэтому функция $\Lambda_p = \Lambda_p(k, \mu_\sigma)$ должна иметь вертикальную асимптоту при некотором значении k^* . Тогда для случая

испытаний цилиндрических образцов (на протяжении всего испытания $\mu_\sigma = -1$, соответственно Λ_p не зависит от μ_σ) функция $\Lambda_p = \Lambda_p(k)$ может быть описана формулой

$$\Lambda_p = \frac{a}{k - k^*} + m, \quad (10)$$

где a , m и k^* — эмпирические коэффициенты. Определим данные коэффициенты, воспользовавшись результатами экспериментов, приведенными на рис. 1. Для этого необходимо рассчитать поврежденность для каждого проведенного эксперимента по формуле (1). Чтобы исключить из расчетов функцию $\hat{B}(\Lambda)$, условно разделим весь процесс деформирования на 100 равных участков, на которых деформацию можно считать монотонной. В соответствии с принципом линейного суммирования поврежденности [12] формула (1) может быть представлена в виде

$$\omega_j = \sum_{i=1}^{100} \Delta\omega_i = \sum_{i=1}^{100} \frac{\Delta\Lambda_i}{\Lambda_{p_i}}. \quad (11)$$

Далее выполняется варьирование коэффициентов a , m и k^* с целью минимизации функционала квадратичных отклонений поврежденностей от единицы:

$$\sum_{i=1}^6 (1 - \omega_i)^2 \rightarrow \min, \quad (12)$$

где i — номер образца на рис. 1.

Варьирование неизвестных коэффициентов a , m и k^* , входящих в формулу (10), осуществлялось методом Хука—Дживса [17]. Так как в результате поиска можно попасть в локальный минимум функционала квадратичных отклонений (12), то была выбрана не одна начальная точка поиска, а некоторое их множество. И для каждой начальной точки поиска выполнялась процедура метода Хука—Дживса. При этом начальные значения неизвестных коэффициентов варьировались в интервале от 0 до 5 с шагом 0,5. В результате были получены значения неизвестных коэффициентов $a = 0,487$, $m = 2,79$ и $k^* = -0,4$. При этом функция (10) будет иметь вид

$$\Lambda_p = \frac{0,487}{k + 0,4} + 2,79. \quad (13)$$

Для общего случая деформирования формула (10) может быть записана в виде

$$\Lambda_p = \frac{a(\mu_\sigma)}{k - k^*(\mu_\sigma)} + m(\mu_\sigma), \quad (14)$$

где $a(\mu_\sigma)$ и $m(\mu_\sigma)$ — коэффициенты, зависящие от

схемы нагружения и являющиеся функциями μ_σ ; $k^*(\mu_\sigma)$ также является функцией μ_σ .

Функции, входящие в уравнение (14), можно описать полиномами второй степени:

$$\begin{aligned} a(\mu_\sigma) &= a_0 + a_1\mu_\sigma + a_2\mu_\sigma^2, \\ m(\mu_\sigma) &= m_0 + m_1\mu_\sigma + m_2\mu_\sigma^2, \\ k^*(\mu_\sigma) &= c_0 + c_1\mu_\sigma + c_2\mu_\sigma^2, \end{aligned}$$

где a_0 , a_1 , a_2 , m_0 , m_1 , m_2 , c_0 , c_1 , c_2 — эмпирические коэффициенты.

Зависимость $k^*(\mu_\sigma)$ может быть упрощена, так как известно, что при $\mu_\sigma = -1$ коэффициент $k^*(\mu_\sigma = -1) = -0,4$, отсюда

$$k^*(\mu_\sigma) = c_1(1 + \mu_\sigma) + c_2(\mu_\sigma^2 - 1) - 0,4. \quad (15)$$

Известно также, что при $\mu_\sigma = 0$ и $k = 0$ величина пластичности $\bar{\Lambda}_p = 7,28$. Подставив данные значения, а также выражение (15) в формулу (14), получим

$$m_0 = 7,28 - \frac{a_0}{0,4 - c_1 + c_2}. \quad (16)$$

При $\mu_\sigma = -1$ величина Λ_p может быть определена по формуле (13). Подставив формулу (13) в левую часть выражения (14), а формулы (15) и (16) при $\mu_\sigma = -1$ — в ее правую часть, получим

$$m_1 = \frac{a_0 - a_1 + a_2 - 0,487}{k + 0,4} - \frac{a_0}{0,4 - c_1 + c_2} + m_2 + 4,49. \quad (17)$$

После проведения преобразований формула (14) будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \Lambda_p &= \frac{a_0 + a_1\mu_\sigma + a_2\mu_\sigma^2}{k - c_1(1 + \mu_\sigma) - c_2(\mu_\sigma^2 - 1) + 0,4} + \\ &+ (1 + \mu_\sigma) \left(m_2\mu_\sigma - \frac{a_0}{0,4 - c_1 + c_2} + 7,28 \right) + \\ &+ \mu_\sigma \left(\frac{a_0 - a_1 + a_2 - 0,487}{k + 0,4} - 2,79 \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Коэффициенты a_0 , a_1 , a_2 , c_1 , c_2 и m_2 , входящие в формулу (18), были найдены путем минимизации функционала квадратичных отклонений от единицы поврежденностей, рассчитанных для испытанных на воздухе и в камере с регулируемым давлением жидкости плоских образцов:

$$\sum_{i=1}^3 (1 - \omega_i)^2 \rightarrow \min, \quad (19)$$

где i — номер образца на рис. 2.

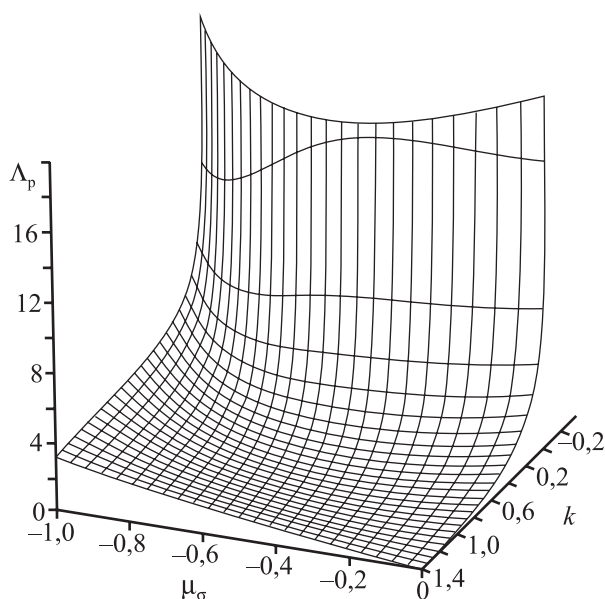


Рис. 4. Диаграмма пластичности катанки М00К

Для расчета поврежденности весь процесс деформирования условно делился на 100 равных частей, в которых деформацию можно считать монотонной. Затем поврежденность рассчитывалась по формуле (11). Варьирование неизвестных коэффициентов, входящих в формулу (18), осуществлялось методом Хука—Дживса [17]. Так как в результате поиска можно попасть в локальный минимум функционала квадратичных отклонений (19), то была выбрана не одна начальная точка поиска, а некоторое их множество. И для каждой начальной точки поиска выполнялась процедура метода Хука—Дживса. При этом начальные значения неизвестных коэффициентов варьировались в интервале от 0 до 5 с шагом 0,5. В результате были получены значения неизвестных коэффициентов $a_0 = 1,4$; $a_1 = -0,32$; $a_2 = 5,65$; $c_1 = 0,28$; $c_2 = 0,065$ и $m_2 = -6,84$. При этом функция (14) будет иметь вид

$$\Lambda_p = \frac{1,4 - 0,32\mu_\sigma + 5,65\mu_\sigma^2}{k - 0,28\mu_\sigma - 0,065\mu_\sigma^2 + 0,185} - 6,84\mu_\sigma^2 - 9,917\mu_\sigma + \frac{6,883\mu_\sigma}{k + 0,4} - 0,287. \quad (20)$$

На рис. 4 изображена диаграмма предельной пластичности медной катанки, построенная на основании формулы (20). Диаграмма позволит в дальнейшем выполнять расчеты поврежденности при деформировании катанки.

Заключение

Получена диаграмма пластичности медной катанки в зависимости от коэффициента напряженного состояния и коэффициента Лодэ—Надаи. Она может использоваться при условии изменения в процессе деформирования указанных коэффициентов: $-1 < \mu_\sigma < 0$; $k < 1,4$.

В дальнейшем полученная диаграмма пластичности будет полезна для расчетов поврежденности медной катанки в процессах волочения, по результатам которых будут выработаны рекомендации по снижению обрывности проволоки при волочении.

Работа выполнена в соответствии с планом работ по программе Президиума РАН № 25 (проект 12-П-1-1027) и гранта РФФИ №13-08-96091.

Литература

1. Перлин И.Л. Теория волочения. М.: Металлургия, 1971.
2. Norasethasopon S., Yoshida K. Finite-element simulation of inclusion size effects on cooper shaped-wire drawing // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vol. 422. P. 252–258.
3. Пугачева Н.Б. Структура и свойства деформируемых легированных латуней. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
4. Bridgman P.W. Studies in large plastic flow and fracture. N.Y.: McGraw-Hill, 1952.
5. Губкин С.И. Деформируемость металлов. М.: Металлургиздат, 1953.
6. Смирнов-Аляев Г.А., Розенберг В.М. Теория пластических деформаций металлов. М., Л.: Машгиз, 1956.
7. Качанов Л.М. О времени разрушения в условиях ползучести // Докл. АН СССР. Сер. ОТН. 1958. No. 8. С. 67–75.
8. Работнов Ю.Н. Вопросы прочности материалов и конструкций. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
9. Yuanli B., Wierzbicki T. A new model of metal plasticity and fracture with pressure and Lode dependence // Int. J. Plasticity. 2008. Vol. 24. P. 1071–1096.
10. Колмогоров В.Л. Напряжения, деформации, разрушение. М.: Металлургия, 1970.
11. Smirnov S.V. Accumulation and healing of damage during plastic metal forming: simulation and experiment // Key Eng. Mater. 2013. Vol. 528. P. 61–69.
12. Богатов А.А., Мижирицкий О.И., Смирнов С.В. Ресурс пластичности металлов при обработке давлением. М.: Металлургия, 1984.
13. Davidenkov N.N., Spiridonova N.I. Analysis of the state of

stress in the neck of a tensile test specimen // *Proc. ASTM*. 1946. Vol. 46. P. 1147–1158.

14. *Walpole R.E., Myers R.H., Myers S.L.* Probability and statistics for engineers and scientists. 6-th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
15. *Чурбаев Р.В., Колмогоров В.Л., Талуц Г.Г., Буркин С.П.* Установка сложного нагружения для исследования материалов при высоких регулируемых давлениях // *Завод. лаб.* 1989. Т. 55. No. 9. С. 98–99.
16. *Смирнов С.В., Швейкин В.П.* Пластичность и деформируемость углеродистых сталей при обработке давлением. Екатеринбург: УрО РАН, 2009.
17. *Hooke R., Jeeves T.A.* Direct search solution of numerical and statistical problems // *J. ACM*. 1961. Vol. 8. P. 212–229.

References

1. *Perlin I.L.* Teoriya volocheniya [Drawing theory]. Moscow: Metallurgiya, 1971.
2. *Norasethasopon S., Yoshida K.* Finite-element simulation of inclusion size effects on cooper shaped-wire drawing. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 422. P. 252–258.
3. *Pugacheva N.B.* Struktura i svoistva deformiruemyykh legirovannykh latunei [Structure and properties of the deformable alloyed brass]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2012.
4. *Bridgman P.W.* Studies in large plastic flow and fracture. N.Y.: McGraw-Hill, 1952.
5. *Gubkin S.I.* Deformiruemost' metallov [Deformability of metals]. Moscow: Metallurgizdat, 1953.
6. *Smirnov-Alyayev G.A., Rozenberg V.M.* Teoriya plasticheskikh deformatsii metallov [Theory of plastic deformation of metals]. Moscow, Leningrad: Mashgiz, 1956.
7. *Kachanov L.M.* O vremeni razrusheniya v usloviyakh polzuchesti [About the time of destruction under creep conditions]. *Dokl. AN SSSR. Ser. OTN*. 1958. No. 8. P. 67–75.
8. *Rabotnov Yu.N.* Voprosy prochnosti materialov i konstrukttsii [Questions of strength of materials and structures]. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1959.
9. *Yuanli B., Wierzbicki T.* A new model of metal plasticity and fracture with pressure and Lode dependence. *Int. J. Plasticity*. 2008. Vol. 24. P. 1071–1096.
10. *Kolmogorov V.L.* Napryazheniya, deformatsii, razrushenie [Stresses, strains, fracture]. Moscow: Metallurgiya, 1970.
11. *Smirnov S.V.* Accumulation and healing of damage during plastic metal forming: simulation and experiment. *Key Eng. Mater.* 2013. Vol. 528. P. 61–69.
12. *Bogatov A.A., Mizhiritskii O.I., Smirnov S.V.* Resurs plastichnosti metallov pri obrabotke davleniem [Resource of metals plasticity under metal forming]. Moscow: Metallurgiya, 1984.
13. *Davidenkov N.N., Spiridonova N.I.* Analysis of the state of stress in the neck of a tensile test specimen. *Proc. ASTM*. 1946. Vol. 46. P. 1147–1158.
14. *Walpole R.E., Myers R.H., Myers S.L.* Probability and statistics for engineers and scientists. 6-th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
15. *Churbaev R.V., Kolmogorov V.L., Taluts G.G., Burkin S.P.* Ustanovka slozhnogo nagruzheniya dlya issledovaniya materialov pri vysokikh reguliruemyykh davleniyakh [Aggregate of complicated loading for research of materials under high controlled pressure]. *Zavod. Lab.* 1989. Vol. 55. No. 9. P. 98–99.
16. *Smirnov S.V., Shveikin V.P.* Plastichnost' i deformiruemost' uglerodistykh staley pri obrabotke davleniem [Plasticity and deformability of carbon steels under plastic forming]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2009.
17. *Hooke R., Jeeves T.A.* Direct search solution of numerical and statistical problems. *J. ACM*. 1961. Vol. 8. P. 212–229.

УДК 620.178.539.43

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-46-52

СКОРОСТНОЙ ЭФФЕКТ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ЧАСТОТЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2015 г. В.В. Мыльников, Д.И. Шетулов, Е.А. Чернышов

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

Статья поступила в редакцию 25.01.14 г., доработана 17.03.14 г., подписана в печать 24.03.14 г.

Изложены результаты исследований повреждаемости поверхности чистых металлов, полученные при усталостных испытаниях. Определен характер скоростной зависимости сопротивления циклической деформации металлов при изменении частоты циклов нагружения, гомологической температуры и энергии дефекта упаковки.

Ключевые слова: частота циклического нагружения, повреждаемость поверхности, микроструктура, сопротивление усталости, прочность, долговечность, гомологическая температура, энергия дефекта упаковки, скоростной эффект.

Для цитирования: Мыльников В.В., Шетулов Д.И., Чернышов Е.А. Скоростной эффект при изменении частоты циклического нагружения некоторых чистых металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 46–52.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-46-52.

Mylnikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A.

Speed effect upon varying the cyclic loading frequency for certain pure metals

The results of studying the surface damageability of pure metals found in the course of fatigue tests are described. A character of the rate dependence for resistance of cyclic deformation of metals upon varying the frequency of loading cycles, homological temperature, and stacking fault energy are described.

Keywords: cyclic loading frequency, surface damageability, fatigue resistance, strength, longevity, homological temperature, stacking fault energy, rate effect

Citation: Mylnikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A. Skorostnoi effekt pri izmenenii chastoty tsiklicheskogo nagruzheniya nekotorykh chistykh metallov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 46–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-46-52.

Введение

Свойство материала сопротивляться усталостному разрушению приобретает особое значение в связи с усложнением современных конструкций, ужесточением режимов эксплуатации, многократным увеличением частот и скоростей новейших машин и агрегатов и интенсификацией их работы. Анализ разрушений [1] деталей машин и конструкций показывает, что большинство из них происходит вследствие усталости металлов, под которой подразумевается постепенное накопление повреждений в

материале в условиях действия переменных нагрузок, приводящее к возникновению усталостной трещины, ее развитию и окончательному разрушению [2]. Частые случаи усталостного разрушения объясняются недостаточной изученностью явления усталости металлов, которое характеризуется исключительной сложностью и разнообразием процессов, происходящих в материалах в условиях действия переменных нагрузок, а также большой чувствительностью этих процессов к влиянию различных

Мыльников В.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии новых материалов НГТУ (603022, г. Н. Новгород, ул. Минина, 24). E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

Шетулов Д.И. — докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: shetulov@mail.ru.

Чернышов Е.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры теплофизики, автоматизации и экологии печей НГТУ. E-mail: taep@nntu.nnov.ru.

технологических, эксплуатационных и конструктивных факторов [3–5].

Одним из таких факторов является частота циклического нагружения (ω). Изучение ее влияния на изменение прочности и долговечности металлов очень важно, так как это влияние неразрывно связано с поверхностными эффектами в образцах (деталях), а те, сложным образом, — с показателями сопротивления усталости материалов.

Анализ отечественных и зарубежных публикаций о влиянии частоты циклического нагружения на прочность и долговечность деталей машин и конструкций не дает исчерпывающей информации [1–12]. Недостаточность фундаментальных знаний о факторе ω объясняется в первую очередь сложностью физических процессов, происходящих в поверхностном слое металлов, и длительностью эксперимента. Поэтому требуется более детальное изучение этого вопроса.

Для оценки влияния поверхностных эффектов на усталость материалов в работах [5, 9–12] были предложены следующие параметры: повреждаемость поверхности (Φ) и тангенс угла наклона левой ветви кривой усталости к оси циклов ($\text{tg}\alpha_w$).

Цель представленной работы — выявление особенностей скоростного эффекта с применением температурно-скоростной зависимости сопротивления деформации чистых металлов при изменении частоты циклов нагружения с позиции повреждаемости поверхности.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На основе экспериментальных данных [11, 12] металлы можно разделить на две основные группы — первая (Cd, Bi, Ti, Ni, Y) показывает повышение усталостной прочности с ростом частоты циклического нагружения, а вторая (Cu, La, Zn) дает обратную картину. Индий и галлий из-за высокой гомологической температуры испытания не подходят ни к одной из этих групп.

Анализ экспериментальных данных показывает, что повышение усталостной прочности (с уменьшением или увеличением ω) почти всегда приводит к уменьшению угла наклона левой ветви кривой усталости к оси количества циклов ($\text{tg}\alpha_w$). Это не относится к иттрию (рис. 1), который, хотя и входит в первую группу металлов, тем не менее, на базе испытания выше 10^6 циклов, больше относится ко

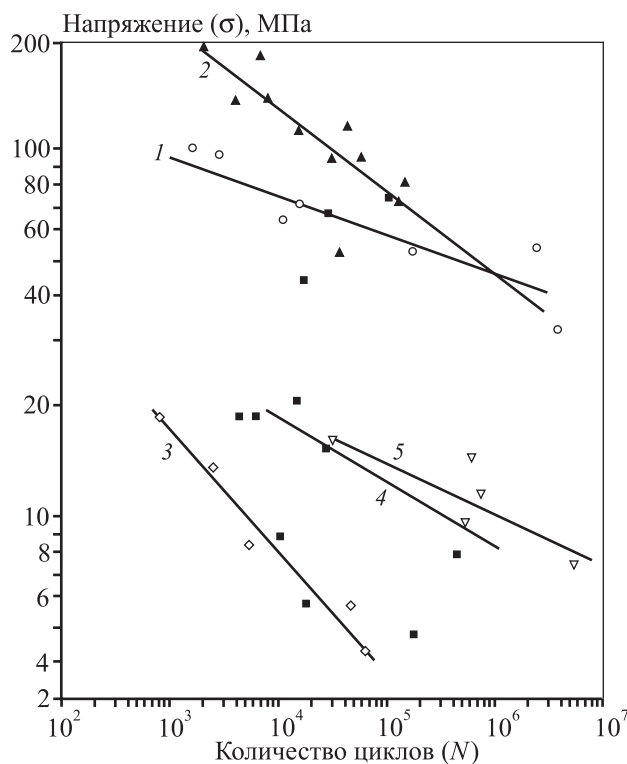


Рис. 1. Кривые усталости иттрия (1, 2) и висмута (3–5) при $t = 20^\circ\text{C}$

ω , Гц: 0,033 (3); 1,0 (4); 46,7 (1, 5); 100,0 (2)
 1 – $\lg\sigma = 1,285 - 0,1049\lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,815$
 2 – $\lg\sigma = 1,984 - 0,2229\lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,803$
 3 – $\lg\sigma = 1,145 - 0,3111\lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,795$
 4 – $\lg\sigma = 0,891 - 0,1621\lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,498$
 5 – $\lg\sigma = 0,835 - 0,141\lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,938$

второй группе, чем к первой. Увеличение наклона подтверждается исследованием изменения структуры, т.е. интенсивностью образования широких полос скольжения, связанной с развитием поперечного скольжения. Так, у кадмия чем ниже ω , тем круче наклон кривой усталости и меньше усталостная прочность (рис. 2). У висмута при изменении ω до 100 Гц наблюдается аналогичная картина (см. рис. 1). У титана ВТ1-00 и никеля при $\omega = 46,7$ Гц поперечное скольжение развито сильно [6, 7], при этом отмечается «плохое сопротивление усталости». При частотах, равных 100,0 и 233,3 Гц, влияние ω затухает; поперечное скольжение имеет одинаковую интенсивность в обоих случаях.

Во второй группе металлов снижение усталостной прочности, происходящее вследствие увеличения наклона кривых усталости, обуславливается также интенсивностью поперечного скольжения. Так, у меди [11, 12] оно развито более сильно при $\omega = 233,3$ Гц, чем при $\omega = 100$ Гц. У цинка (рис. 3) с

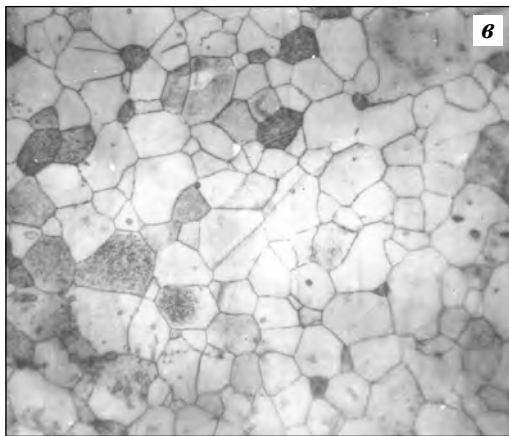
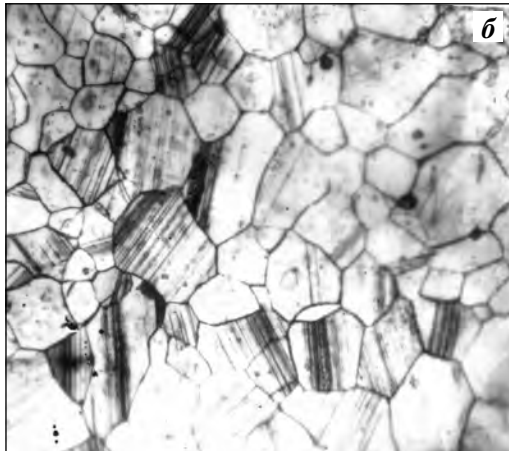
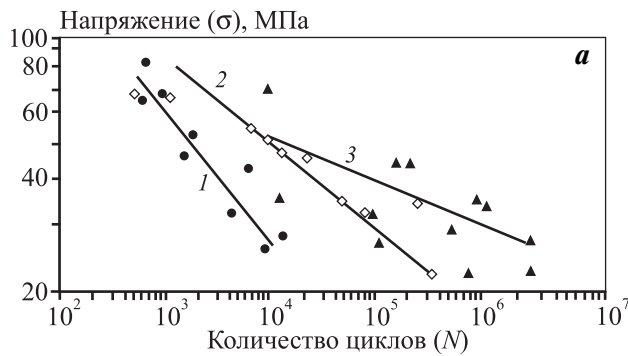


Рис. 2. Кривые усталости (а) и микроструктуры (б, в) кадмия при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

а – ω , Гц: 0,033 (1); 1,0 (2); 46,7 (3)
 б, в ($\times 600$) – $\sigma = 36$ МПа; $N = 10^3$; $\omega = 0,033$ Гц (б) и 46,7 Гц (в)
 1 – $\lg \sigma = 1,7324 - 0,3214 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,9322$
 2 – $\lg \sigma = 1,618 - 0,2303 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,985$
 3 – $\lg \sigma = 1,222 - 0,1274 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,5458$

увеличением частоты ($\omega = 46,7$ Гц) замечено наличие слабо развитого поперечного скольжения, которого не наблюдается при $\omega = 23,5$ Гц. Основным фактором, определяющим усталостную прочность цинка, является двойникование (см. рис. 3), которое с повышением частоты в связи с ростом скорости

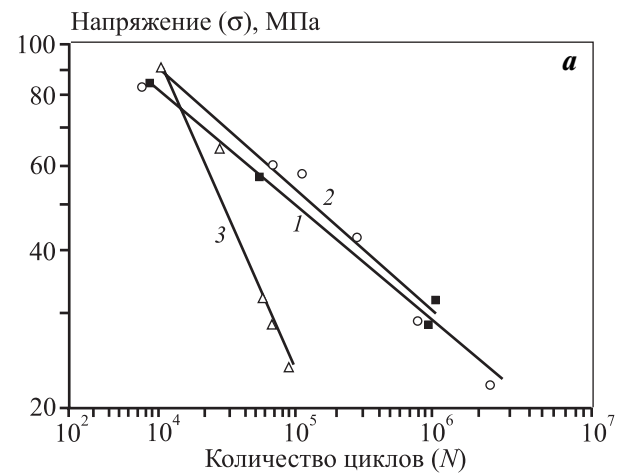


Рис. 3. Кривые усталости (а) и микроструктура (б) цинка при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

а – ω , Гц: 46,7 (1); 100,0 (2); 233,3 (3)
 б ($\times 450$) – $\sigma = 48$ МПа; $N = 8 \cdot 10^5$; $\omega = 46,7$ Гц
 1 – $\lg \sigma = 1,7987 - 0,2243 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,9921$
 2 – $\lg \sigma = 1,8316 - 0,2244 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,9788$
 3 – $\lg \sigma = 3,4953 - 0,6294 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,9812$

деформации должно усиливаться, приводя к снижению усталостной прочности.

При анализе влияния частоты циклов можно применить температурно-скоростные зависимости сопротивления деформации металлов, так как при циклическом нагружении речь идет о пластической деформации [7, 11] в поверхностных слоях. Гомологическая температура определяется отношением

$$\theta = T_{\text{оп}}/T_{\text{пл}}, \quad (1)$$

где $T_{\text{оп}} = t_{\text{оп}} + 273$ — температура опыта, К; $T_{\text{пл}} = t_{\text{пл}} + 273$ — температура плавления металла, К.

Испытания проводили при комнатной температуре, поэтому, согласно (1), при одинаковой температуре эксперимента гомологическая температура различных металлов будет существенно отличаться.

У висмута и кадмия ($\theta = 0,5$) скоростной эффект

выражен сильнее (см. рис. 1, 2), чем у лантана ($\theta = 0,24$) (см. рис. 4). Однако следует иметь в виду, что при предплавленной температуре влияние скорости на напряжение может становиться слабее, — это подтверждается при испытаниях галлия ($\theta = 0,96$) и индия ($\theta = 0,75$). В этом случае долговечность определяется ползучестью, которая связана, как известно, со временем, а не с числом циклов нагружения.

Поверхностный слой деформируется раньше массива твердого тела [12–16]. Чем легче деформируется поверхностный слой, тем сильнее повреждается поверхность материала (тем больше величина Φ). Повреждаемость активного слоя и собственно поверхности описывается выражением вида [11, 12]:

$$U_{п.с} = \frac{\tau B_{д.у} - U_{п.с} K_j}{K_j} \left[\frac{\tau B_{д.у}}{\tau B_{д.у} - U_{п.с} K_j} - e^{-K_y K_j j} \right], \quad (2)$$

где $U_{п.с}$ — параметр повреждаемости активного слоя поверхности; τ — напряжение, действующее на петлю дислокации; $B_{д.у}$ — площадь дефекта упаковки; $U_{п.с}$ — энергетический порог повреждаемости поверхностного слоя; K_j — параметр, связанный обратной зависимостью с поперечным размером (толщиной) поверхностного слоя j ; K_y — параметр, определяющий сопротивление среды прохождению физического процесса пластической деформации, параметр упрочнения материала поверхностного слоя.

Вследствие увеличения прочности (при $\omega_2 > \omega_1 \rightarrow \sigma_{\omega_2} > \sigma_{\omega_1}$) энергетический порог начала повреждаемости поверхностного слоя ($U_{п.с}$) повышается за счет роста сопротивления металла сдвиговой деформации

(K_y увеличивается) и параметра повреждаемости активного слоя поверхности ($U_{п.с}$):

$$U_{п.с} = U_{\sigma_{о.п}} + U_{о.д} + U_{S_{п.с}/V} + U_{п.в}, \quad (3)$$

где $U_{\sigma_{о.п}}$ — энергия, зависящая от прочности окисной пленки; $U_{о.д}$ — энергия, связанная с величиной отрицательного давления (натяжением поверхности, удерживающим твердое тело как единое целое); $U_{S_{п.с}/V}$ — энергия, определяемая отношением площади поверхности ($S_{п.с}$) к объему (V); $U_{п.в}$ — энергия, зависящая от прочности вещества (имеется в виду материал тонкого поверхностного слоя).

Следствием этого являются уменьшение интенсивности поперечного скольжения и снижение величины $\text{tg} \alpha_w$.

Природа возникновения широких полос связана с поперечным скольжением, энергия активизации которого обратна энергии дефекта упаковки (γ). Чем меньше γ , тем в большей степени материал способен к деформационному упрочнению, сопротивление среды прохождению физического процесса пластической деформации становится выше. Узкая дислокация имеет более высокую энергию дефекта упаковки и движется в плоскости скольжения свободней, чем широкая дислокация с низкой γ . Узкая дислокация также более свободно совершает поперечное скольжение. Следовательно, чем выше энергия дефекта упаковки, тем более преобладают эффекты разупрочнения над эффектами упрочнения и тем меньшее сопротивление оказывает среда прохождению физического процесса пластической деформации путем скольжения расщепленных дислокаций. Параметр, определяющий сопротивление среды прохождению физического процесса пластической деформации, параметр упрочнения материала при скольжении расщепленных дислокаций обозначен как K_y (формула (2)). Стало быть, $K_{y1} > K_{y2}$ при $\gamma_1 < \gamma_2$. Зависимости повреждаемости поверхности (Φ) и наклона левой ветви кривой усталости ($\text{tg} \alpha_w$) некоторых чистых металлов от энергии дефекта упаковки при изменении частоты циклического нагружения подробно рассмотрены в работе [12].

Мерой повреждаемости поверхности является интенсивность образования полос скольжения. Испытания металлов и сплавов показали, что чем интенсивнее развиваются широкие полосы скольжения, тем круче наклоны кривых усталости, построенные в логарифмических координатах, т.е. тем больше величина $\text{tg} \alpha_w$.

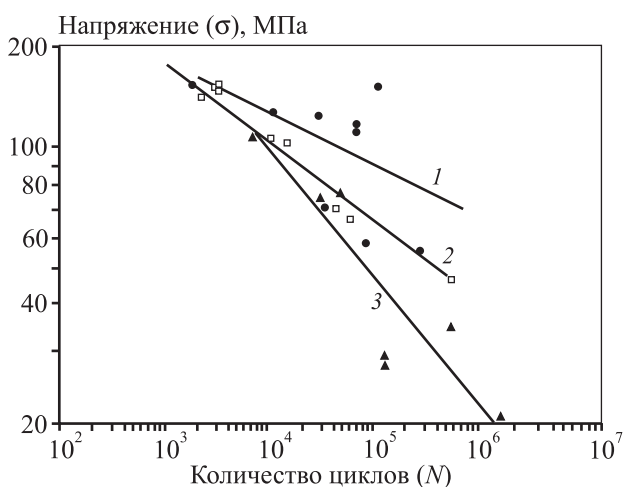


Рис. 4. Кривые усталости лантана при $t = 20^\circ\text{C}$

ω , Гц: 46,7 (1); 100,0 (2); 233,3 (3)
 1 — $\lg \sigma = 1,723 - 0,1573 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,5888$
 2 — $\lg \sigma = 1,8942 - 0,2123 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,981$
 3 — $\lg \sigma = 2,3274 - 0,3391 \lg N$; $K_{\text{кор}} = -0,9197$

Испытания медных образцов в условиях разных температур указывают на то, что полосы скольжения относительно прямолинейны [11, 12]. Кривая усталости имеет достаточно пологий наклон. Исследования микроструктуры выявили наличие «грубых» и глубоких полос, которые имеют вид субмикротрещин, даже при напряжениях ниже предела выносливости; однако следует иметь в виду, что они расположены на большом расстоянии друг от друга, и это расстояние тем больше, чем ниже напряжение. Катастрофическая трещина зарождается на границе зерна в месте соприкосновения с ней полос скольжения. Таким образом, разрушения, возникшие в теле зерна, передаются на границы. Наблюдения изменений микроструктуры показывают, что поперечное скольжение в меди развито относительно слабо, что согласуется со сравнительно низкой энергией дефекта упаковки у нее. Характер полос и интенсивность их образования сильно отличаются от таковых у металлов с высокой энергией дефекта упаковки. Кривая усталости у меди имеет значительно меньший наклон, чем у металлов с более сильной интенсивностью полос скольжения [12].

Из работ [11, 12] следует, что в цинке деформация происходит в основном двойникованием, разрушение носит межзеренный характер. Электронно-микроскопические исследования не обнаружили в нем поперечного скольжения [12]. В более чистом цинке все же полосы скольжения наблюдаются. Несмотря на то, что поперечное скольжение в нем маловероятно, при определенных благоприятных условиях оно становится возможным. Поперечное скольжение в цинке происходит одновременно с двойникованием; двойники образуются и при повышенных температурах. Одновременное действие двойникования и поперечного скольжения приводит к сильному увеличению наклона кривой усталости с ростом температуры.

В химически чистом кадмии с течением времени в подавляющем большинстве зерен возникают развитые полосы скольжения. Они имеют специфический внешний вид — прямолинейный — и расположены на небольшом расстоянии друг от друга; при разрушении полосы практически сливаются. Электронно-микроскопические исследования показали, что полосы скольжения в кадмии можно действительно трактовать как результат поперечного скольжения [11, 12]. Прямолинейность полос обуславливается кристаллической решеткой, в которой, как известно, мало систем скольжения. Хорошо наблюдаются

гребни и впадины типа экструзий и интрузий, что свидетельствует о наличии поперечного скольжения. Характер разрушения в кадмии смешанный.

Интенсивное поперечное скольжение в чистом титане ухудшает сопротивление усталостному разрушению, и наклон кривой усталости к оси числа циклов увеличивается [11]. Температурный фактор при этом является усугубляющим. Сильно развитого поперечного скольжения не наблюдается. Пластическая деформация при нормальной температуре происходит путем тонкого скольжения с участием поперечного скольжения, которое имеет вид мелких извилил. С ростом температуры наклон кривой усталости в титане растет, что подтверждается усилением интенсивности поперечного скольжения [11, 12]. Полосы скольжения можно трактовать как результат поперечного скольжения, это может быть связано с низким значением γ .

Было установлено [12], что сильно развитое поперечное скольжение и, в связи с этим, крутой наклон кривой усталости к оси абсцисс наблюдаются также у никеля.

В металлах с низким значением γ и малыми величинами $\text{tg}\alpha_w$ установлена слабая температурная зависимость сопротивления усталости, выражающаяся в близком (по оси ординат) расположении друг к другу кривых усталости, полученных при разных температурах; с другой стороны, в металлах с большими значениями γ и крутыми наклонами кривых усталости к оси N отмечается сильная температурная зависимость прочности и долговечности — кривые усталости при соответствующих температурах находятся на больших расстояниях друг от друга. Среди этой группы металлов никель [12] ведет себя аномально. Поперечное скольжение у него развито достаточно сильно — это следует из электронно-микроскопических снимков [10, 11]. Разрушение носит внутризеренный характер. Рост температуры не приводит к смене механизма, и температурная зависимость параметра сопротивления усталости выражена слабо. Поведение границ зерен у титана аналогично никелю. Однако у титана пограничное разрушение все же наблюдается, в этом смысле он ведет себя подобно меди.

Проведем анализ полученных нами ранее данных при исследовании показателей сопротивления усталости и микроструктуры при постоянной гомологической температуре (θ). Как уже было отмечено, величина энергии дефекта упаковки определяет интенсивность поперечного скольжения, которое

приводит к накоплению усталостных повреждений в полосах скольжения. Затем при остаточном разрыхлении полосы и ее соприкосновении с границей зерна в границе образуется надрыв как следствие сдвига; и чем больше полос, тем больше надрывов, тем интенсивнее развитие трещины по границе. Последнее обстоятельство снижает параметры сопротивления усталости материала в виде увеличения наклона кривой усталости, приводящего к уменьшению количества циклов до разрушения.

Сравнение кривых усталости металлов с одинаковой кристаллической структурой при $\theta = \text{const}$ показывает, что они имеют разный наклон к оси абсцисс. Например, $\text{tg}\alpha_w$ у титана меньше, чем у кадмия, а у кадмия меньше, чем у цинка. У титана при этой гомологической температуре наблюдаются редкие широкие и извилистые полосы скольжения, расстояние между которыми достаточно велико. Они глубокие и имеют рваные края [5, 6]. Все это свидетельствует о слабо развитом поперечном скольжении, т.е. о хорошем сопротивлении материала усталостному разрушению.

При $\theta = 0,14$ наклон кривых усталости разных металлов также оказывается разным [10]. Особенно большое значение $\text{tg}\alpha_w$ имеет у висмута, у которого поперечное скольжение развито достаточно сильно. Чистый титан в этом случае дает кривую усталости с большим наклоном к оси абсцисс. Средний наклон имеет кривая усталости иттрия. У левой ветви кривой усталости никеля более крутой наклон к оси абсцисс. Иттрий занимает некоторое среднее положение. Пологая кривая усталости индия может быть обусловлена его очень высокой пластичностью, т.е. $\text{tg}\alpha_w$ зависит и от пластичности [6].

По сравнению с титаном у лантана при гомологической температуре $\theta = 0,25$ значение $\text{tg}\alpha_w$ несколько больше. У меди $\text{tg}\alpha_w$ выше, чем у титана [11]. Наиболее крутой наклон к оси абсцисс выявлен у кривой усталости никеля.

При $\theta = 0,5$ [5] и кадмий, и цинк имеют крутые наклоны кривых усталости. Угол α_w у них практически совпадает (он незначительно больше у цинка).

При $\theta = 0,6$ разница в наклонах кривых усталости разных металлов довольно значительна, при этом наблюдается общее заметное увеличение угла α_w . Медь имеет наименьший угол, у кадмия он резко возрастает, у цинка он еще больше, чем у кадмия [11, 12]. Наклон кривой усталости галлия чуть больше, чем у меди.

При $\theta = 0,9$ значения $\text{tg}\alpha_w$ становятся еще более высокими: у кадмия $\text{tg}\alpha_w$ больше, чем у галлия.

Испытания металлов при частоте приложения нагрузки 100 Гц показали, что наклон кривой усталости изменяется по определенному закону [5]. Так, например, у титана, испытанного при $\theta = 0,15$, величина $\text{tg}\alpha_w$ значительно меньше, чем у иттрия. При $\omega = 100$ Гц и $\theta = 0,24$ значение $\text{tg}\alpha_w$ у меди меньше, чем у лантана.

Сопоставление величин энергии дефекта упаковки, изменений структур и наклона кривых усталости при одинаковой гомологической температуре показало, что чем выше γ , тем сильнее развито поперечное скольжение и тем круче наклон кривых усталости. Из этой зависимости не выпадает даже цинк (см. рис. 3). По-видимому, этот эффект объясняется высокой скоростью двойникования. Разрушение в цинке при нормальной и повышенной температурах обычно имеет межзеренный характер. При этом на границе двойника наблюдаются углубления, похожие на субмикроскопические надрывы. Трещина на границе зерна возникает там, где с ней встретились двойники. Высокая скорость роста двойников приводит к быстрому контакту с границами зерен, и в тех местах происходит надрыв границ. Двойникование в этом случае, вероятно, связано с охрупчиванием материалов. Быстрое двойникование в цинке обуславливает исчерпание пластической деформации, что уменьшает количество циклов до разрушения и приводит к возрастанию наклона. С ростом температуры плотность полос скольжения повышается (скоростной эффект усиливается), т.е. поперечное скольжение увеличивается. Наклон кривых усталости с повышением температуры растёт.

Заключение

1. Скоростной эффект проявляется при условии $\omega_2 > \omega_1$, когда напряжение σ_{ω_2} всегда больше σ_{ω_1} , что и наблюдается у испытанных металлов, но в разной степени, за исключением случаев, относящихся к деформационному старению. Причем скоростной эффект выражен тем сильнее, чем выше гомологическая температура испытания (θ).

2. При сопоставлении металлов в условиях одинаковых гомологических температур (например, висмута и кадмия) (см. рис. 1, 2) скоростной эффект оказывается сильнее у металлов с большей энергией дефекта упаковки, что и наблюдается у висмута ($\gamma = 300$ мл·Дж/м²) по сравнению с кадмием ($\gamma = 150$ мл·Дж/м²), — это подтверждается характером и интенсивностью полос скольжения. Это согласует-

ся с теорией вопроса, так как $K_{yBi} < K_{yCd}$ и для интенсивности функции $U_{п.с}$ имеем $|K_y K_j|_{Bi} < |K_y K_j|_{Cd}$, что приводит к соотношению $U_{п.сBi} < U_{п.сCd}$.

3. При одинаковых значениях θ и γ скоростная зависимость усиливается в последовательности типов кристаллических структур: ГЦК — ГП — ОЦК — АК.

Литература

1. Мак-Ивили А.Дж. Анализ аварийных разрушений / Пер. с англ. Э.М. Лазарева, И.Ю. Шкадиной. Под ред. Л.Р. Ботвиной. М.: Техносфера, 2010.
2. Романив О.Н., Яремы С.Я., Никифорчин Г.Н. и др. Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пос. Т. 4. Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов / Под. ред. В.В. Панасюка. Киев: Наук. думка, 1990.
3. Иванова В.С., Шанявский А.А. Количественная фактография. Усталостное разрушение. М.: Металлургия, 1988.
4. Терентьев В.Ф. Усталостная прочность металлов и сплавов. М.: Интермет Инжиниринг, 2002.
5. Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Шетулов Д.И. Прогнозирование циклической прочности и долговечности конструкционных материалов. М.: Изд-во «Спутник +», 2013.
6. Соколов Л.Д., Скуднов В.А., Соленов В.М. и др. Механические свойства редких металлов. М.: Металлургия, 1972.
7. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / Пер. с англ. К.Н. Золотовой, Д.О. Чаркина. Под. ред. В.П. Зломанова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.
8. Кольцун Ю.И., Мельников Б.Е., Хибник Т.А., Прохоров А.А. Влияние частоты и нагрузки на волновые деформационные процессы при многоциклового усталости // Вестн. Самар. гос. аэрокосмического ун-та. 2009. No. 3(19). С. 274—282.
9. Мыльников В.В., Шетулов Д.И., Пронин А.И., Чернышов Е.А. Прогнозирование прочности и долговечности материалов деталей машин и конструкций с учетом частоты циклического нагружения // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2012. No. 9. С. 32—37.
10. Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Шетулов Д.И. Связь параметров сопротивления усталости ряда конструкционных материалов с изменением частоты циклического нагружения // Заготов. пр-ва в машиностроении. 2012. No. 7. С. 41—45.
11. Myl'nikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A. Variation in factors of fatigue resistance for some pure metals as a function of the frequency of loading cycles // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2010. Vol. 51. No. 3. P. 237—242.
12. Myl'nikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A. Investigation into the surface damage of pure metals allowing for the cyclic loading frequency // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2013. Vol. 54. No. 3. P. 229—233.

References

1. Mak-Ivili A.J. Analiz avariynih razrysheniy [Analysis for accidental damage]. Transl. E.M. Lazarev, I.Y. Shkadina. Ed. L.R. Botvina. Moscow: Technosfera, 2010.
2. Romaniv O.N., Yaremy S.Ya., Nikiforchin G.N. Mehanika razrysheniya i prochnost' materialov: Spravochnoe posobie. Vol. 4. Ustalost' i tsiklicheskaya treshchinostoykost' konstruktivnykh materialov [Fracture mechanics and strength of materials. Vol. 4. Fatigue and cyclic crack resistance of structural materials]. Ed. V.V. Panasyuk. Kiev: Naykova Dymka, 1990.
3. Ivanova V.S., Shanyavskiy A.A. Kolichestvennaya fraktografiya. Ustalostnoye razrusheniye [Quantitative fractography. Fatigue failure]. Moscow: Metallurgiya, 1988.
4. Terent'ev V.F. Ustalostnaya prochnost' metallov i splovov [The fatigue strength of metals and alloys]. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2002.
5. Myl'nikov V.V., Chernyshov E.A., Shetulov D.I. Prognozirovaniye tsiklicheskoy prochnosti i dolgovechnosti konstruktivnykh materialov [Prediction of fatigue strength and durability of structural materials]. Moscow: Izd-vo «Sputnik+», 2013.
6. Sokolov L.D., Skudnov V.A., Solenov V.M. Mehanicheskie svoystva redkih metallov [Mechanical properties of rare metals]. Moscow: Metallurgiya, 1972.
7. Gottshain G. Fiziko-himicheskie osnovy materialovedeniya [Physical and chemical bases of materials]. Transl. K.N. Zolotova, D.O. Charkin. Ed. V.P. Zlomanov. Moscow: BINOM. Laboratoriya znany, 2011.
8. Kol'tsyn U.I., Mel'nikov B.E., Hibnik T.A., Prohorov A.A. Vliyaniye chastoty i nagryzki na volnovye deformatsionnye processy pri mnogotsiklovey ustalosti [The influence of frequency and load on the wave deformation processes in high-cycle fatigue]. Vestnik Samarskogo Gos. Aerokosmicheskogo universiteta. 2009. No. 3(19). P. 274—282.
9. Myl'nikov V.V., Shetulov D.I., Pronin A.I., Chernyshov E.A. Prognozirovaniye prochnosti i dolgovechnosti materialov detaley mashin i konstruktсий s uchetom chastoty ciklicheskogo nagryzheniya [Prediction of strength and durability of machine parts and materials designs, taking into account the frequency of cyclic loading]. Izvestiya vyzov. Chernaya metallurgiya. 2012. No. 9. P. 32—37.
10. Myl'nikov V.V., Chernyshov E.A., Shetulov D.I. Svyaz' parametrov soprotivleniya ustalosti ryada konstruktivnykh materialov s izmeneniem chastoty tsiklicheskogo nagryzheniya [Communication parameters of the fatigue resistance of a number of construction materials with changing frequency cyclic loading]. Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroyenii. 2012. No. 7. P. 41—45.
11. Myl'nikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A. Variation in factors of fatigue resistance for some pure metals as a function of the frequency of loading cycles. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2010. Vol. 51. No. 3. P. 237—242.
12. Myl'nikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A. Investigation into the Surface Damage of Pure Metals Allowing for the Cyclic Loading Frequency. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2013. Vol. 54. No. 3. P. 229—233.

УДК 620.186.5

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-53-63

О МЕХАНИЗМЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПЛАКИРОВАНИЯ АЛМАЗА КАРБИДОМ ВОЛЬФРАМА В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ ИНСТРУМЕНТА С НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ Cu–Fe–Co–Ni

© 2015 г. Д.А. Сидоренко, Е.А. Левашов, П.А. Логинов, Н.В. Швындина,
Е.А. Скрылева, И.Е. Ускова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.02.15 г., доработана 27.02.15 г., подписана в печать 09.06.15 г.

Существуют три основных пути улучшения качества алмазного инструмента на металлической связке: повышение 1) свойств связки, 2) качества алмазных зерен, 3) адгезии связки к алмазам. В работе предложен эффективный способ одновременного повышения свойств связки и адгезии связки к алмазным зернам в процессе спекания композиционного материала. Изучен механизм самопроизвольного формирования покрытия на основе карбида вольфрама на поверхности алмазов в процессе спекания металломатричного композита, содержащего упрочняющие частицы карбида вольфрама. Покрытие формируется по механизму газотранспортной реакции.

Ключевые слова: алмаз, защитное покрытие, наночастицы, металломатричный композит, режущий инструмент.

Для цитирования: Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Логинов П.А., Швындина Н.В., Скрылева Е.А., Ускова И.Е. О механизме самопроизвольного плакирования алмаза карбидом вольфрама в процессе спекания инструмента с наномодифицированной металлической связкой Cu–Fe–Co–Ni // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 53–63.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-53-63.

Sidorenko D.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Svyndina N.V., Skryleva E.A., Uskova I.E.
A mechanism of spontaneous diamond cladding with tungsten carbide in the course of tool sintering with the Cu–Fe–Co–Ni nanomodified metallic binder

There are three main ways to improve the quality of the diamond tool based on the metallic binder: an increase in (i) binder properties, (ii) quality of diamond grains, and (iii) adhesion to diamonds. An efficient method for a simultaneous increase in binder properties and binder adhesion to diamond in the course of sintering the composite materials is proposed in the study. A mechanism of spontaneous formation of the coating based on tungsten carbide on the surface of diamonds in the course of sintering the metal-matrix composite, which contains strengthening particles of tungsten carbide, is investigated. The coating is formed according to the gas-transport reaction mechanism.

Keywords: diamond, protective coating, nanoparticles, metal-matrix composite, cutting tool.

Citation: Sidorenko D.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Svyndina N.V., Skryleva E.A., Uskova I.E. O mekhanizme samoproizvol'nogo plakirovaniya almaza karbidom vol'frama v protsesse spekaniya instrumenta s nanomodifitsirovannoi metallicheskoj svyazkoi Su–Fe–Co–Ni. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 53–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-53-63.

Сидоренко Д.А. — канд. техн. наук, науч. сотр. науч.-учеб. центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.

Левашов Е.А. — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор НУЦ СВС. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Логинов П.А. — инженер НУЦ СВС. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Швындина Н.В. — вед. инженер НУЦ СВС. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: natali19-03@list.ru.

Скрылева Е.А. — вед. инженер Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» МИСиС. Тел.: (495) 638-44-39. E-mail: easkryleva@gmail.com.

Ускова И.Е. — нач. отдела планирования, координации и анализа научной деятельности МИСиС. Тел.: (495) 638-44-89. E-mail: uskova@fin.misis.ru.

Введение

Алмазный режущий инструмент находит широкое применение для обработки железобетона, камня и керамики. Его рабочий слой (сегмент) состоит из металлической матрицы (связки) и алмазных зерен. Основным назначением матрицы является удержание алмазных зерен вплоть до полного их изнашивания [1]. Прочность алмазоудержания определяется физико-механическими свойствами материала матрицы и химическим взаимодействием на границе раздела «алмаз—матрица» [2].

Для обеспечения высокого уровня механических свойств матрицы в нее добавляют металлы триады железа — Ni, Co, Fe. Однако наряду с улучшением прочностных характеристик матрицы данные металлы оказывают отрицательное влияние на алмазоудержание в связи с их каталитической активностью в отношении фазового перехода «алмаз (sp^3) — графит (sp^2)» при повышенных температурах [3—5]. В результате в процессе изготовления и/или работы инструмента на поверхности алмаза образуется слой графита, обладающий низкой прочностью, что приводит к преждевременному выкрашиванию зерен сверхтвердого материала из металлической матрицы.

Для повышения адгезии связки к зернам алмаза применяют различные технические решения, в частности использование адгезионно-активных металлических матриц [6] и плакированных алмазных порошков. Диффузионный способ металлизации [7] служит для обеспечения прочной химической связи между алмазным зерном и связкой, а также повышения его прочностных характеристик, однако необходимость высоких температур негативно сказывается на качестве алмаза. К недостаткам нанесения защитных металлических покрытий на алмазные порошки методом газотранспортных реакций в вакууме относятся низкая прочность сцепления покрытия со сверхтвердым материалом (СТМ), а также токсичность и взрывоопасность используемых компонентов реакционных газовых смесей. Для нанесения на все грани алмаза покрытий способом ионно-плазменного осаждения с ионной очисткой алмазный порошок должен приводиться в состояние псевдокипения, что является сложной технологической задачей [8].

В практике изготовления режущего инструмента применяют алмазы, предварительно плакированные различными тугоплавкими соединениями, на-

пример WC, TiN, TiC, Si_3N_4 , SiC, SiC_xN_y , $(Ti, Si)N_x$ [9, 10]. Промежуточные слои на границе раздела «алмаз—связка» создают диффузионный барьер, исключающий химическое взаимодействие алмаза с металлами — катализаторами графитизации.

Алмазосодержащие композиционные материалы со связкой на основе меди обладают уникальным сочетанием механических и теплофизических свойств, но без плакирования алмазных зерен высокая адгезия труднодостижима. Известно использование защитных покрытий на основе ниобия и бора [11], хрома [12], никеля [13], титана [14]. Таким образом, проблема повышения адгезии СТМ к металлической связке решается с помощью самостоятельной технологической операции плакирования алмаза, которая является сравнительно затратной.

Другой эффективный способ повышения физико-механических свойств (твердости, прочности, износостойкости) различных связок на основе кобальта, железа, никеля, меди — введение в исходную порошковую шихту контролируемого количества нанодисперсной легирующей добавки, например WC, ZrO_2 , Al_2O_3 , углеродных нанотрубок, детонационного алмаза [15—24], что позволяет заметно улучшить эксплуатационные характеристики алмазного инструмента. В работах [19, 20] отмечен значительный эффект роста износостойкости и производительности инструмента при легировании связки порошком плазмохимического карбида вольфрама WC. Повышение износостойкости обусловлено одновременным увеличением твердости и прочности связки, уменьшением коэффициента трения и возрастанием алмазоудержания. Авторы [24] установили, что при твердофазном спекании алмаза со связкой «Diabase-V21» (состав, %: 64 Fe, 21 Cu, 12 Co, 3 Sn) происходит снижение графитизации поверхности алмаза SDB 1100 (Element Six) с размером фракции 40/50 меш в присутствии плазмохимического WC. Это объяснялось двумя факторами: уменьшением контактной поверхности между алмазом и металлом-катализатором связки за счет присутствия наночастиц WC на границе раздела и ускорением зернограницной диффузии графита с поверхности алмаза в глубь связки за счет увеличения доли границ зерен. Тем не менее остается открытым вопрос, являются ли эти факторы единственными и какова роль примесного кислорода, присутствующего в нанопорошках.

В данной работе исследован механизм самопроизвольного образования на поверхности алмазных монокристаллов плакирующих покрытий на основе

карбида вольфрама непосредственно при спекании алмаза со связкой Cu—Fe—Co—Ni в присутствии легирующей добавки плазмохимического нанопорошка карбида вольфрама.

Методика исследований

В качестве металлической связки (N) брали смесь порошков сплава (мас.%) [25Co + 25Fe + 50Cu] и Ni при соотношении 70 : 30 (мас.%). Для приготовления данной смеси использовали порошки указанного сплава производства «Eurotungstene» (Франция) с размером частиц 2—12 мкм и карбонильного никеля марки ПНК-УТЗ производства ОАО «Кольская горно-металлургическая компания» (Россия) с частицами крупностью 2—15 мкм. Содержание примесей в данных порошках не превышало 1 %. Для исследований применяли алмазный порошок марки SDB 1085 (Element Six) с размером фракций 40/50 и 35/40 меш и нанодисперсный плазмохимический порошок карбида вольфрама производства ИМЕТ РАН (г. Москва) с удельной поверхностью 6,5 м²/г, средним размером частиц 70 нм и содержанием общего кислорода 0,89 %. Общий вид порошка карбида вольфрама представлен на рис. 1.

Наночастицы WC вводили в смесь с помощью планетарной центробежной мельницы марки МПП-1 при времени смешивания 3 мин. Безалмазные сегменты, предназначенные для определения физико-механических свойств, изготавливались по технологии горячего прессования на установке DSP-475 (Dr. Fritsch, Германия) в атмосфере азота при температуре 850 °С, давлении 350 кг/см², выдержке при максимальных давлении и температуре 3 мин. По такому же режиму в производственных условиях на установке DSP-515SA в вакууме с остаточным давле-

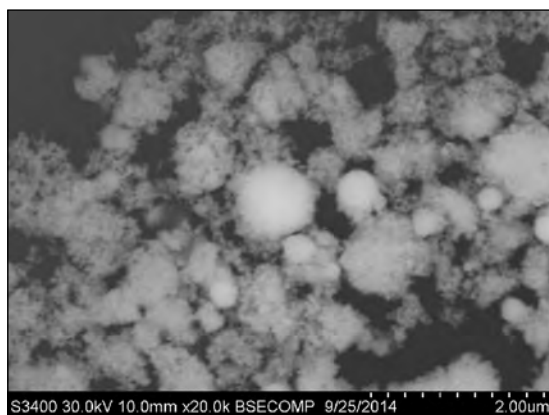


Рис. 1. Плазмохимический порошок карбида вольфрама

нием 10⁻⁵ Па были получены алмазосодержащие образцы. Последующие отжиг горячепрессованных и спекание холоднопрессованных алмазосодержащих образцов проводили в вакуумной печи ВСл-16-22-У (ВакЭТО, Россия) при температуре 850 °С и остаточном давлении 10⁻⁵ Па.

Измерения твердости выполняли на твердомере Роквелла модели 600 MRD (Instron Wilson&Wolpert, США). Рельеф алмазных граней исследовали на оптическом профилометре марки «Wyko NT1100» (Veeco, США). Испытания на трехточечный изгиб проводили на универсальной испытательной машине марки LF-100 (Walter+Bai AG, Швейцария). Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) осуществляли на приборе PHI 5500 ESCA (Physical Electronics, США). Для выполнения исследований методом РФЭС алмазы извлекались из спеченной связки посредством постепенного механического разрушения металлической матрицы с помощью режущего и слесарного инструментов и закреплялись на двухсторонней проводящей липкой ленте. Анализ проводили на исходной поверхности алмазных кристаллов и после удаления адсорбированных примесей ионами Ag⁺. Для записи спектров высокого разрешения использовалось монохроматическое AlK_α-излучение (hν = 1486,6 эВ), обзорные спектры снимали на стандартном MgK_α-излучении (hν = 1253,6 эВ). Сканирующую электронную микроскопию и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) осуществляли на установке «Hitachi S-3400N» (Япония) с энергодисперсионным спектрометром «Thermo Scientific Ultra Dry» (США).

Результаты и их обсуждение

Введение нанодисперсной легирующей добавки в состав связки, металломатричного композита (ММК), может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на его механические свойства, которые, в свою очередь, определяют служебные характеристики всего алмазного инструмента. В работе изучалось влияние нанодисперсного порошка WC на механические свойства ММК, полученного методом горячего прессования. Из табл. 1 видно, что добавка WC приводит к росту твердости и прочности при трехточечном изгибе. При увеличении концентрации карбида вольфрама свыше 5,1 % происходит ухудшение физико-механических свойств, поэтому для дальнейших исследований выбран состав N + 5,1 % WC.

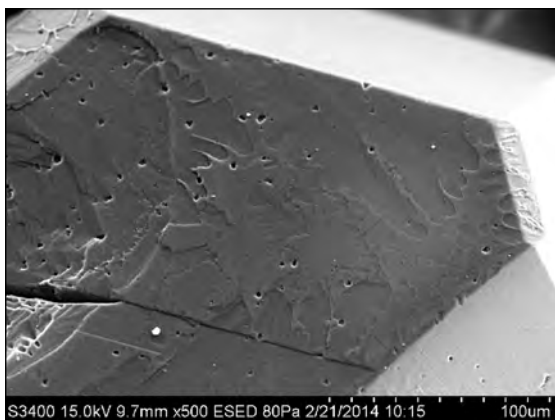


Рис. 2. Внешний вид исходного алмазного кристалла

Таблица 1
Влияние добавки WC
на физико-механические свойства материала матрицы

Состав связки, %	Твердость, HRB	Предел прочности при трехточечном изгибе, МПа
N	95 ± 1	1080 ± 30
N + 1,7 WC	98 ± 1	1080 ± 60
N + 3,4 WC	99 ± 1	1120 ± 20
N + 5,1 WC	99 ± 1	1180 ± 20
N + 6,8 WC	96 ± 1	1100 ± 50

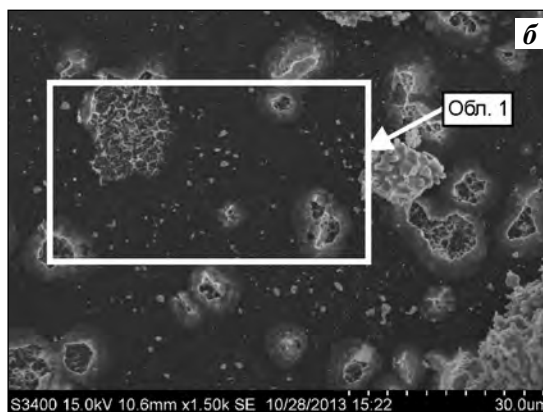
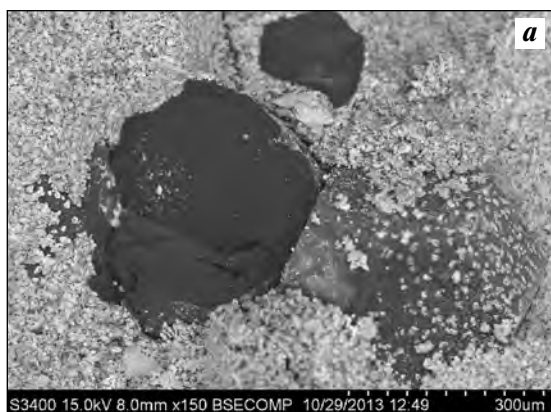


Рис. 3. Алмаз (а) и алмазная грань (б) в связке состава N

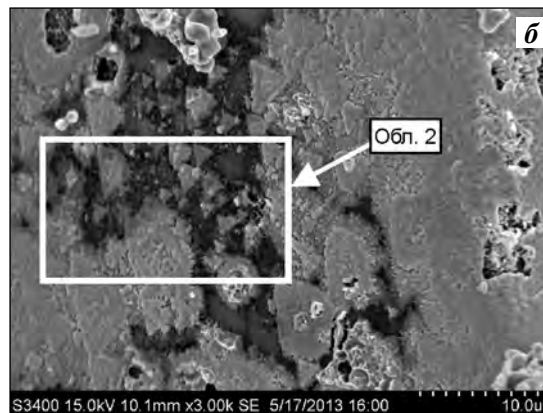
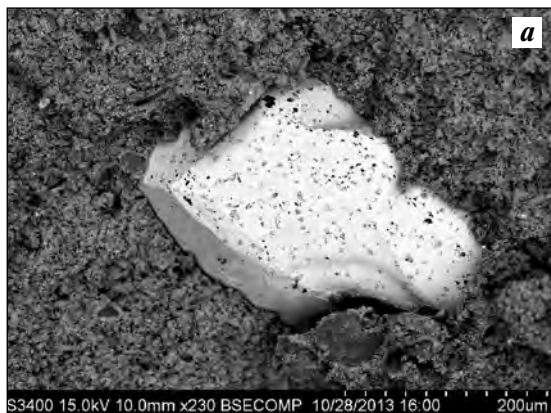


Рис. 4. Алмаз (а) и его алмазная грань (б) в связке состава N +5,1 % WC

Особое внимание в работе уделялось исследованию поверхности алмазных кристаллов, контактировавших во время спекания с исходной связкой и связкой, содержащей наночастицы карбида вольфрама. На рис. 2 приведено изображение исходного монокристалла алмаза до спекания с металлической связкой. Хорошо различимы присутствующие на его гранях дефекты.

На рис. 3, а показан монокристалл алмаза после спекания в связке состава N. Алмазное зерно содержит на поверхности частицы налипшего металла, что обусловлено высоким сродством компонентов связки к углероду. При больших увеличениях (рис. 3, б) видны области взаимодействия связки с алмазной гранью. Вероятно, взаимодействие компонентов связки с алмазом начинается на структур-

Таблица 2

Элементный состав, ат.%, поверхности алмаза в связках N и N + 5,1 % WC (по данным МРСА)

Состав связки	W	Fe	Co	Cu	Ni	C	O
N	—	0,8	0,5	2,0	0,6	94,6	1,5
N + 5,1 % WC	5,4	2,8	2,3	5,2	2,0	81,2	1,0

Таблица 3

Элементный состав, ат.%, поверхности алмазных зерен в связке N + 5,1 % WC (по данным РФЭС)

Связка N + 5,1 % WC	W	Fe	Co	Cu	Ni	C	O
До ионного травления	2,5	0,5	0,5	0,5	—	84,0	12,0
После ионного травления	8,5	3,0	3,0	6,5	0,5	74,0	4,5

ных дефектах поверхности, имеющих повышенный химический потенциал.

На поверхности алмаза, контактировавшего со связкой состава N + 5,1 % WC, образовалось сплошное покрытие (рис. 4, а). При больших увеличениях установлено (рис. 4, б), что оно повторяет характерную форму поверхностных дефектов исходного алмазного кристалла (см. рис. 2), что напоминает эпитаксиальный механизм зарождения и роста покрытия.

По данным МРСА алмазных граней, контактировавших со связкой N (область 1 на рис. 3, б), видно (табл. 2), что на поверхности алмаза содержатся все элементы связки в соотношении, близком к соотношению компонентов в исходной смеси, а также кислород. В случае связки состава N + 5,1 % WC (обл. 2 на рис. 4, б) на поверхности алмазных граней помимо элементов связки также присутствует вольфрам.

Сравнивая рис. 3 и 4, можно утверждать, что для связки N имеют место налипание металлических компонентов на грани алмазного кристалла и точечное взаимодействие связки с поверхностью. Для связки состава N + 5,1 % WC картина иная — по всей поверхности алмаза формируется сплошное покрытие, состоящее из вольфрама и/или карбида вольфрама и элементов, содержащихся в исходной связке.

Для более точного анализа состава образовавшегося покрытия использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Элементный состав поверхности алмазных зерен представлен в табл. 3. Атомные концентрации элементов оценивали ме-

тодом факторов относительной элементной чувствительности при нормировании на 100 % суммы концентраций всех обнаруженных в обзорных спектрах элементов, включая и адсорбированные C и O. Травление поверхности ионами Ar^+ уменьшило содержание углерода и кислорода и, соответственно, увеличило концентрации элементов связки и W. Одновременно с этим изменилась форма спектра высокого разрешения углерода C1s (рис. 5).

В спектре углерода (рис. 5, а) обнаружены пики, характерные для алмазного углерода (284,5 эВ), углерода адсорбированных углеводородов (285,2 эВ), а также углерода, связанного с кислородом (287,5 эВ). После ионного травления (рис. 5, б) выявлены уширение и смещение линии в область низких энергий. Положение пика с энергией связи $E_{св} = 283,0$ эВ соответствует карбиду вольфрама WC, доля карбидного пика в общем спектре углерода составляет ~12 %, что в пересчете на атомные проценты дает 9 ат.% и в пределах погрешности ($\pm 1,0$ ат.%) совпадает с концентрацией вольфрама. Это свидетельствует о том, что весь вольфрам находится в фазе монокарбида WC.

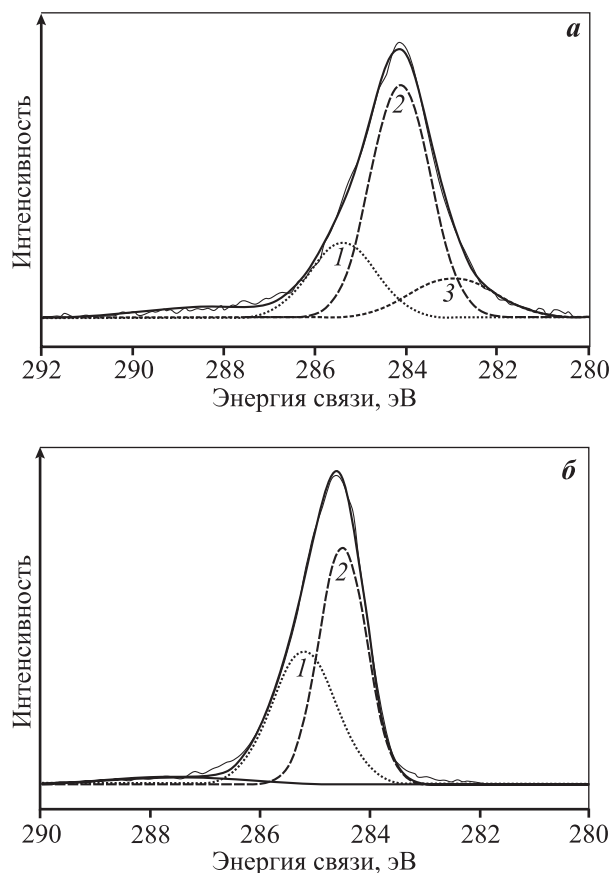


Рис. 5. Спектры C1s, снятые с поверхности алмазных зерен до (а) и после (б) ионного травления

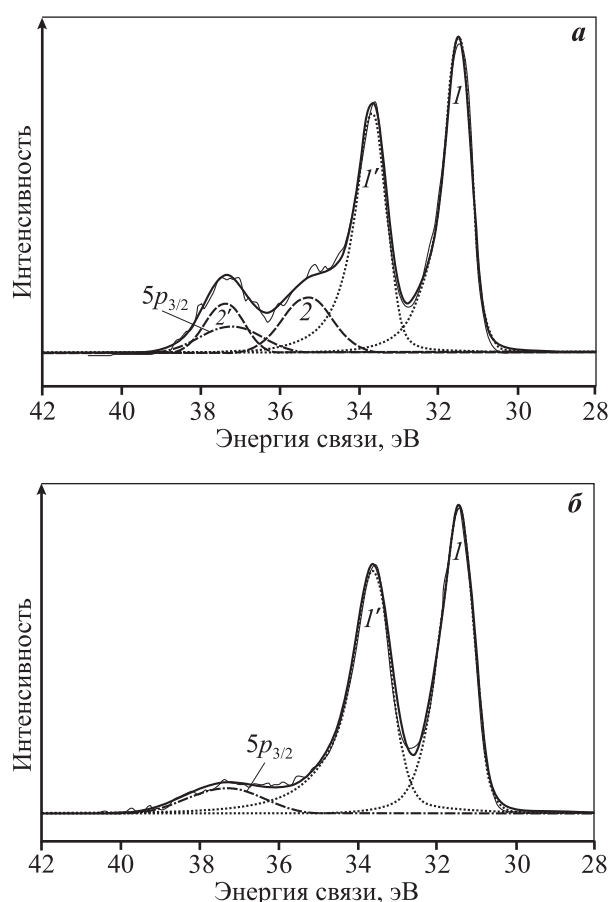


Рис. 6. Спектры W4f, снятые с поверхности алмазных зерен до (а) и после (б) ионного травления

В спектре W4f (рис. 6), представляющем собой дублет пиков 4f_{7/2} и 4f_{5/2}, обусловленных спин-орбитальным расщеплением, на исходной поверхности выделены две компоненты (рис. 6, а): спектр (1–1') с $E_{\text{св}} = 31,4$ эВ, характерный как для W, так и для WC, и спектр (2–2') с $E_{\text{св}} = 35,3$ эВ от WO₃. После очистки поверхности в спектре W4f (рис. 6, б) остается только первая компонента, оксид полностью удаляется.

Анализ спектров высокого разрешения элементов связки (Cu2p, Fe2p, Co2p и Ni2p) показал, что на исходной поверхности металлы окислены, так как форма и положение спектров (Оже-параметр для меди) соответствуют их оксидам. После ионного травления спектры смещаются в область более низких энергий связи и принимают форму, характерную для чистых металлов или металлов с незначительными остатками оксида. Эти изменения свидетельствуют о поверхностном характере окисления компонентов связки.

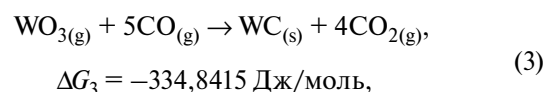
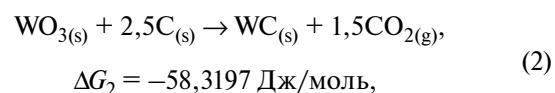
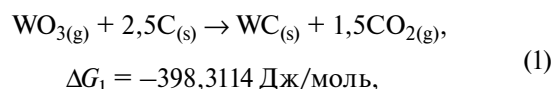
На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что на поверхности алмаза образуется

сплошное покрытие, состоящее из карбида вольфрама и металлов — компонентов связки. Поскольку железо, кобальт, никель и карбид вольфрама обладают взаимной растворимостью, можно предположить, что данное покрытие обеспечивает высокую адгезию плакированного алмаза с материалом связки, что, в конечном итоге, должно привести к улучшению эксплуатационных характеристик алмазного композиционного материала.

Следующим этапом работы было изучение механизма формирования плакирующего покрытия на поверхности алмазных зерен. Было выдвинуто предположение, что покрытие образуется в результате восстановления и карбидизации хемосорбированного летучего оксида вольфрама WO₃, содержащегося в нанодисперсном порошке карбида вольфрама WC.

Известно, что алмаз при нормальных условиях является метастабильной фазой и при повышении температуры трансформируется в графит. Присутствие в составе связки металлов — катализаторов фазового перехода «алмаз—графит» — интенсифицирует этот процесс [25]. Возникающий при спекании графит реагирует с кислородом, содержащимся в порах. По реакции Будуара—Белла при температуре $t > 700$ °C реакция газификации твердого углерода ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$) смещается в сторону образования монооксида углерода, что приводит к появлению восстановительной атмосферы внутри пор. При $t = 850$ °C оксид вольфрама WO₃ начинает заметно сублимировать.

Расчет значений энергии Гиббса¹ возможных химических превращений вблизи и на поверхности алмаза, выполненный для температуры спекания 1120 К, показал, что наиболее вероятными являются реакции



¹ Свободная энергия Гиббса в зависимости от температуры была рассчитана с помощью онлайн-калькулятора FACT (Ecole Polytechnique and McGill University, Канада), <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/>

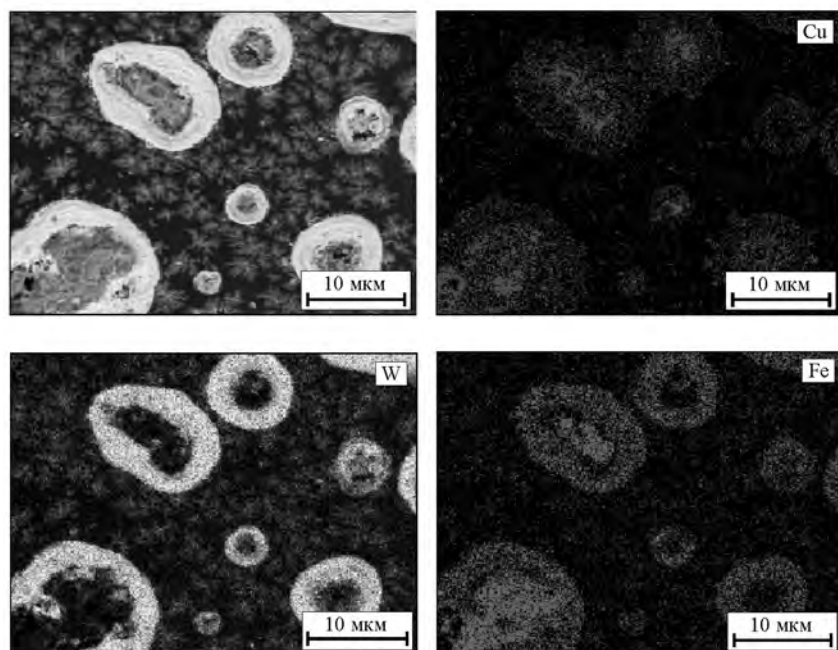
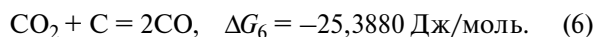
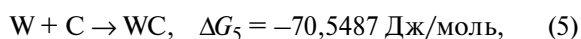
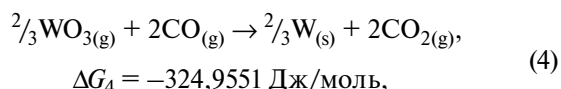


Рис. 7. Микроструктура поверхности алмазного зерна и карты распределения элементов (Fe, Cu, W) на начальном этапе формирования покрытия



Несмотря на низкую энергию Гиббса для реакции (6), образование монооксида углерода идет довольно активно, так как железо является катализатором реакции газификации твердого углерода [26]. Энергия активации процесса восстановления адсорбированных оксидов на поверхности углерода имеет гораздо меньшее значение, чем энергия активации процесса восстановления паров оксидов в объеме [27]. Таким образом, у поверхности графита концентрация молекул CO_2 будет ниже, а молекул CO — выше. Следовательно, процесс восстановления преимущественно происходит на графитизированной поверхности алмаза.

Из рис. 7 видно, что рост покрытия на поверхности алмаза на начальном этапе сопровождается образованием специфических структур в виде округлых зерен кольцевой формы размером около 10 мкм.

Центр зерен содержит металлические компоненты связки (распределение кобальта и никеля совпадает с распределением железа), по краю расположен

слой, содержащий вольфрам. Появление таких ободков кольцевой формы, по-видимому, связано с образованием графита в местах контакта алмаза с частицами металла-катализатора (Fe, Co, Ni) и его последующим растворением в связке. Методом оптической профилометрии (рис. 8) установлено, что в местах контакта связки с алмазом наблюдается эрозия с возникновением лунок глубиной до 1,5 мкм.

По краям лунок происходит накопление графита в виде выпуклых участков кольцевой формы (см. рис. 8), на которых, предположительно, протекают осаждение (хемосорбция) и последующее восстановление оксида вольфрама по реакции (2).

Зарождение более мелких дендритных зерен в виде звездочек, наблюдаемых на рис. 7, также начинается в местах налипания мелких частиц связки. Дальнейший рост пленки карбида вольфрама по газотранспортному механизму приводит к сращиванию отдельных участков (рис. 9), их гомогенизации и взаимному растворению компонентов связки и покрытия. В конечном итоге формируется сплошное покрытие на основе WC, имеющее высокую адгезию с материалом связки и алмазным зерном.

Для подтверждения возможности образования на поверхности алмазных монокристаллов покрытия на основе карбида вольфрама при введе-

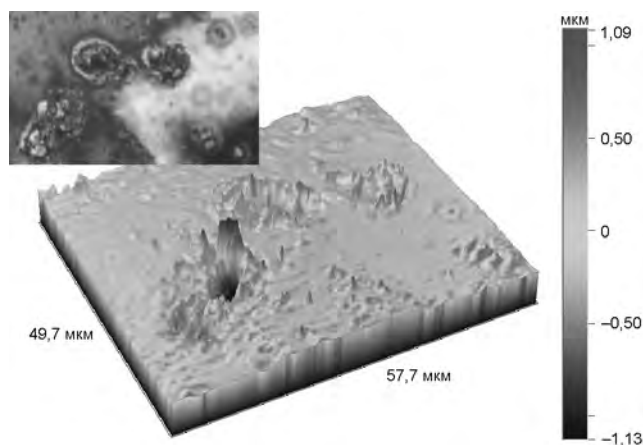


Рис. 8. 3D-изображение рельефа поверхности алмазной грани

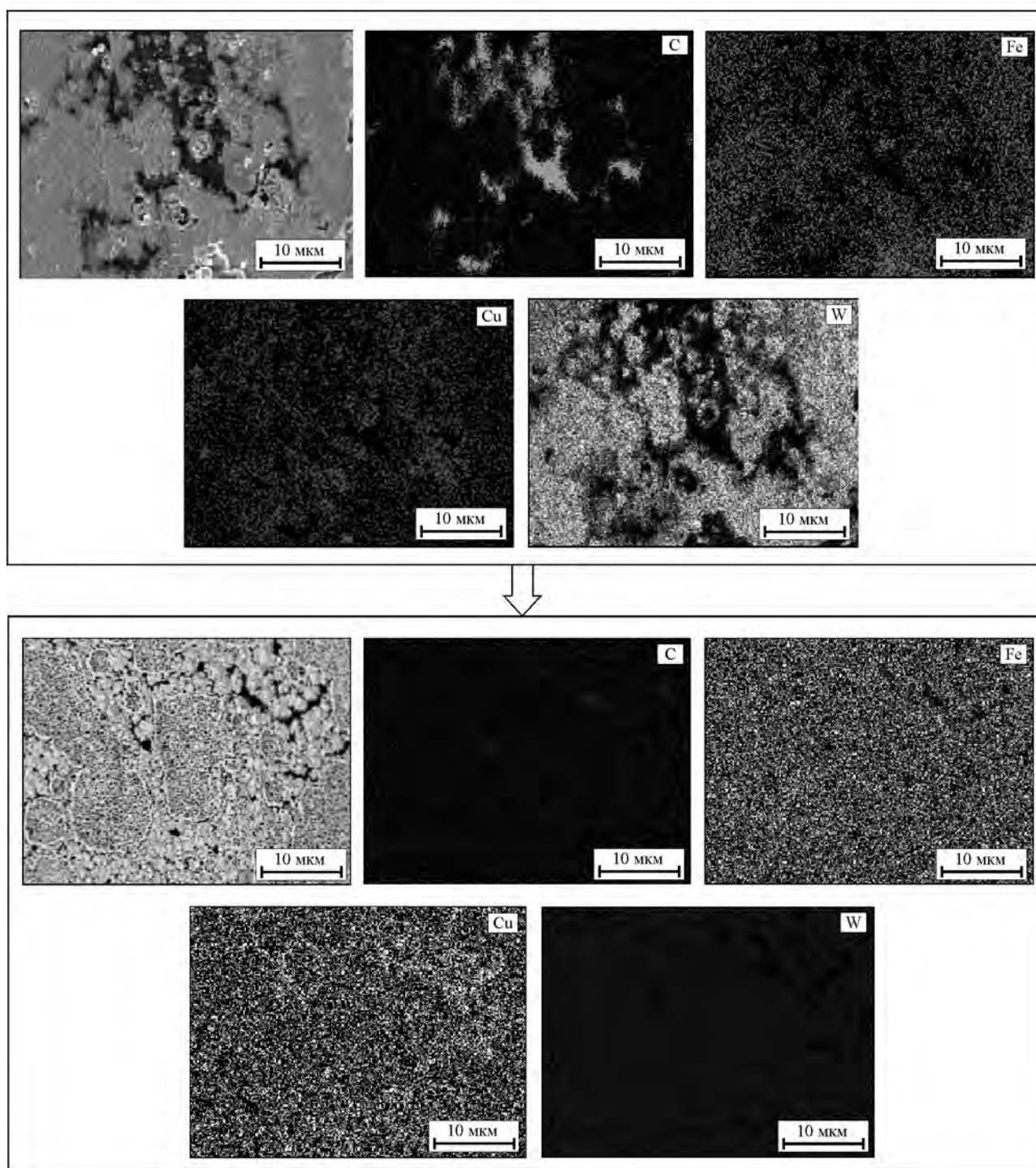


Рис. 9. Эволюция микроструктуры и распределения элементов в процессе роста покрытия

нии в связку плазмохимического нанопорошка WC с примесным кислородом были проведены дополнительные эксперименты по отжигу при $t = 850^\circ\text{C}$ алмазосодержащего композита, изготовленного методом горячего прессования. На рис. 10 представле-

но изображение излома алмазного композита до и после отжига. Видно, что после отжига на поверхности алмаза сформировалось сплошное покрытие, состав которого, по данным МРСА, соответствует стехиометрии карбида вольфрама и компонентам

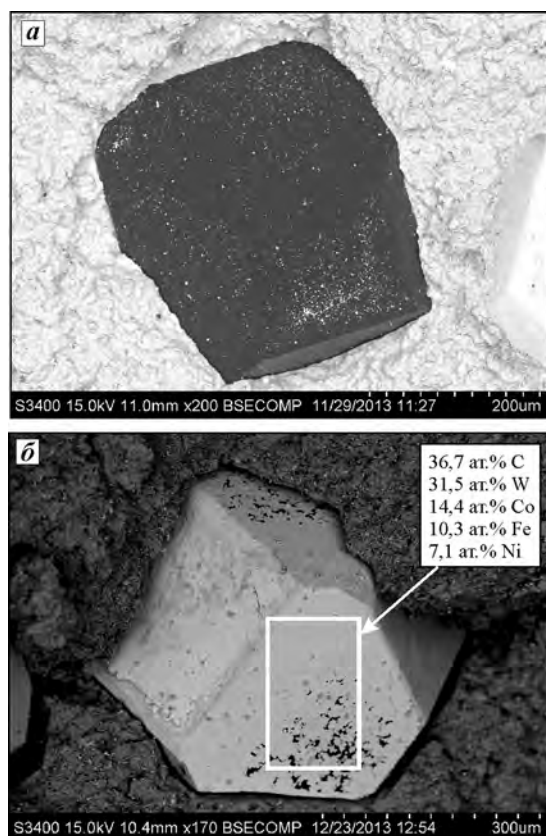


Рис. 10. Алмазное зерно в связке состава N + 5,1 % WC
а — после горячего прессования
б — после горячего прессования с последующим отжигом

связки. Этот факт еще раз подтверждает гипотезу о возможности самопроизвольного образования на поверхности алмазных зерен плакирующего покрытия на основе карбида вольфрама непосредственно в процессе отжига горячепрессованных сегментов в случае легирования смеси нанопорошком плазмохимического карбида вольфрама. Такое покрытие способствует повышению адгезии алмаза к металлической связке, а также выполняет барьерную функцию, предотвращая графитизацию алмаза за счет относительно низкого коэффициента диффузии углерода через слой WC [28].

Заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о возможности самопроизвольного плакирования алмазных кристаллов карбидом вольфрама непосредственно в процессе спекания алмазосодержащих материалов с наномодифицированной металлической связкой. При этом позитивную и активную роль играет примесный кислород,

содержащийся в легирующей добавке плазмохимического нанопорошка WC. Покрытие формируется по механизму газотранспортного переноса и хемосорбции летучего оксида вольфрама WO_3 на локальных участках графитизации поверхности алмаза с последующими восстановлением и карбидизацией. Одновременное повышение физико-механических свойств связки и образование на поверхности алмаза защитного покрытия WC приводят к синергетическому эффекту, что, в итоге, должно способствовать существенному росту эксплуатационных свойств алмазного инструмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (проект № K2-2014-012).

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИТУ «МИСиС» В.В. Курбаткиной за помощь в обсуждении полученных результатов и С.И. Рупасову за содействие в проведении механических испытаний, прессования и вакуумного спекания.

Литература

1. *Konstanty J.* Powder metallurgy diamond tools. Oxford: Elsevier, 2005.
2. Синтетические сверхтвердые материалы. Т. 2 / Под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наук. думка, 1986.
3. *Uemura M.* An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds // Tribol. Int. 2004. Vol. 37. P. 887—892.
4. *Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M.* Carbon reactivity of binder metals in diamond—metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction // Diamond Relat. Mater. 2013. Vol. 38. P. 118—123.
5. *Molinari A., Marchetti F., Cialanella S., Scardi P., Tiziani A.* Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools // Mater. Sci. Eng. A. 1990. Vol. 130. P. 257—262.
6. *Ильющенко А.Ф., Осипов В.А.* Алмазный инструмент на адгезионно-активных связках для сверления бетона и правки абразивных кругов // Сб. науч. тр. ИСМ им. В.М. Бакуля НАН Украины. 2010. Т. 13. С. 450—455.
7. *Lakhotkin Yu.V.* Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase // Prot. Met. Phys. Chem. 2008. Vol. 44. P. 319—332.
8. *Berov Z.Zh., Karamurзов B.S., Tlibekov A.Kh., Yakhutlov M.M.* Selection of a coating material for diamond grits and optimization of its thickness // J. Superhard Mater. 1998. Vol. 5. P. 55—61.

9. *Endler I., Leonhardt A., Scheibe H.-J., Born R.* Interlayers for diamond deposition on tool materials // *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 299—303.
10. *De Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M.* Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 228—234.
11. *Hell J., Chirtoc M., Eisenmenger-Sittner C., Hutter H., Kornfeind N., Kijamnajsuk P., Kitzmantel M., Neubauer E., Zellhofer K.* Characterisation of sputter deposited niobium and boron interlayer in the copper—diamond system // *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 208. P. 24—31.
12. *Qiu W.Q., Liu Z.W., He L.X., Zeng D.C., Mai Y.-W.* Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)—diamond composite interlayer // *Mater. Lett.* 2012. Vol. 81. P. 155—157.
13. *Ma Zh., Wang J., Wu Q., Wang Ch.* Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer // *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 96—101.
14. *Huang Y., Xiao H., Ma Zh., Wang J., Pengzhao Gao.* Effects of Cu and Cu/Ti interlayer on adhesion of diamond film // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 180—184.
15. *Zhang Z., Chen D.L.* Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483. P. 148—152.
16. *Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A.* Features of the effect of nanodispersed additives on the sintering process and properties of powdered cobalt alloys // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 120—126.
17. *Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A.* Features of the influence of nanodispersed additions on the process of and properties of the Fe—Co—Cu—Sn sintered alloy // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 414—419.
18. *Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A.* Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles // *Materials.* 2010. No. 3. P. 97—109.
19. *Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V.* Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete // *J. Superhard Mater.* 2010. Vol. 34. No. 6. P. 423—431.
20. *Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V.* Designing and application of a dispersion-reinforced binder based on Cu—Ni—Fe—Sn alloy for cutting tools made of ultra-hard materials // *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34. No. 4. P. 270—280.
21. *Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A.* Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
22. *Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sevast'yanov P.I., Rupasov S.I.* Modification of the Fe—Cu—Co—Sn—P metal matrix with various forms of carbon nanomaterials // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. P. 639—644.
23. *Андреев В.А., Гуреев А.И., Севастьянов П.И., Логинов В.И., Левашов Е.А., Логинов П.А., Рупасов С.И., Курбаткина В.В.* Особенности влияния наномодифицирования и макроструктурирования на свойства связки Fe—Mo для алмазного инструмента // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2013. No. 3. С. 82—91.
24. *Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Loginov P.A., Rupasov S.I., Andreev V.A.* Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal—matrix composites as studied by Raman spectroscopy // *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 59—62.
25. *Narulkar R., Bukkapatnam S., Raff L.M., Komanduri R.* Graphitization as a precursor to wear of diamond in machining pure iron: A molecular dynamics investigation // *Comput. Mater. Sci.* 2009. Vol. 45. P. 358—366.
26. *Furimsky E., Sears P.* Iron-catalyzed gasification of char in CO₂ // *Energy Fuels.* 1988. Vol. 2. P. 634—639.
27. *Панов В.С., Чувиллин А.М., Фальковский В.А.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004.
28. *Bushmer C.P., Crayton P.H.* Carbon self-diffusion in tungsten carbide // *J. Mater. Sci.* 1971. Vol. 6. P. 981—988.

References

1. *Konstanty J.* Powder metallurgy diamond tools. Oxford: Elsevier, 2005.
2. *Sinteticheskiye sverkhтвердые материалы* [Synthetic ultra-hard materials]. Vol. 2. Ed. N.V. Novikov. Kyiv: Naukova Dumka, 1986.
3. *Uemura M.* An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds. *Tribol. Int.* 2004. Vol. 37. P. 887—892.
4. *Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M.* Carbon reactivity of binder metals in diamond—metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 118—123.
5. *Molinari A., Marchetti F., Cialanella S., Scardi P., Tiziani A.* Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools. *Mater Sci Eng. A.* 1990. Vol. 130. P. 257—262.
6. *Ильшченко А.Ф., Осипов В.А.* Алмазный инструмент на

- adgezionno-aktivnykh svyazkakh dlya sverleniya betona i pravki abrazivnykh krugov [Diamond tools for adhesively-active bundles for drilling of concrete and editing abrasive circles]. *Sb. nauch. tr. ISM im. V.M. Bakulya NAN Ukrainy* [Collection of scientific works of the V.M. Bakul Institute of superhard materials of the NAS of Ukraine]. 2010. Vol. 13. P. 450—455.
7. Lakhokin Yu.V. Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2008. Vol. 44. P. 319—332.
 8. Berov Z.Zh., Karamurзов B.S., Tlibekov A.Kh., Yakhutlov M.M. Selection of a coating material for diamond grits and optimization of its thickness. *J. Superhard Mater.* 1998. Vol. 5. P. 55—61.
 9. Endler I., Leonhardt A., Scheibe H.-J., Born R. Interlayers for diamond deposition on tool materials. *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 299—303.
 10. De Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 228—234.
 11. Hell J., Chirtoc M., Eisenmenger-Sittner C., Hutter H., Kornfeind N., Kijamnajsuk P., Kitzmantel M., Neubauer E., Zellhofer K. Characterisation of sputter deposited niobium and boron interlayer in the copper—diamond system. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 208. P. 24—31.
 12. Qiu W.Q., Liu Z.W., He L.X., Zeng D.C., Mai Y.-W. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)—diamond composite interlayer. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 81. P. 155—157.
 13. Ma Zh., Wang J., Wu Q., Wang Ch. Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 96—101.
 14. Huang Y., Xiao H., Ma Zh., Wang J., Pengzhao Gao. Effects of Cu and Cu/Ti interlayer on adhesion of diamond film. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 180—184.
 15. Zhang Z., Chen D.L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483. P. 148—152.
 16. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the effect of nanodispersed additives on the sintering process and properties of powdered cobalt alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 120—126.
 17. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the influence of nanodispersed additions on the process of and properties of the Fe—Co—Cu—Sn sintered alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 414—419.
 18. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A. Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles. *Materials.* 2010. No. 3. P. 97—109.
 19. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V. Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete. *J. Superhard Mater.* 2010. Vol. 34. No. 6. P. 423—431.
 20. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V. Designing and application of a dispersion-reinforced binder based on Cu—Ni—Fe—Sn alloy for cutting tools made of ultra-hard materials. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34. No. 4. P. 270—280.
 21. Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A. Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
 22. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sevast'yanov P.I., Rupasov S.I. Modification of the Fe—Cu—Co—Sn—P metal matrix with various forms of carbon nanomaterials. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. P. 639—644.
 23. Andreev V.A., Gureev A.I., Sevast'yanov P.I., Loginov V.I., Levashov E.A., Loginov P.A., Rupasov S.I., Kurbatkina V.V. Oso-bennosti vliyaniya nanomodifitsirovaniya i makrostrukturovaniya na svoystva svyazki Fe—Mo dlya almaznogo instrumenta [Features of nanomodification and makrostrukturing influence on the properties of Fe—Mo binder for diamond tools]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2013. No. 3. C. 82—91.
 24. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Loginov P.A., Rupasov S.I., Andreev V.A. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal—matrix composites as studied by Raman spectroscopy. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 59—62.
 25. Narulkar R., Bukkapatnam S., Raff L.M., Komanduri R. Graphitization as a precursor to wear of diamond in machining pure iron: A molecular dynamics investigation. *Comput. Mater. Sci.* 2009. Vol. 45. P. 358—366.
 26. Furimsky E., Sears P. Iron-catalyzed gasification of char in CO₂. *Energy Fuels.* 1988. Vol. 2. P. 634—639.
 27. Panov V.S., Chuvilin A.M., Fal'kovskii V.A. Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh splavov i izdeliy iz nikh [Technology and properties of sintered hard alloys and items made of them]. Moscow: MISIS, 2004.
 28. Bushmer C.P., Crayton P.H. Carbon self-diffusion in tungsten carbide. *J. Mater. Sci.* 1971. Vol. 6. P. 981—988.

УДК 621.793.184

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-64-73

УПРОЧНЕНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНОГО ЛЕЗВИЙНОГО ИНСТРУМЕНТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ РЕЗАНИЯ ТРУДНООБРАБАТЫВАЕМЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ И ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ, МНОГОСЛОЙНЫМИ НАНОСТРУКТУРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

© 2015 г. А.О. Волхонский, И.В. Блинков, В.Н. Аникин, Д.С. Белов, В.С. Сергеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 19.02.15 г., подписана в печать 01.03.15 г.

Проведены комплексные исследования физико-механических свойств и адгезионной прочности в системе «покрытие – твердосплавная подложка» монослойных (Ti–Al–N) и многослойных (Ti–Al–N/Cr–N, Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N) покрытий. Показано преимущество использования последних, которое связано с переходом от механизма адгезионного разрушения покрытия к когезионному, с повышением параметров H^3/E^2 и H/E , характеризующих сопротивление материала пластической и упругой деформации соответственно. Введение в состав покрытий Ti–Al–N хрома обеспечивает снижение коэффициента трения (с 0,52 до 0,45) и уменьшение вероятности адгезионного взаимодействия с обрабатываемым материалом. Сравнительные эксплуатационные испытания твердосплавных сменных многогранных пластин (СМП) с исследуемыми покрытиями при непрерывном резании стали 12Х18Н10Т показали наибольшую износостойкость покрытий Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N. Стойкостные испытания СМП из сплавов ВК6НСТ и ТТ10К8Б с покрытиями Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N при продольном точении стали 12Х18Н10Т и сплава ВТ20 свидетельствуют об увеличении их стойкости до 3,0–3,5 раз как при низких, так и высоких скоростях резания. Данные покрытия обеспечивают повышение стойкости режущего инструмента и на операциях фрезерования титанового сплава ВТ20 при скорости резания до 40 м/мин.

Ключевые слова: упрочнение, режущий инструмент, многослойные покрытия, наноструктурные покрытия, твердость, адгезия, когезия, изнашивание, стойкость, трибологические свойства, точение, фрезерование.

Для цитирования: Волхонский А.О., Блинков И.В., Аникин В.Н., Белов Д.С., Сергеев В.С. Упрочнение твердосплавного лезвийного инструмента, используемого для резания труднообрабатываемых титановых сплавов и хромоникелевых сталей, многослойными наноструктурными покрытиями // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 64–73. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-64-73.

Volkhonskii A.O., Blinkov I.V., Anikin V.N., Belov D.S., Sergeev V.S.

Hardening the hard-alloy edge tool used for cutting of tough-to-machine titanium alloys and chromium–nickel steels with multilayered nanostructured coatings

Complex investigations into physicomachanical properties and adhesion strength in the «coating–carbide cutting insert» system of monolayered (Ti–Al–N) and multilayered (Ti–Al–N/Cr–N, Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N) are performed. The advantage of using the latter; which is associated with the passage from the adhesion mechanism of coating destruction to the cohesion mechanism; with an increase in parameters H^3/E^2 and H/E that characterize the material resistance to plastic and elastic deformation, respectively; is shown. The introduction of chromium into the composition of Ti–Al–N coatings provides a decrease in friction coefficient (from 0,52 to 0,45) and a decrease in probability of adhesion interaction with the treated material. Comparative operational tests of carbide cutting inserts (CCI) with coatings under study in the course of continuous cutting steel 12H18N10T showed that largest wear resistance of Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N coatings. Wear tests of CCIs made of VK6NST and TT10K8B alloys with Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N coatings in the course of longitudinal turning steel 12H18N10T and VT20 alloy evidence an increase in their resistance up to a factor of 3,0–3,5 both at low and high cutting rates. These coatings provide an increase in resistance of cutting tool and in milling operations of VT20 titanium alloy at cutting velocity up to 40 m/min.

Keywords: hardening, cutting tool, multilayered coatings, nanostructured coatings, hardness, adhesion, cohesion, wear, resistance, tribological properties, turning, milling.

Citation: Volkhonskii A.O., Blinkov I.V., Anikin V.N., Belov D.S., Sergeev V.S. Uprochnenie tverdosplavnogo lezviinogo instrumenta, ispol'zuemogo dlya rezaniya trudnoobrabatyvaemykh titanovykh splovov i khromonikelevykh stalei, mnogoslainymi nanostrukturnymi pokrytiyami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 64–73. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-64-73.

Волхонский А.О. – канд. техн. наук, ассистент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел./факс: (499) 236-70-85. E-mail: abvest@mail.ru.

Блинков И.В. – докт. техн. наук, профессор этой кафедры. E-mail: biv@mis.ru.

Аникин В.Н. – канд. техн. наук, доцент этой кафедры. E-mail: biv@mis.ru.

Белов Д.С. – аспирант этой кафедры. E-mail: lightning4s@yandex.ru.

Сергеев В.С. – аспирант этой кафедры. E-mail: v.s.sergeev@gmail.com.

Введение

Хромоникелевые стали и титановые сплавы широко используются в аэрокосмической, химической и нефтехимической областях промышленности. Серьезную проблему составляет низкая производительность их механической обработки, которая связана с комплексом проявляющихся в этом случае свойств таких материалов: низкая теплопроводность, высокая прочность на сдвиг и растяжение при повышенных температурах, быстрое деформационное упрочнение (особенно для сплавов на никелевой основе), склонность к образованию нароста на режущей кромке инструмента из-за интенсивного адгезионного взаимодействия [1]. Эти особенности во многом определяют интенсивный износ режущего инструмента в месте его контакта со стружкой. В целом при обработке таких сплавов выделяют несколько механизмов износа, однако основным является образование нароста на режущей кромке инструмента, что обусловлено адгезионным взаимодействием на границе раздела «режущий инструмент — обрабатываемый материал» [2, 3].

Для устранения этих проблем в ряде случаев применяют смазочно-охлаждающие технологические среды (СОТС), что приводит к удорожанию процесса обработки и необходимости решения вопросов их утилизации [4].

Одним из основных направлений улучшения технологичности труднообрабатываемых сплавов является использование при их обработке режущего инструмента с покрытиями. Широко известна эффективность применения покрытий, полученных методом PVD и прежде всего ионно-плазменным вакуумно-дуговым осаждением. Этот метод позволяет создавать покрытия с высокой адгезионной прочностью с подложкой (до 100 Н) за счет повышенной степени ионизации атомарного потока, испаряемого с катодов, которая значительно превосходит данную характеристику при магнетронном распылении [4]. Высокая прочность соединения покрытия и подложки во многом определяет сопротивление выкрашиванию и, как следствие, снижает вклад адгезионного износа [5].

В настоящее время наиболее используемыми в промышленности являются износостойкие PVD-покрытия в системе Ti—Al—N [6]. Они обладают достаточно высокой твердостью, теплостойкостью, жаростойкостью и сопротивлением образованию усталостных трещин. Кроме того, на поверхности

данных покрытий в процессе резания, связанного с нагревом до температур 600—700 °С, образуются термически и химически стабильные трибопленки на основе оксида алюминия, предотвращающие интенсивное налипание обрабатываемого материала на режущий инструмент [6].

В работах [7—10] были получены покрытия Ti—Al—N/Cr—N, Ti—Al—N/WN, Ti—Al—N/V—N, Ti—Al—N/Mo—N, Ti—Al—N/V—N, обеспечивающие формирование так называемой твердой смазки на границе «покрытие—обрабатываемый материал» за счет формирования трибопленок на основе сложных оксидов металлов, входящих в состав покрытия, и образования так называемых фаз Маньелли.

Однако требования современной промышленности к увеличению производительности механической обработки и отказу от применения СОТС приводят к росту температуры в области резания до 900—1000 °С при обработке данных материалов, что требует разработки и использования новых составов покрытий, обеспечивающих повышение термической стабильности структуры и состава. Как показано в работе [11], это может быть достигнуто за счет применения барьерных слоев на основе нитридов тугоплавких металлов с минимальной диффузионной подвижностью металлического элемента.

В настоящей работе приведены сравнительные результаты комплексных физико-механических и трибологических исследований покрытий Ti—Al—N, Ti—Al—N/Cr—N, Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N по обеспечению ими эксплуатационных свойств режущего инструмента, а также данные по характеру износа покрытий в условиях высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сталей и сплавов.

Экспериментальная часть

Нанесение покрытий осуществляли на установке вакуумно-дугового ионно-плазменного напыления «Булат-ННВ 6.6-И1» с использованием трехкатодной испарительной системы, состав которой представлен в табл. 1.

Осаждение покрытий вели при токах дуг на катодах из сплава ВТ5, циркония и хрома, равных 120, 135 и 90 А соответственно, потенциале смещения —120 В, подаваемом на подложку, и скорости вращения подложки относительно распыляемых катодов 1 об./мин. В качестве реакционного газа использовали азот с давлением $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Время напыления покрытий составляло ~60 мин. Подложками слу-

Таблица 1

Испарительная система для нанесения покрытий

Покрытие	Состав испарительной системы		
	Катод 1	Катод 2	Катод 3
Ti–Al–N	Сплав BT5	Сплав BT5	Сплав BT5
Ti–Al–N/Cr–N	Сплав BT5	Сплав BT5	Хром
Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N	Сплав BT5	Цирконий	Хром

жили сменные многогранные пластины (СМП) по форме, соответствующей ISO (SNUN 120408), из твердого сплава ВК6НСТ и ТТ10К8Б. Перед нанесением покрытий поверхность СМП предварительно очищали в ультразвуковой ванне в нагретом щелочном растворе и высушивали в парах спирта. После загрузки образцов в камеру осуществлялась дополнительная термоактивация поверхности за счет ее обработки металлогазовыми ионами аргона и титана. Толщина осажденных покрытий составляла $5,0 \pm 0,1$ мкм и регулировалась временем осаждения.

Твердость (H) и модуль упругости (E) покрытий определяли путем измерительного индентирования при малых нагрузках по методу Оливера и Фарра, которое осуществляли на микроиндентометре «Micro-Hardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария) при фиксированной нагрузке 50 мН. Глубину проникновения индентора контролировали таким образом, чтобы она не превышала 10 % от толщины покрытия для исключения влияния подложки.

Оценку адгезионной/когезионной прочности в системе «покрытие—подложка» проводили методом царапания с использованием прибора «Revetest» (CSM Instruments, Швейцария) по результатам разрушения образцов при определенной нагрузке. Изучаемую поверхность царапали алмазным индентором типа Роквелла с радиусом закругления 200 мкм при непрерывно нарастающей нагрузке. Были определены критические нагрузки L_{c1} (обозначает момент появления первой трещины), L_{c2} (соответствует адгезионному разрушению покрытия) и L_{c3} (свидетельствует о полном истирании покрытия до подложки). В процессе исследования измеряли акустическую эмиссию (A), силу трения индентора (F), коэффициент трения (μ), глубину погружения индентора (h), а после испытания проводили микроскопические наблюдения вдоль царапины. Экспериментальные кривые акустической эмиссии сглаживали путем сигмоидальной аппроксимации по 30 точкам экспериментальной кривой, усредненной по нескольким измерениям.

Сравнительные исследования трибологических свойств (износостойкость и коэффициент трения скольжения) покрытий и твердого сплава ВК6НСТ без покрытия осуществляли на воздухе по схеме «шарик—диск» при нормальной нагрузке 10 Н, линейной скорости 20 см/с и радиусе бороздки

износа 4 мм с помощью прибора «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария). Диаметр пятна износа контртела — шарика из стали 100Cr6 (аналог ШХ15) диаметром 6 мм — и ширину трека износа на образцах определяли с помощью оптического микроскопа «Axiovert 25» (Carl Zeiss, Германия).

Режущие свойства инструмента исследовали при непрерывном резании (продольном точении) и прерывистом резании (поперечном фрезеровании) в соответствии с ISO 3685:1993. Для проведения экспериментов использовали токарный станок 1К626 и вертикально-фрезерный станок модели 24К40СФ4 с ЧПУ. Фрезерная головка Ш108 мм оснащалась одной резцовой вставкой с целью устранения влияния биения зубьев на износ инструмента. Износ режущего инструмента оценивали с помощью оптического микроскопа. Во время экспериментов периодически измеряли величину износа СМП и строили графики зависимости износа по задней поверхности от времени работы. В качестве критерия затупления СПМ выбирали износ по задней поверхности, равный 0,5 мм.

Обрабатываемые материалы — цилиндрические заготовки диаметром 200 мм из стали 12Х18Н10Т и $\varnothing 55$ мм из титанового сплава BT20. Режимы резания: скорость резания $V = 45 \div 120$ м/мин, подача $S = 0,1$ мм/об., глубина резания $t = 0,5$ мм.

Результаты и их обсуждение

1. Физико-механические и трибологические свойства

Ранее [11–13] были изучены особенности структуро- и фазообразования покрытий в исследуемых системах. Так, в частности, установлено, что переход от монослойного строения для покрытий Ti–Al–N к многослойному для Ti–Al–N/Cr–N и Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N приводит к измельчению размера кристаллитов. Их дисперсность определяется толщиной соответствующих нанослоев, регулируемой скоростью вращения подложки относительно испаряемых

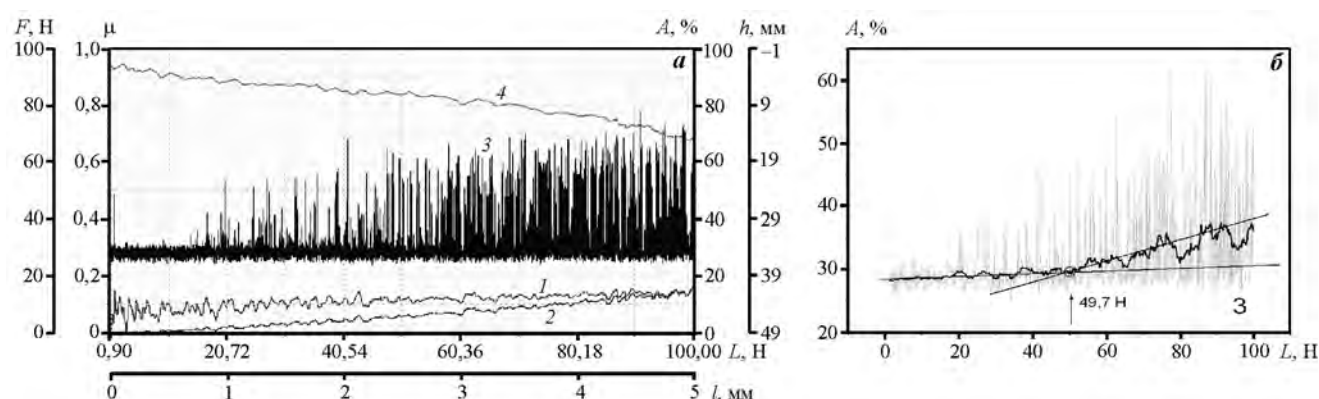


Рис. 1. Результаты измерительного царапания покрытия Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N

a – кривые зависимостей $F(I)$, μ (2), A (3), h (4) от приложенной нагрузки на индентор и длины царапины
б – общий вид сглаженной по 30 точкам кривой акустической эмиссии

Таблица 2

Физико-механические свойства покрытий

Состав	H , ГПа	E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа	L_{c1} , Н	L_{c2} , Н	L_{c3} , Н
Ti–Al–N	30,8	565	0,055	0,092	14	29	–
Ti–Al–N/Cr–N	34,7	560	0,062	0,131	43	–	74
Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N	32,3	490	0,066	0,140	50	–	95

катодов, током испаряющих дуг, обуславливающих количество испаряемого вещества, переходящего в газовую фазу. При используемых в работах режимах получения средний размер кристаллитов составлял 80, 25 и 10 нм для покрытий Ti–Al–N, Ti–Al–N/Cr–N и Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N соответственно.

Введение в многослойную наноструктуру покрытия Ti–Al–N/Cr–N дополнительного барьерного слоя на основе Zr–N между взаиморастворимыми слоями Ti–Al–N и Cr–N приводило к повышению ее термической стабильности. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии основных металлических элементов покрытия в соответствующие нитридные слои при нагреве в интервале $t = 800\div 1000$ °C свидетельствуют об отсутствии заметного диффузионного размытия границ слоев при наличии барьерного слоя на основе Zr–N между взаиморастворимыми Ti–N и Cr–N. Между тем без указанного барьерного слоя наблюдалось заметное размытие границ слоев при температурах нанесения покрытий ($\sim 700\div 800$ °C), что, в свою очередь, приводило к укрупнению размера кристаллитов.

Покрытия всех исследуемых систем характеризуются высоким уровнем физико-механических свойств (см. табл. 2). Они имеют близкие значения твердости. Как уже было отмечено, создание мно-

гослойной структуры в покрытии обуславливает уменьшение размера кристаллитов, что, в свою очередь, приводит к повышению твердости в соответствии с правилом Петча–Холла [14]. Кроме того, формирование более дисперсной структуры, по-видимому, сопровождается изменением механизма пластической деформации на зернограничное проскальзывание, которое конкурирует с обычным движением решетчатых дислокаций. Диффузионные механизмы пластичности, связанные с диффузией вакансий в объеме зерен, по их границам и тройным стыкам, могут также принимать участие в общем пластическом формоизменении [15]. Изменение механизма деформации, предположительно, является причиной более низкого значения твердости покрытий Ti–Al–N/Zr–N/Cr–N по сравнению с Ti–Al–N/Cr–N. При этом значения параметров H^3/E^2 и H/E , определяющих сопротивление материала пластической и упругой деформации разрушения, возрастают. По мнению ряда исследователей, по изменению этих параметров можно судить об износостойкости покрытий [16].

Результаты исследования адгезионной прочности покрытий представлены в табл. 2. Коэффициенты L_{c1} покрытий были установлены при анализе графика изменения акустической эмиссии (см. рис. 1).

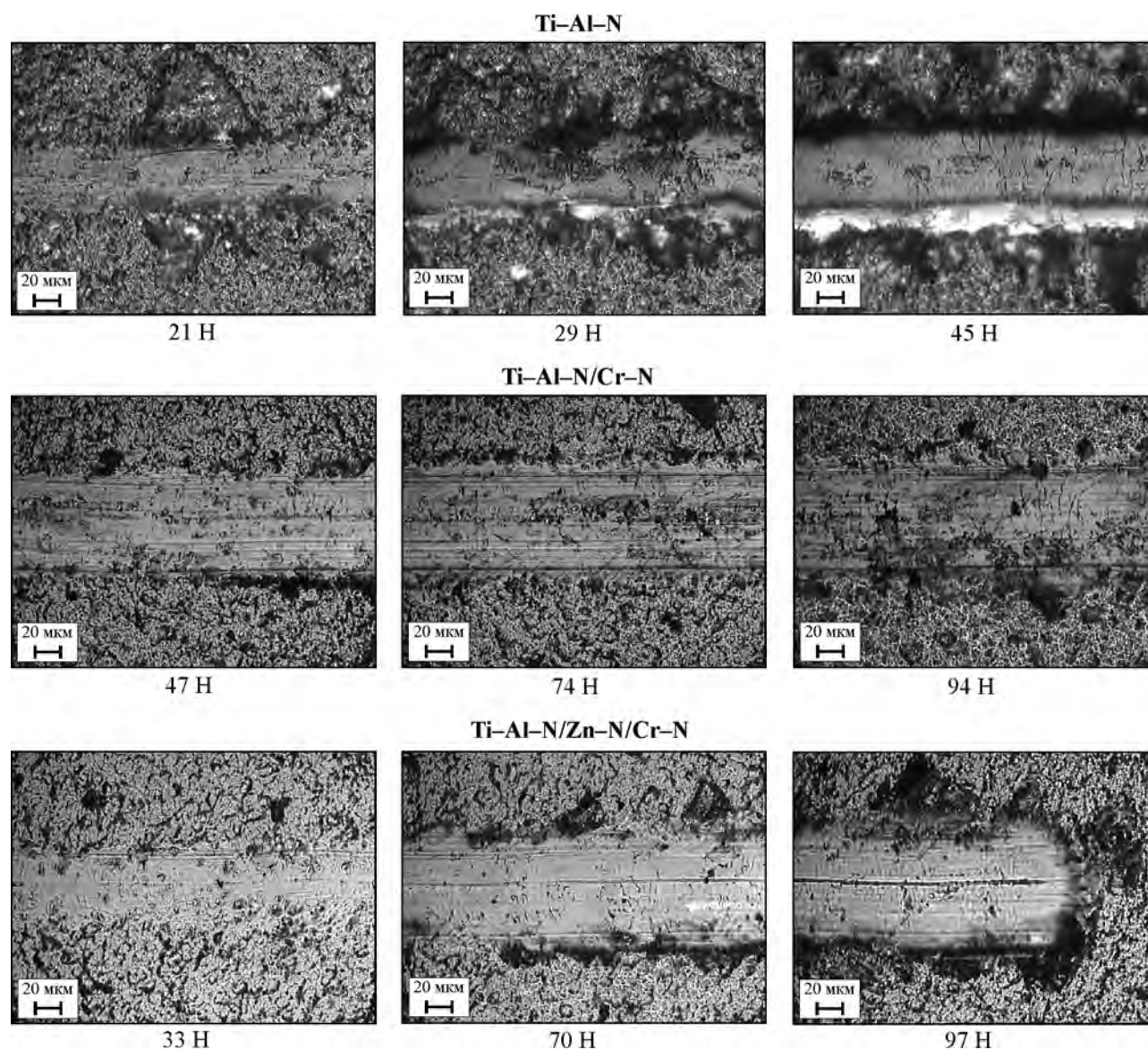


Рис. 2. Фотографии царапины образцов покрытий

При достижении критической нагрузки, приводящей к образованию первой трещины в покрытиях, фиксировался резкий всплеск уровня акустической эмиссии. Отдельные акустические импульсы, проявляющиеся на графиках до достижения указанных в таблице величин, обусловлены прерывистым контактом между индентором и покрытием, задаваемым исходной шероховатостью поверхности.

На рис. 2 показаны изображения области разрушения покрытий. Как видно, для составов Ti-Al-N и Ti-Al-N/Cr-N характерен адгезионный механизм разрушения, связанный с отслаиванием элементов покрытия от подложки при увеличении нагрузки на индентор. Критические нагрузки, при-

водящие к разрушению покрытий, составляют для Ti-Al-N и Ti-Al-N/Cr-N соответственно 29 и 74 Н.

Для покрытий Ti-Al-N/Zr-N/Cr-N характерен когезионный механизм разрушения, проявляющегося в образовании множества диагональных трещин на дне царапины и фрагментировании покрытия без отделения крупных частиц и его отслаивания от подложки. При нагрузке ~95 Н происходит полное истирание слоя до подложки, о чем свидетельствует рост показателей коэффициента и силы трения.

Наиболее высокие значения параметров L_{c2} , L_{c3} показывают многослойные покрытия Ti-Al-N/

Cr—N и Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N, более устойчивые к пластической деформации, для которых соотношение $H^3/E^2 = 0,13$ и $0,14$ ГПа соответственно (см. табл. 2). Стойкость к пластической деформации для покрытий с многослойной структурой обусловлена тем, что наличие множественных границ слоев и зерен является дислокационным барьером, и требуется дополнительное повышение напряжения для их

продвижения. Скользящая дислокация вынуждена останавливаться у этих границ, поскольку плоскость скольжения имеет другую ориентацию.

На рис. 3 показаны сравнительные результаты по исследованию коэффициента трения покрытий и твердого сплава. Видно, что многослойные покрытия Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N и Ti—Al—N/Cr—N обладают минимальным значением коэффициента

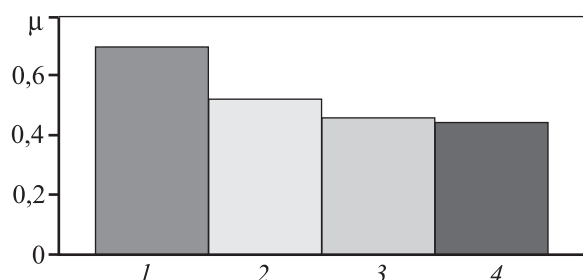


Рис. 3. Результаты исследования трибологических свойств материалов

1 — BK6; 2 — Ti—Al—N; 3 — Ti—Al—N/Cr—N;
4 — Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N

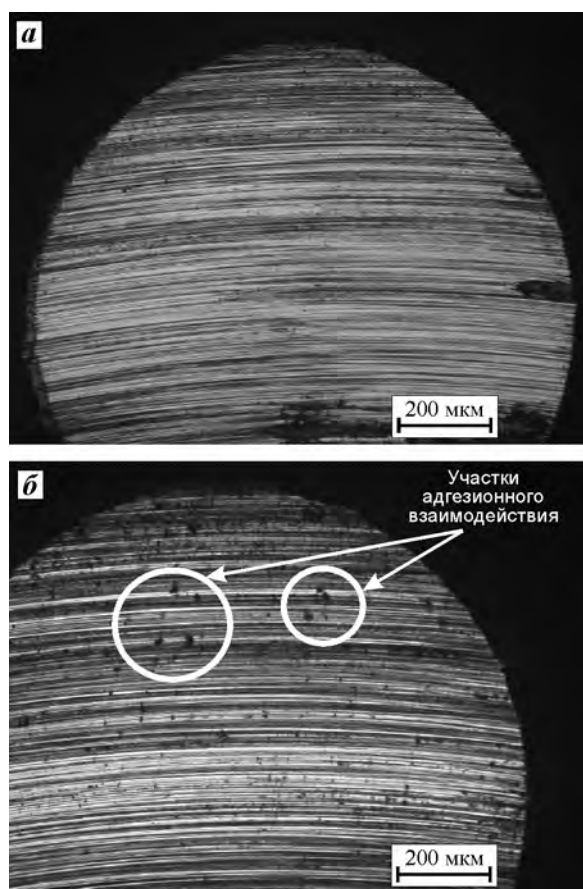


Рис. 4. Микрофотографии износа шариков из стали 100Cr6 после испытаний

a — Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N; *б* — Ti—Al—N

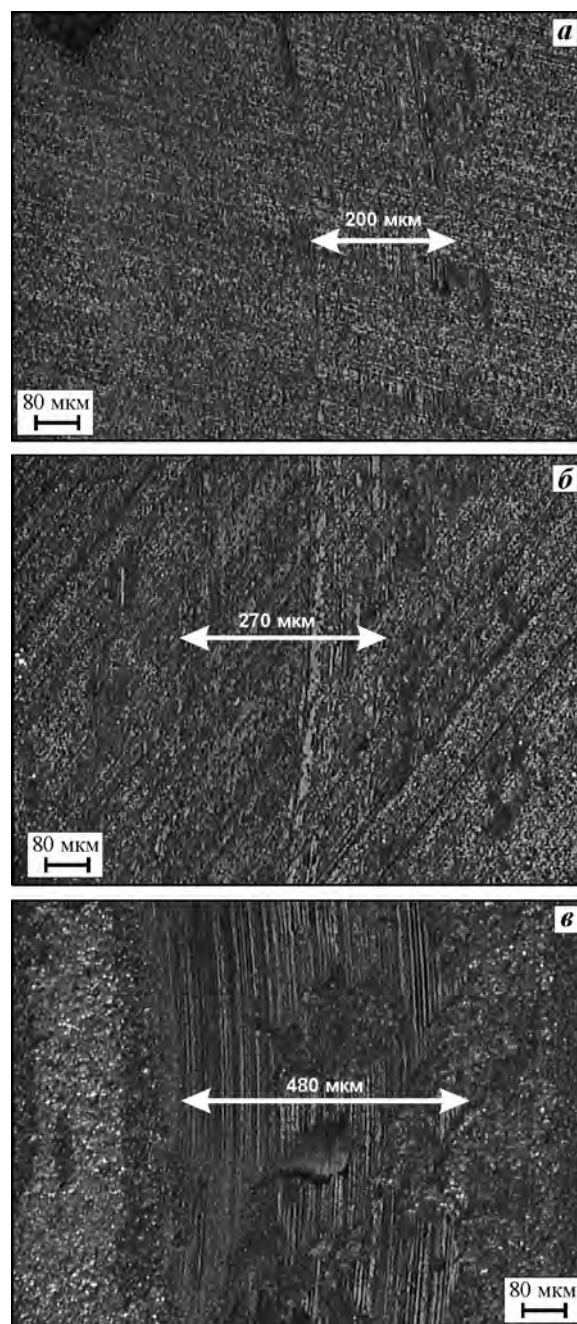


Рис. 5. Топография трека износа на пути трения длиной 75 м

a — Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N; *б* — Ti—Al—N/Cr—N; *в* — Ti—Al—N

трения ($\mu \sim 0,45$), что, по-видимому, определяется их более высокой трибологической адаптируемостью, которая проявляется через образование в процессе трения, сопровождающемся нагревом, трибопленки, состоящей из оксидов алюминия, циркония и хрома, служащей защитой поверхности покрытия и улучшающей смазывающую способность во время трения. Меньшие значения μ этих покрытий, по сравнению с Ti—Al—N, свидетельствуют о существенном влиянии на их трибологические свойства прежде всего оксидов хрома.

Об отсутствии заметного адгезионного взаимодействия между покрытием Ti—Al—N/Cr—N и контртелом можно судить по микрофотографиям поверхности шарика после испытания. Анализ рис. 4, а показывает, что на его поверхности нет следов взаимодействия с обрабатываемым материалом. В свою очередь, у шарика, контактировавшего с покрытием Ti—Al—N, видны следы адгезионного взаимодействия (см. рис. 4, б) с последующим локальным разрушением в зоне контакта.

На рис. 5 показаны дорожки износа покрытий. Их визуальный анализ свидетельствует, что наименьшая скорость изнашивания наблюдается у образца Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N. Видно, что дорожка износа у него прерывистая и не имеет четких границ. Наилучшая износостойкость покрытия связана с его химической инертностью по отношению к материалу контртела (см. рис. 4, а), минимальным значением среднего коэффициента трения (0,45), определяемого его трибологической адаптируемостью, и наиболее высокими значениями параметров H^3/E^2 и H/E . Максимальную скорость износа демонстрируют покрытия Ti—Al—N.

2. Эксплуатационные свойства режущего инструмента с покрытиями

Представленные выше данные по физико-механическим и трибологическим свойствам рассматриваемых покрытий позволяют прогнозировать повышение эксплуатационных свойств режущего инструмента за счет их применения. На рис. 6 приведены результаты исследования стойкости СМП с изучаемыми покрытиями при точении стали X18H10T. Видно, что наибольшую стойкость показывают покрытия Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N

Для последующих стойкостных испытаний в условиях прерывистого и непрерывного резания твердосплавным инструментом стали 12X18H10T и сплава BT20 для его упрочнения были выбраны

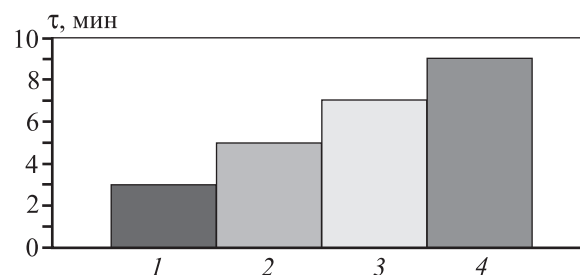


Рис. 6. Стойкость СМП с исследуемыми покрытиями

1 — BK6; 2 — Ti—Al—N; 3 — Ti—Al—N/Cr—N; 4 — Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N

τ — время резания до затупления СМП

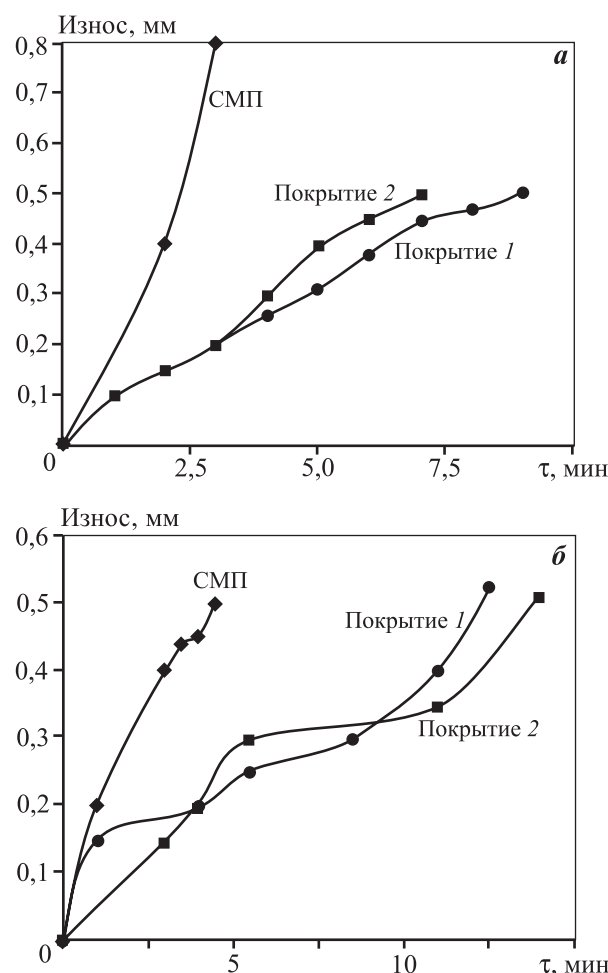


Рис. 7. Зависимость величины износа СМП из сплава BK6HCT (а) и TT10K8B (б) под задней поверхностью от времени резания при продольном точении стали 12X18H10T (а) и титанового сплава BT20 (б)

покрытия именно этого состава, обладающие оптимальными физико-механическими, трибологическими и эксплуатационными свойствами. Исследовали две серии образцов, полученные в различных экспериментах. Это было сделано с целью изучения

повторяемости полученных результатов и исключения вариативных разбросов.

Полученные зависимости «износ—время» для СМП с покрытием имеют характерную для таких кривых форму (см. рис. 7). В областях приработки и нормального износа изнашивание инструмента с покрытием уменьшается. Установлено, что преобладающим является износ по задней поверхности резцов. Показано, что стойкость режущего инструмента при непрерывном резании стали 12Х18Н10Т и сплава ВТ20 за счет применения разработанного покрытия Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N повышается в 3,0–3,5 и 2,5–3,0 раза соответственно. Причем при большей скорости резания, сопровождаемой ростом температуры в области контакта режущего инструмента с обрабатываемым материалом, его стойкость по сравнению с инструментом без покрытия выше (см. рис. 8, а).

Анализ рис. 9 позволяет дополнительно отметить, что морфология поверхности износа режущей

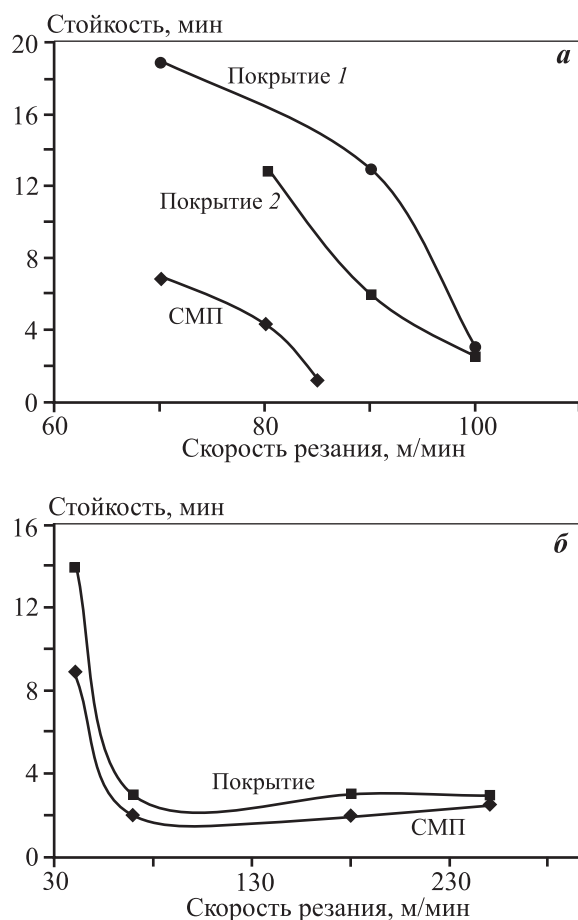


Рис. 8. Зависимость стойкости резцов от скорости резания при точении (**а**) и фрезеровании (**б**) титанового сплава ВТ20

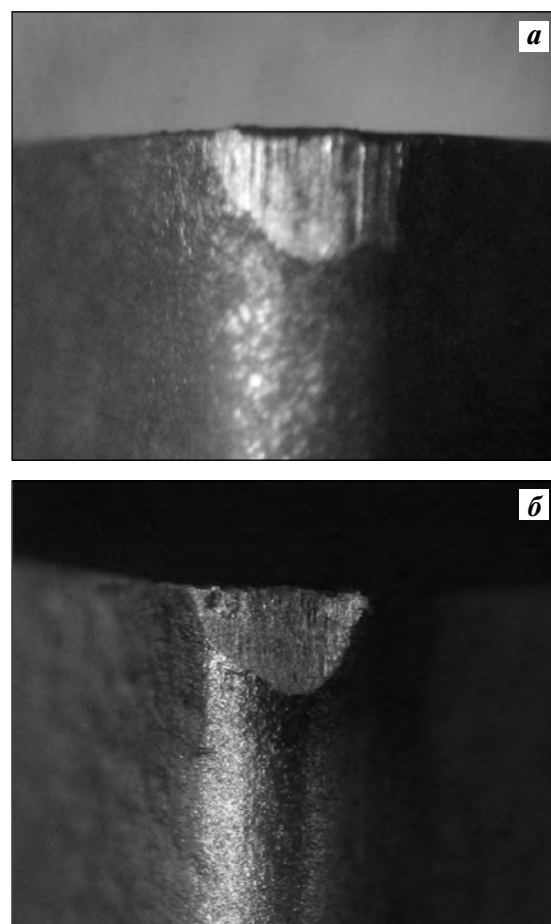


Рис. 9. Морфология поверхности СМП без покрытия (**а**) и с покрытием (**б**) после резания титанового сплава ВТ20

го инструмента с покрытием является более гладкой по сравнению с поверхностью твердосплавного резца, что определяется снижением вероятности образования нароста на режущей кромке инструмента вследствие его лучшей трибологической адаптируемости. Неровная поверхность твердосплавного резца обуславливается тем, что происходит формирование нароста, связанного с высокой адгезионной прочностью на границе раздела «режущий инструмент — обрабатываемый материал» и обработкой без применения СОТС. Проведенные исследования при прерывистом резании титанового сплава показывают эффективность использования резцов с покрытием только при относительно низких скоростях резания (см. рис. 8, б). Это вызвано тем, что происходит хрупкое разрушение твердого сплава.

Таким образом, результаты проведенных исследований режущих свойств СМП свидетельствуют, что полученные покрытия обеспечивают повышение эффективности твердосплавного инструмента,

предназначенного для резания труднообрабатываемых материалов (никельсодержащих сталей и титановых сплавов). Кроме того, возможно расширение областей технологического применения СМП с разработанными покрытиями как для непрерывного, так и прерывистого резания.

Выводы

1. Проведены исследования физико-механических свойств и адгезионной прочности в системе «покрытие — твердосплавная подложка» монослойных (Ti—Al—N) и многослойных (Ti—Al—N/Cr—N, Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N) покрытий. Преимущество использования последних связано с переходом от механизма адгезионного разрушения покрытия к когезионному, с повышением параметров H^3/E^2 и H/E , характеризующих сопротивление материала пластической и упругой деформации соответственно.

2. Введение в состав покрытий Ti—Al—N хрома обеспечивает снижение коэффициента трения (с 0,52 до 0,45) и вероятности адгезионного взаимодействия с обрабатываемым материалом, что способствует повышению износостойкости образцов в условиях трибологических испытаний по схеме «шарик—диск» с использованием контртела из стали ШХ15.

3. Сравнительные эксплуатационные испытания твердосплавных СМП со всеми исследуемыми покрытиями при непрерывном резании стали 12X18H10T показали, что наибольшую износостойкость имеют покрытия Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N, обладающие лучшими физико-механическими и трибологическими свойствами.

4. В ходе стойкостных испытаний СМП из сплавов ВК6НСТ и ТТ10К8Б с покрытиями Ti—Al—N/Zr—N/Cr—N при продольном точении стали 12X18H10T и сплава ВТ20 установлено увеличение их стойкости до 3,0—3,5 раз как при низких, так и высоких скоростях резания. Разработанные покрытия также обеспечивают повышение стойкости режущего инструмента на операциях фрезерования титанового сплава ВТ20. Однако при повышении скорости резания с 40 до 70 м/мин стойкость СМП с покрытием падает и соответствует значениям времени наработки на отказ для режущего инструмента без покрытия.

Исследования проведены по заданию №11.1108.2014/к на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

Литература

1. *Cheng-Dong Wang, Ming Chen, Qin-Long An, Yi-Hong Zhu.* Tool wear performance in face milling Inconel 182 using minimum quantity lubrication with different nozzle positions // *Intern. J. Prec. Eng. Manufact.* 2013. Vol. 15. No. 3. P. 557—565.
2. *Krishnaraj V., Samsudeensadham S., Sindhumathi R., Kuppan P.* A study on high speed and milling of titanium alloy // *Proc. Eng.* 2014. Vol. 97. P. 251—257.
3. *Yin-Yu Chang, Hsing-Ming Lai.* Wear behavior and cutting performance of CrAlSiN and TiAlSiN hard coatings on cemented carbide cutting tools for Ti alloys // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 259. P. 152—158.
4. *Volkhonskii A.O., Blinkov I.V.* Influence of deposition parameters of the Ti—Al—N/Zr—Nb—N—Cr—N multilayered nanostructured coating obtained by the arc-PVD method on their physicomechanical, tribological, and operational properties // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. Vol. 53. P. 259—265.
5. *Biksa A., Yamamoto K., Dosbaeva G., Veldhuis S.C., Fox-Rabinovich G.S., Elfizy A., Wagg T., Shuster L.S.* Wear behavior of adaptive nano-multilayered AlTiN/Me_xN PVD coatings during machining of aerospace alloys // *Tribology Intern.* 2010. Vol. 43. P. 1491—1499.
6. *Harris S.G., Doyle E.D., Vlasveld A.C., Dolder P.J.* Dry cutting performance of partially filtered arc deposited titanium aluminium nitride coatings with various metal nitride base coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 146—147. P. 305—311.
7. *Barshilia H.C., Jain A., Rajam K.S.* Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings // *Vacuum.* 2004. Vol. 72. P. 241—248.
8. *Lewis D.B., Wadsworth I., Munz W.-D., Kuzel Jr.R., Valvo-da V.* Structure and stress of TiAlN/CrN superlattice coatings as a function of CrN layer thickness // *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 116—119. P. 284—291.
9. *Fox-Rabinovich G.S., Yamamoto K., Veldhuis S.C., Kovalev A.I., Shuster L.S., Ning L.* Self-adaptive wear behavior of nano-multilayered TiAlCrN/WN coatings under severe machining conditions // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1852—1860.
10. *Luo Q., Robinson G., Howarth M., Sim W.-M., Stalley M.R., Leitner H., Ebner R., Caliskanoglu D., Hovsepian P.Eh.* Performance of nano-structured multilayer PVD coating TiAlN/VN in dry high speed milling of aerospace aluminium 7010-T7651 // *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 123—127.
11. *Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A.* Investigation of structure and phase formation in multilayer

- coatings and their thermal stability // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. S381—S386.
12. Anikin V.N., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Sobolev N.A., Tsareva S.G., Kratochkvil, R.V., Frolov A.E. Ion-plasma Ti—Al—N coatings on a cutting hard-alloy tool operating under conditions of constant and alternating-sign loads // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 4. P. 424—431.
 13. Blinkov I.V., Tsareva S.G., Zentseva A.V., Volkhonskii A.O., Buzanov V.I., Stepareva N.N. Structure and phase formation of nanostructural ion—plasma Ti—Cr—Al—N coatings on a hard alloy cutting tool // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2010. Vol. 51. No. 6. P. 483—489.
 14. Zhou Yaomin, Asaki Reo, Soe We-Hyo, Yamamoto Ryoichi, Chen Rong, Iwabuchi Akira. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers // *Wear.* 1999. Vol. 236. P. 159—164.
 15. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. СПб.: Янус, 2003.
 16. Leyland A., Matthews A. On the signification of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coatings approach to optimized tribological behavior // *Wear.* 2000. Vol. 246. P. 1—11.
 6. Harris S.G., Doyle E.D., Vlasveld A.C., Dolder P.J. Dry cutting performance of partially filtered arc deposited titanium aluminium nitride coatings with various metal nitride base coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 146—147. P. 305—311.
 7. Barshilia H.C., Jain A., Rajam K.S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings. *Vacuum.* 2004. Vol. 72. P. 241—248.
 8. Lewis D.B., Wadsworth I., Munz W.-D., Kuzel Jr.R., Valvoda V. Structure and stress of TiAlN/CrN superlattice coatings as a function of CrN layer thickness. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 116—119. P. 284—291.
 9. Fox-Rabinovich G.S., Yamamoto K., Veldhuis S.C., Kovalev A.I., Shuster L.S., Ning L. Self-adaptive wear behavior of nano-multilayered TiAlCrN/WN coatings under severe machining conditions. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 1852—1860.
 10. Luo Q., Robinson G., Howarth M., Sim W.-M., Stalley M.R., Leitner H., Ebner R., Caliskanoglu D., Hovsepian P.Eh. Performance of nano-structured multilayer PVD coating TiAlN/VN in dry high speed milling of aerospace aluminium 7010-T7651. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 123—127.
 11. Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. S381—S386.
 12. Anikin V.N., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Sobolev N.A., Tsareva S.G., Kratochkvil R.V., Frolov A.E. Ion-plasma Ti—Al—N coatings on a cutting hard-alloy tool operating under conditions of constant and alternating-sign loads. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 4. P. 424—431.
 13. Blinkov I.V., Tsareva S.G., Zentseva A.V., Volkhonskii A.O., Buzanov V.I., Stepareva N.N. Structure and phase formation of nanostructural ion—plasma Ti—Cr—Al—N coatings on a hard alloy cutting tool. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2010. Vol. 51. No. 6. P. 483—489.
 14. Zhou Yaomin, Asaki Reo, Soe We-Hyo, Yamamoto Ryoichi, Chen Rong, Iwabuchi Akira. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. *Wear.* 1999. Vol. 236. P. 159—164.
 15. Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. Fizicheskaya mehanika deformiruemykh nanostruktur. T. 1. Nanokristallicheskie materialy [Physical mechanics of deformable nanostructures. Vol. 1. Nanocrystalline materials]. St. Petersburg: Yanus, 2003.
 16. Leyland A., Matthews A. On the signification of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coatings approach to optimized tribological behavior. *Wear.* 2000. Vol. 246. P. 1—11.
 1. Cheng-Dong Wang, Ming Chen, Qin-Long An, Yi-Hong Zhu. Tool wear performance in face milling Inconel 182 using minimum quantity lubrication with different nozzle positions. *Intern. J. Prec. Eng. Manufact.* 2013. Vol. 15. No. 3. P. 557—565.
 2. Krishnaraj V., Samsudeensadham S., Sindhumathi R., Kuppan P. A study on high speed and milling of titanium alloy. *Proc. Eng.* 2014. Vol. 97. P. 251—257.
 3. Yin-Yu Chang, Hsing-Ming Lai. Wear behavior and cutting performance of CrAlSiN and TiAlSiN hard coatings on cemented carbide cutting tools for Ti alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 259. P. 152—158.
 4. Volkhonskii A.O., Blinkov I.V. Influence of deposition parameters of the Ti—Al—N/Zr—Nb—N—Cr—N multilayered nanostructured coating obtained by the arc-PVD method on their physicomechanical, tribological, and operational properties. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. Vol. 53. P. 259—265.
 5. Biksa A., Yamamoto K., Dosbaeva G., Veldhuis S.C., Fox-Rabinovich G.S., Elfizy A., Wagg T., Shuster L.S. Wear behavior of adaptive nano-multilayered AlTiN/Me_xN PVD coatings during machining of aerospace alloys. *Tribology Intern.* 2010. Vol. 43. P. 1491—1499.

Reference

УДК 621.746.27 : 047

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-74-79

РАСЧЕТ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕДНЫХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ СО СЛОЖНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ КАНАЛОВ

© 2015 г. Т.П. Ларина, К.Н. Вдовин, И.М. Ячиков

Магнитогорский государственный технический университет (МГТУ) им. Г.И. Носова

Статья поступила в редакцию 12.09.13 г., доработана 19.11.13 г., подписана в печать 29.11.13 г.

Рассмотрены математическая модель и алгоритм гидравлического расчета стенки кристаллизатора со сложным соединением периодически повторяющейся системы горизонтальных и вертикальных каналов. По разработанной математической модели создана компьютерная программа, позволяющая проводить гидравлический расчет стенки кристаллизатора, имеющей произвольное количество каналов различных форм и размеров. Показаны возможности этого программного продукта при конструировании медных кристаллизаторов для выбора их геометрических параметров и рациональных режимов гидравлической работы.

Ключевые слова: медный кристаллизатор, гидравлический напор, потери напора, цилиндрический канал, математическая модель, итерационный алгоритм.

Для цитирования: Ларина Т.П., Вдовин К.Н., Ячиков И.М. Расчет гидравлических параметров медных кристаллизаторов со сложным соединением каналов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 74–79.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-74-79.

Larina T.P., Vdovin K.N., Yachikov I.M.

Calculation of hydraulic parameters of copper crystallizers with a complex connection of channels

A mathematical model and algorithm of the hydraulic calculation of the crystallization wall with a complex connection of a periodically repeated system of horizontal and vertical channels are considered. A computer program allowing one to perform the hydraulic calculation of the crystallizer plate having an arbitrary number of channels of various forms and sizes is created based on the developed mathematical model. The possibilities of this software product when designing copper crystallizers to select their geometric parameters and rational regimes of hydraulic operation are shown.

Keywords: copper crystallizer, hydraulic pressure, pressure losses, cylindrical channel, mathematical model, iteration algorithm.

Citation: Larina T.P., Vdovin K.N., Yachikov I.M. Raschet gidravlicheskih parametrov mednykh kristallizatorov so slozhnym soedineniem kanalov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 74–79. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-74-79.

Введение

Современные металлургические технологии по получению черных и цветных металлов и их сплавов в виде слитков широко используют медные кристаллизаторы, которые являются важнейшими элементами машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) [1], процесса электрошлакового переплава [2], вакуумно-дугового переплава

[3, 4], электронно-лучевого переплава [5] и др. От работы кристаллизаторов зависит производительность агрегатов и качество получаемых слитков. Конструкция кристаллизатора должна обеспечивать хороший теплоотвод, высокую химическую и механическую стойкость, а также безопасность работы.

Ларина Т.П. — аспирант кафедры электрометаллургии и литейного производства МГТУ (455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38). Тел.: (3519) 29-84-16. E-mail: tp_larina@mail.ru.

Вдовин К.Н. — докт. техн. наук, зав. этой кафедрой. Тел.: (3519) 01-54-21. E-mail: vdovin@magtu.ru; rn.vdovin@gmail.com.

Ячиков И.М. — докт. техн. наук, профессор кафедры вычислительной техники и прикладной математики МГТУ. Тел.: (3519) 29-85-63. E-mail: jachikov@mail.ru.

Теплопередача через стенки медного кристаллизатора осуществляется посредством воды, протекающей по системе каналов. Для каждой стенки кристаллизатора может применяться как схема прямооточного движения воды в каналах, когда вода подается сверху вниз, т.е. в направлении движения непрерывного слитка, так и противоточного движения с подачей воды снизу вверх, т.е. в направлении, противоположном движению фронта кристаллизации. Потери напора, обусловленные большими гидравлическими сопротивлениями в системе охлаждения, равно как и неудачная схема охлаждения, могут привести к снижению давления, т.е. падению температуры на линии насыщения, возникновению нежелательного местного кипения воды и ухудшению тепловой работы кристаллизатора.

Медные кристаллизаторы могут иметь круглые или щелевые каналы различных форм — прямоугольные, трапециевидные и др. [6, 7]. Отсюда актуальными являются задачи теоретического анализа при выборе конструкции стенки кристаллизатора, что, в свою очередь, требует определения потерь давления в различных стенках кристаллизатора в зависимости от геометрических характеристик и технологических параметров, а также значений давления и скорости в каждом водяном канале.

Наиболее распространенными являются медные стенки кристаллизаторов с последовательным и сложным соединениями каналов, как это показано на рис. 1. При последовательном соединении трубопроводов (см. рис. 1, а) гидравлический расчет не вызывает особых трудностей, так как расход жидкости (Q_0) во всех трубах будет одинаковым и полная потеря напора в гидравлической системе равна сумме потерь напора во всех последовательно соединенных трубах.

Более сложным является гидравлический расчет вертикальной стенки кристаллизатора, имеющей произвольное число периодически повторяющихся вертикальных и горизонтальных каналов (см. рис. 1, б). В зависимости от конструкции подача воды может осуществляться снизу или сверху через сечения 0 или 0' соответственно, а отвод воды — через сечения 0, 0', M, M'.

Цель работы состояла в создании алгоритма гидравлического расчета стенки кристаллизатора со сложным соединением вертикальных и горизонтальных каналов.

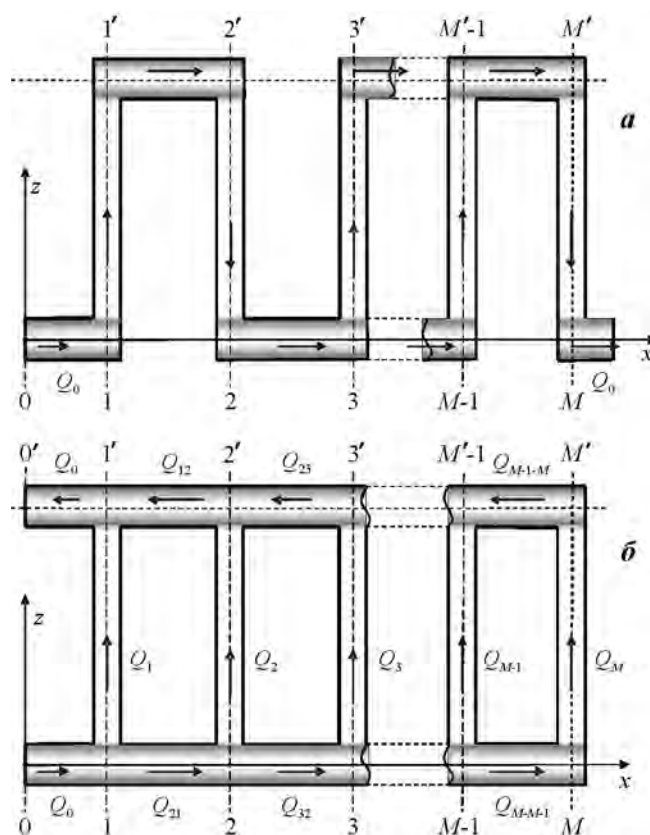


Рис. 1. Схема гидравлической работы стенки кристаллизатора

а — последовательное соединение каналов
 б — сложное соединение каналов

Математическая модель

Рассмотрим вертикальную стенку кристаллизатора, на которую снизу (или сверху) подается вода с известным расходом Q_0 или заданным перепадом давления ΔP между сечениями 0 и 0' (см. рис. 1, б). Требуется определить перепад давления ΔP либо общий расход воды Q_0 , а также расходы и давления воды во всех вертикальных и горизонтальных каналах круглой, прямоугольной или других форм.

Обозначим площади сечения горизонтальных и вертикальных каналов соответственно F и f . Пусть известны длины вертикального (l_v) и горизонтального (l_h) каналов, а также их диаметры — d и D соответственно. Для труб некруглого сечения в качестве диаметра трубы используют эквивалентный диаметр $d_3 = 4f/p$, где f — площадь живого сечения, p — периметр канала.

Для произвольного количества (M) вертикальных каналов имеем $2M$ особых точек гидравлической системы, где наблюдаются местные сопротив-

ления, — эти точки будем обозначать как 1, 1', 2, 2' и т.д. (см. рис. 1, б).

Данная гидравлическая система имеет $L = 2M - 2$ узлов, так как самый правый вертикальный канал не образует разветвления потока воды. В данной постановке неизвестными являются расходы воды, проходящей в M вертикальных и в $M - 2$ горизонтальных каналах, — всего $2M - 2$ расхода. Неизвестными также являются давления во всех узлах и на выходе из кристаллизатора, — всего $L + 1$ давление. Общее число неизвестных составляет $X = L + 1 + 2M - 2 = 2L + 1$, или, в зависимости от числа вертикальных каналов, $X = 4M - 3$.

При разработке математической модели для определения неизвестных расходов жидкости в горизонтальных и вертикальных каналах использовали условия балансов расходов воды и гидравлических напоров.

Для расчета неизвестных расходов жидкости применяли законы Кирхгофа. Для узлов $j = 1, 2, \dots, M - 1$ записывали уравнения на основе условия баланса расходов:

$$Q_{j,j-1} - Q_j - Q_{j+1,j} = 0.$$

Введем обозначение $U_j = Q_{j+1,j}$ (причем $U_0 = Q_{10} = Q_0$; $U_{M-1} = Q_M$), получим систему из $M - 1$ уравнений:

$$U_{j-1} - Q_j - U_j = 0, \quad (1)$$

где $j = 1, 2, \dots, M - 1$.

Составим дополнительные уравнения на основе условия баланса напоров для $M - 1$ контуров. Обход будем производить по направлению против хода часовой стрелки. Для произвольного контура $(i) - (i + 1) - (i + 1)' - (i)' - (i)$ имеем (см. рис. 1, б)

$$\begin{aligned} h_n(Q_i) + 2h_g(U_i) + h_6(Q_{i+1}, U_i) + h_v(Q_{i+1}) + \\ + h'_6(Q_{i+1}, U_i) + h'_n(Q_i, U_{i-1}) - h'_6(Q_i, U_{i-1}) - \\ - h_v(Q_i) - h_6(Q_i, U_{i-1}) = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $i = 1, 2, \dots, M - 1$; $h_v(Q_i) = \phi l_v + Q_i^2 \left[\frac{8\lambda(Q_i)l_v}{g\pi^2 d^5} \right]$ — по-

тери напора по длине в i -м вертикальном канале при разных способах подачи воды ($\phi = 1$ при подаче воды снизу и $\phi = -1$ при подаче воды сверху стенки);

$h_g(U_i) = Q_{ij}^2 \left[\frac{8\lambda(U_i)l_g}{g\pi^2 D^5} \right]$ — потери напора по длине в i -м

горизонтальном канале; h_n , h'_n , h_6 , h'_6 — местные потери напора проходных и боковых потоков при их

делении и соединении под углом 90° (определялись

по формулам В.П. Зубова [8]); $\lambda = 0,11 \left(\frac{\Delta_3}{d_3} + \frac{68}{\text{Re}} \right)$ —

коэффициент гидравлического трения (формула А.Д. Альтшуля); Re — число Рейнольдса; Δ_3 — эквивалентная шероховатость. Для гладких труб из латуни, меди и свинца $\Delta_3 = 0,0015 \div 0,01$ [8, 9].

Из уравнения (1) выразим $Q_i = U_{i-1} - U_i$ и, подставив его в (2), получим

$$\begin{aligned} h_n(U_{i-1} - U_i) + 2h_g(U_i) + h_6(U_i - U_{i+1}, U_i) + \\ + h_v(U_i - U_{i+1}) + h'_6(U_i - U_{i+1}, U_i) + \\ + h'_n(U_{i-1} - U_i, U_{i-1}) - h'_6(U_{i-1} - U_i, U_{i-1}) - \\ - h_v(U_{i-1} - U_i) - h_6(U_{i-1} - U_i, U_{i-1}) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

При известном расходе воды через стенку Q_0 данную систему $M - 1$ нелинейных уравнений можно решить, дополнив ее уравнениями

$$U_0 = Q_0, \quad U_M = 0. \quad (4)$$

В случае, если известен (или задан) перепад давления воды ΔP между сечениями 0 и 0', тогда систему (3) можно решить, включив в нее вместо (4) следующие условия:

$$\begin{aligned} (\Delta P / \gamma) - 2h_g(U_0) - h_{16}(U_0 - U_1, U_0) - \\ - h_1(U_0 - U_1) - h'_{16}(U_0 - U_1, U_0) = 0, \\ U_M = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\gamma = \rho g$; ρ — плотность воды.

Полученная система нелинейных уравнений (3), (4) или (3), (5) решалась итерационным методом сопряженных градиентов (Conjugate Gradient). Начальные расходы воды в горизонтальных и вертикальных каналах задавались, соответственно, как

$$U_i^0 = Q_0 \left(1 - \frac{i}{M} \right), \quad Q_j^0 = U_{j-1}^0 - U_j^0, \quad (6)$$

а средние ее скорости через вертикальные каналы были равны $V_j^0 = Q_j^0 / f$.

Зная расходы воды во всех каналах, определялись перепады давления в отдельных точках гидравлической системы относительно входного давления (P_i и P'_i). При подаче воды снизу при заданном расходе Q_0 :

$$\begin{aligned} P_0 = 0, \\ P'_0 = P'_1 + \gamma[h_r(Q_0)], \quad P_1 = P_0 + \gamma[h_r(Q_0)], \\ P_k = P_{k-1} + \gamma[h_n(Q_{k-1}) + h_r(U_{k-1})], \\ P'_k = P_k + \gamma[h_6(Q_k, U_{k-1}) + h_v(Q_k) + h'_6(Q_k, U_{k-1})], \end{aligned} \quad (7)$$

где $k = 2, 3, \dots, M$. Потери напора в k -м вертикальном канале определяются как $\Delta P_k = |P_k - P'_k|$.

Такой подход и итерационный алгоритм расчета позволяют без особых принципиальных изменений проводить гидравлический расчет при нижней и верхней подачах воды, задавая, в зависимости от исходных условий, расход воды или перепад давления на рассматриваемой стенке кристаллизатора. Незначительная доработка системы нелинейных уравнений (3) и условий (4), (5) позволит проводить гидравлические расчеты для конструкций с отводом воды через сечения M или M' (см. рис. 1, б).

При сравнении гидравлической работы различных вариантов стенки кристаллизатора важными являются такие характеристики, как средний и максимальный разброс скоростей (в вертикальных каналах кристаллизатора):

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^M |V_i - \bar{V}|}{M\bar{V}}, \quad \delta_{\max} = \frac{\max_{i=1, \dots, M} (|V_i - \bar{V}|)}{\bar{V}},$$

где $\bar{V} = \sum_{i=1}^M V_i / M$ — средняя скорость в каналах.

По разработанной математической модели создана компьютерная программа «Кристаллизатор-гидравлика» в среде «Matlab» (v. 7.11), позволяющая проводить гидравлический расчет стенки кристаллизатора, имеющей произвольное количество водяных каналов различных форм и размеров [7]. При этом можно вводить и редактировать исходные данные, которые представляются в виде наглядных рисунков, схем и чертежей. Результаты компьютерного моделирования выдаются в виде таблиц, графиков и диаграмм.

Компьютерное моделирование

С использованием созданной компьютерной программы проведено моделирование гидравлической работы системы охлаждения медной стенки

кристаллизатора, имеющей 3 вертикальных цилиндрических канала. Основные исходные данные для моделирования сведены в табл. 1. При расходе воды, равном $Q_0 = 17 \text{ м}^3/\text{ч}$, скорости воды в вертикальных каналах составили, м/с: $V_1 = 5,03$; $V_2 = 4,95$; $V_3 = 5,05$ ($\delta = 0,8 \%$, $\delta_{\max} = 1,2 \%$). На рис. 2 показаны перепады давления в узлах относительно входного давления при подаче воды снизу и сверху.

Рассмотренный алгоритм расчета позволяет получать зависимости перепада давления в стенке кристаллизатора и его узлах от расхода воды (рис. 3).

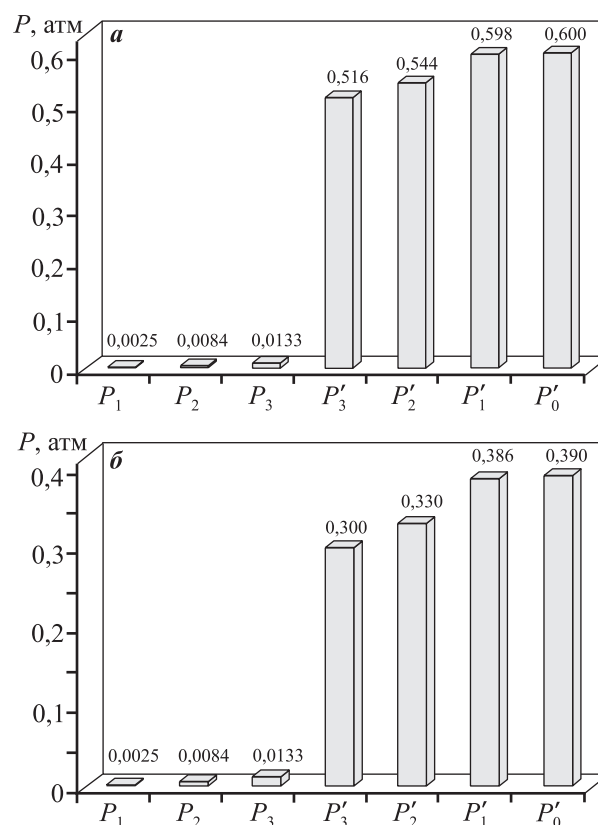


Рис. 2. Перепады давления в узлах относительно входного давления при подаче воды в стенку кристаллизатора с расходом $Q_0 = 17 \text{ м}^3/\text{ч}$

а — подача воды снизу; б — сверху

Таблица 1

Исходные данные для гидравлического расчета кристаллизатора с 3 вертикальными каналами

Параметр	Обозначение	Единица измерения	Значение
Диаметр вертикальных каналов	d	мм	20
Диаметр горизонтальных каналов	D	мм	35
Высота вертикальных каналов	l_v	мм	1080
Расстояние между вертикальными каналами	l_r	мм	35
Кинематическая вязкость воды	ν	$\text{м}^2/\text{с}$	$0,805 \cdot 10^{-6}$
Эквивалентная шероховатость медных каналов	Δ_s	мм	0,01

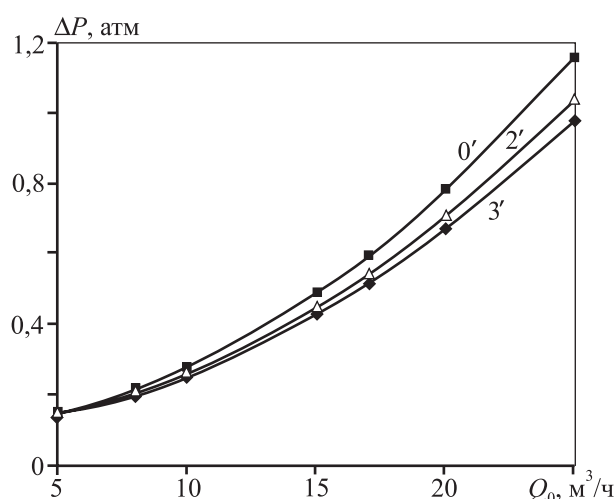


Рис. 3. Зависимости перепадов давления для стенки кристаллизатора в узлах 0', 2', 3' от расхода воды при ее подаче снизу

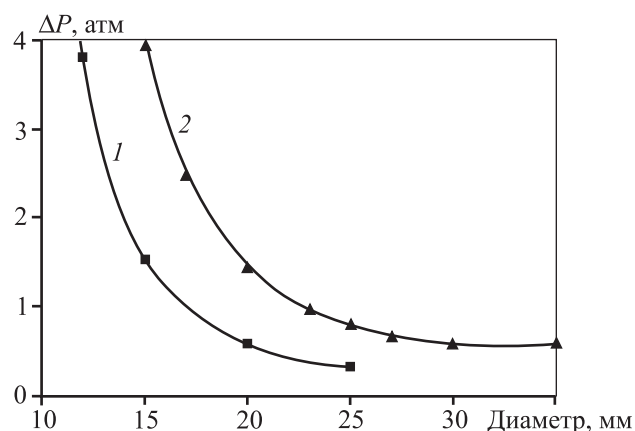


Рис. 4. Зависимость перепада давления на кристаллизаторе от диаметра
1 — вертикальные каналы; 2 — горизонтальные

Кроме этого можно анализировать зависимости перепада давления от различных геометрических характеристик, например от диаметров вертикальных и горизонтальных каналов (рис. 4). Установлено (см. рис. 4), что с увеличением диаметра каналов перепад давления уменьшается и, начиная с некоторого значения, перестает существенно меняться. Это означает, что в уравнениях баланса напоров потери напора, зависящие от диаметра каналов, уменьшаются настолько, что уже существенно не влияют на общий перепад давления.

Для проверки адекватности созданной компьютерной модели выполнено сравнение полученных данных с расчетными исследованиями гидравлической работы узких стенок кристаллизатора МНЛЗ фирмы «Уралмаш—Металлургическое оборудование» (г. Ека-

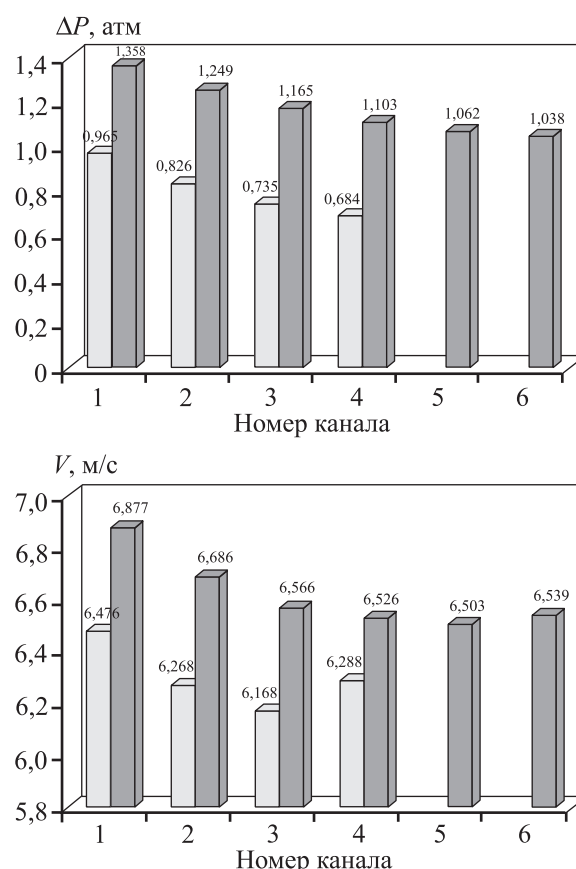


Рис. 5. Распределение потерь давления (а) и скоростей (б) течения воды по каналам в стенках кристаллизаторов, имеющих цилиндрические ($\varnothing 20$ мм, выделены светлым) или прямоугольные (6×20 мм, темные) каналы

теринбург). Ее сотрудниками проведено моделирование для медной стенки с цилиндрическими и фрезерованными прямоугольными каналами при подаче воды напрямую снизу [10]. Основные исходные данные для гидравлического расчета сведены в табл. 2.

Для стенок с круглыми и фрезерованными прямоугольными каналами на рис. 5 показаны результаты моделирования потерь давления и скоростей течения воды по каналам. При этом для цилиндрических каналов $\delta = 1,4 \%$, $\delta_{\max} = 2,8 \%$, а для прямоугольных — $\delta = 1,67 \%$, $\delta_{\max} = 3,9 \%$.

Сравнительный анализ показал, что максимальная относительная разница между полученными значениями давлений и скоростей и аналогичными данными работы [10] не превышает 12 %. С учетом того, что из работы [10] не все исходные параметры моделирования удалось установить достоверно, полученный результат по проверке адекватности компьютерной модели можно считать вполне удовлетворительным.

Таблица 2

Исходные данные для гидравлического расчета узкой стенки кристаллизатора МНЛЗ с каналами разной формы

Параметр	Обозначение	Единица измерения	Значение
Круглые каналы			
Диаметр вертикальных каналов	d	мм	20
Диаметр горизонтальных каналов	D	мм	35
Расстояние между вертикальными каналами	l_r	мм	40
Число каналов	M	—	4
Расход воды	Q_0	м ³ /ч	28,5
Фрезерованные прямоугольные каналы			
Размеры вертикальных каналов	$a \times b$	мм	6×20
Размеры горизонтальных каналов	$A \times B$	мм	20×20
Расстояние между вертикальными каналами	l_r	мм	18
Число каналов	M	—	6
Расход воды	Q_0	м ³ /ч	9,5
Общие параметры			
Эквивалентная шероховатость медных каналов	Δ_z	мм	0,01
Высота вертикальных каналов	l_b	мм	1000

Заключение

Таким образом, разработан алгоритм гидравлического расчета стенки кристаллизатора, имеющей произвольное число горизонтальных и вертикальных каналов. Созданная компьютерная программа может быть полезна при конструировании новых медных кристаллизаторов, для выбора наиболее рациональных режимов их тепловой и гидродинамической работы, а также при реконструкции уже существующих кристаллизаторов с целью перехода от конструкции стенок со сверленными к щелевым охлаждающим каналам.

Литература

1. Евтеев Д.П., Колыбалов И.Н. Непрерывное литье стали. М.: Металлургия, 1984.
2. Электрошлаковые печи / Под ред. Б.Е. Патона. Киев: Наук. думка, 1976.
3. Волохонский Л.А. Вакуумные дуговые печи. М.: Энергоатомиздат, 1985.

4. Егоров А.В. Электроплавильные печи черной металлургии. М.: Металлургия, 1985.
5. Шиллер З., Гайзиг У., Панцер З. Электронно-лучевая технология / Пер. с нем. М.: Энергия, 1980.
6. Ячиков И.М., Ларина Т.П., Вдовин К.Н. Сравнение тепловой работы кристаллизаторов МНЛЗ с охлаждающими каналами различной формы // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2007. No. 11. С. 55–60.
7. Ячиков И.М., Вдовин К.Н., Ларина Т.П. и др. Непрерывная разливка стали. Расчеты медных кристаллизаторов. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2014.
8. Курганов А.М., Федоров Н.Ф. Справочник по гидравлическим расчетам систем водоснабжения и канализации. Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1973.
9. Гуревич С.М. Справочник по сварке цветных металлов. Киев: Наук. думка, 1990.
10. Машины непрерывного литья заготовок: Теория и расчет / Под общ. ред. Г.А. Шалаева. Екатеринбург: Урал. центр ПР и рекламы, 2003.

References

1. Evteev D.P., Kolybalov I.N. Nepreryvnoe lit'e stali [Continuous casting of steel]. Moscow: Metallurgiya, 1984.
2. Elektroshlakovye pechi [Electroslag furnace] / Ed. B.E. Paton. Kiev: Naukova dumka, 1976.
3. Volokhonskii L.A. Vakuumnye dugovye pechi [Vacuum arc furnaces]. Moscow: Energoatomizdat, 1985.
4. Egorov A.V. Elektropavil'nye pechi chernoi metallurgii [Electric melting furnace steel industry]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
5. Shiller Z., Gaizig U., Pantser Z. Elektronno-luchevaya tekhnologiya [Electron-beam technology]. Moscow: Energiya, 1980.
6. Yachikov I.M., Larina T.P., Vdovin K.N. Sravnenie teplovoi raboty kristallizatorov MNLZ s okhlazhdayushchimi kanalami razlichnoi formy [Comparison of thermal performance mold continuous casting machines with cooling channels of different shapes]. Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya. 2007. No. 11. P. 55–60.
7. Yachikov I.M., Vdovin K.N., Larina T.P. Nepreryvnaya razlivka stali. Raschety mednykh kristallizatorov [Continuous casting of steel. Calculations of copper molds]. Magnitogorsk: Izd-vo Magnitogorskogo gos. tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova, 2014.
8. Kurganov A.M., Fedorov N.F. Spravochnik po gidravlicheskim raschetam sistem vodosnabzheniya i kanalizatsii [Manual hydraulic calculation of water supply and sewerage]. Leningrad: Stroiizdat. Leningr. otdelenie, 1973.
9. Gurevich S.M. Spravochnik po svarke tsvetnykh metallov [Manual welding non-ferrous metals]. Kiev: Naukova dumka, 1990.
10. Mashiny nepreryvnogo lit'ya zagotovok: Teoriya i raschet [Continuous casting machines: Theory and evaluation]. Ed. G.A. Shalaev. Ekaterinburg: Ural. tsentr PR i reklamy, 2003.

ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА В.А. ТРУСОВА

11 июля 2015 г. на 70-м году ушел из жизни докт. техн. наук, проф. Трусов Виталий Алексеевич — крупный специалист в области обработки металлов давлением, заслуженный работник высшей школы РФ, почетный работник высшего профессионального образования, заслуженный ветеран МИСиС.

В.А. Трусов являлся воспитанником научной школы МИСиС по обработке металлов давлением, пройдя славный путь от студента до профессора кафедры пластической деформации специальных сплавов, сочетая научно-исследовательскую и преподавательскую работу с общественной деятельностью (начальник курса, зам. декана, ученый секретарь кафедры, руководитель специализации, зам. заведующего кафедрой, директор института технологии материалов).

В сферу научных интересов Виталия Алексеевича входили теория и технология производства сортового проката с использованием термомеханической обработки, а также экспериментальные и теоретические исследования, прикладные аспекты разработки эффективных технологий и оборудования при производстве стальных фасонных профилей высокой точности.

Результаты исследований В.А. Трусова и его учеников нашли практическое применение на заводах уральского и московского регионов России, а также в Украине и Латвии. Особо следует отметить его длительное и плодотворное сотрудничество с Омутнинским металлургическим заводом (Россия) и заводом «Лиепайский металлург» (Латвия), выразив-



шееся в совершенствовании технологических процессов производства сортовых и фасонных профилей, а также в подготовке и переподготовке высококвалифицированных специалистов для этих предприятий.

Виталий Алексеевич оставил обширное научно-педагогическое наследство в виде 3 монографий, 13 патентов, 180 научных статей и 18 учебно-методических по-

собий. Под его руководством защищены 8 кандидатских диссертаций, подготовлены к практической деятельности в России, Белоруссии, Узбекистане, Молдавии, Латвии, Нигерии и Германии сотни инженеров, бакалавров и магистров.

В тяжелые 1990-е и последующие годы Виталий Алексеевич по поручению ректората и заданию кафедры успешно руководил учебными центрами повышения квалификации по ОМД в ряде металлургических регионов России (Череповец, Омутнинск, Выкса, Электросталь, Кольчугино), Белоруссии (Жлобин), Латвии (Лиепая) и Приднестровья (Рыбница).

Научная, педагогическая и общественная деятельность В.А. Трусова отмечена государственными, отраслевыми и ведомственными наградами. Он пользовался авторитетом и уважением среди специалистов на заводах, в НИИ и вузах, любил работать с молодежью, а студенты и аспиранты платили ему взаимностью.

Память о Виталии Алексеевиче Трусове — ученом, педагоге и человеке — сохранится на долгие годы.

Коллектив научной школы ОМД НИТУ «МИСиС»