

Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

3 • 2016

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

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

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

Редакция журнала

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

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

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@isis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» – индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 38610

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,25

Сдано в набор 15.05.2016 г. Подписано в печать 6.06.2016 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637

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

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2016 г.

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издатель)

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

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

<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Редакционная коллегия

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

Арутюнов В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

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

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

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

Гречников Ф.В. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., СНИУ, Самара

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Екатеринбург

Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, Иркутск

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

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

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

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

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

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

Izvestiya vuzov

TSVETNAYA METALLURGIYA

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

3 • 2016

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 numbers per year

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

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

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

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

Editorial Staff

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

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

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog
(subscription index 38610)

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 10,25
Signed print 6.06.2016

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



© , NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2016

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

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

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editor

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

Editorial Board

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

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

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

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

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

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

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 National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

Ilyin A.A. – Academician of the RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

- 4 **Самыгин В.Д.**
Кинетика минерализации пузырьков воздуха с учетом отрыва частиц и времени всплывания агрегатов

Металлургия редких и благородных металлов

- 12 **Волчкова Е.В., Борягина И.В., Буслаева Т.М., Аблицов А.А., Боднар Н.М., Эрлих Г.В.**
Сорбция палладия (II) из азотнокислых растворов кремнеземом, модифицированным аминогруппами
- 20 **Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л., Агеева Л.Д.**
Разделение фторидов циркония и гафния сублимационно-сорбционным методом

Литейное производство

- 28 **Тимошкин И.Ю., Никитин К.В., Никитин В.И., Деев В.Б.**
Влияние обработки расплавов электромагнитными акустическими полями на структуру и свойства сплавов системы Al–Si

Обработка металлов давлением

- 34 **Колмогоров Г.Л., Кошелева Н.А.**
Температурные режимы и критические скорости при волочении проволоки
- 40 **Мыльников В.В., Пронин А.И., Романов А.Д.**
Разработка упрочняющих технологий для повышения эффективности резания титанового сплава BT20

Металловедение и термическая обработка

- 48 **Белов Н.А., Достаева А.М., Шуркин П.К., Короткова Н.О., Яковлев А.А.**
Влияние отжига на электросопротивление и твердость горячекатаных листов алюминиевых сплавов, содержащих до 0,5 % Zr
- 56 **Михеев В.А., Журавель Л.В.**
Анализ структурных изменений при обработке рулонной заготовки из алюминиевого сплава, полученной бесслитковой прокаткой
- 65 **Плисецкая И.В., Колтыгин А.В.**
Влияние малых добавок кальция на структуру и свойства сплава МЛ5 (AZ91)

Энерго- и ресурсосбережение

- 75 **Мулявко В.И., Олейник Т.А., Ляшенко В.И., Кириченко А.М., Панова С.Н., Скляр Л.В.**
Новые технологии и технические средства для утилизации золошлаков тепловых электростанций

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 **Samygin V.D.**
Kinetics of the air bubble mineralization considering separation of particles and time of aggregate emerging

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 12 **Volchkova E.V., Boryagina I.V., Buslaeva T.M., Ablitsov A.A., Bodnar N.M., Ehrlich G.V.**
Palladium (II) sorption from nitric acid solutions by silica modified with amino groups
- 20 **Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Ageeva L.D.**
Decomposition of zirconium and hafnium fluorides using sublimation-sorption method

Foundry

- 28 **Timoshkin I.Yu., Nikitin K.V., Nikitin V.I., Deev V.B.**
Influence of melt processing with electromagnetic acoustic fields on the structure and properties of Al–Si system alloys

Pressure Treatment of Metals

- 34 **Kolmogorov G.L., Kosheleva N.A.**
Temperature modes and critical velocities during wire drawing
- 40 **Mylnikov V.V., Pronin A.I., Romanov A.D.**
Development of hardening technologies to improve performance of VT20 titanium alloy cutting

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 48 **Belov N.A., Dostaeva A.M., Shurkin P.K., Korotkova N.O., Yakovlev A.A.**
Impact of annealing on electrical resistivity and hardness of hot-rolled alloyed aluminum sheets with Zr content up to 0,5 %
- 56 **Mikheev V.A., Zhuravel L.V.**
Analysis of structural changes when processing aluminum alloy roll billets produced by ingotless rolling
- 65 **Plisetskaya I.V., Koltygin A.V.**
Influence of small calcium additives on the structure and properties of ML5 (AZ91) alloy

Energy Saving and Resource Saving

- 75 **Mulyavko V.I., Oliynyk T.A., Lyashenko V.I., Kirichenko A.M., Panova S.N., Sklyar L.V.**
New technologies and technical facilities for disposal of ash and slag waste produced by thermal power plants

КИНЕТИКА МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА С УЧЕТОМ ОТРЫВА ЧАСТИЦ И ВРЕМЕНИ ВСПЛЫВАНИЯ АГРЕГАТОВ

© 2016 г. В.Д. Самыгин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 23.03.15 г., доработана 23.03.16 г., подписана в печать 28.03.16 г.

В условиях периодической беспенной флотации совместное рассмотрение subprocessов захвата частиц, отрыва и всплывания агрегатов показало, что на отдельном пузырьке за время его подъема (τ_m) образовывалась минеральная нагрузка, составляющая часть от равновесной минеральной нагрузки, которая может быть достигнута при бесконечном времени минерализации. Состав минеральной нагрузки и скорость ее достижения предложено характеризовать двумя безразмерными параметрами, которые зависят от интенсивностей subprocessов. Параметр сорта частиц (B) однозначно определяется соотношением интенсивности отрыва к интенсивности захвата, а безразмерное время (D) — соотношением скоростей захвата и отрыва частиц к скорости подъема пузырька воздуха. Получено уравнение кинетики минерализации многими пузырьками в экспоненциальном виде, аналогичном уравнению первого порядка (Белоглазова). В константе скорости минерализации (K_m) интенсивности subprocessов захвата и отрыва определяют величину извлечения отдельным пузырьком (ϵ_{bm}) за время τ_m , а расход воздуха — суммарное извлечение ϵ .

Ключевые слова: флотация, пузырек, кинетика, минерализация, subprocess, интенсивность.

Самыгин В.Д. — докт. техн. наук, вед. эксперт кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: visamiguin@yandex.ru.

Для цитирования: Самыгин В.Д. Кинетика минерализации пузырьков воздуха с учетом отрыва частиц и времени всплывания агрегатов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 4—11.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-4-11.

Samygin V.D.

Kinetics of the air bubble mineralization considering separation of particles and time of aggregate emerging

The joint review of particle capturing, aggregate separation and emerging subprocesses in the conditions of periodic froth free flotation showed that mineral load formed on a separate bubble during its ascent (τ_m). This load is part of the equilibrium mineral load that can be reached in an endless mineralization time. It was proposed to characterize the composition of mineral load and speed of its achievement with two dimensionless parameters, which depend on the intensities of the subprocesses. The type of the particle parameter (B) was uniquely determined by the ratio of separation intensity and capture intensity, and the dimensionless time D — by correlation of particle capture and separation speeds to the air bubble rise velocity. The kinetics equation of mineralization with many bubbles was formulated in the exponential form similar to the first order equation (Beloglazov's equation). In the mineralization rate constant (K_m), capture and separation subprocess intensities determine the value of individual bubble extraction (ϵ_{bm}) in time τ_m , and the air consumption defines the total removal value ϵ .

Keywords: flotation, bubble, kinetics, mineralization, subprocess, intensity.

Samygin V.D. — Dr. Sci. (Tech.), leading expert, Department of enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninski pr., 4). E-mail: visamiguin@yandex.ru.

Citation: Samygin V.D. Kinetika mineralizatsii puzyr'kov vozdukha s uchetom otryva chastits i vremeni vsplyvaniya agregatov. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2016. No. 3. P. 4—11. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-4-11.

Введение

Subprocessы отрыва частиц от пузырьков и их осыпания из пены уменьшают скорость флотации от 3 до 5 раз, а механический вынос гидрофильных частиц значительно снижает качество концентрата [1, 2].

Влияние на показатели флотационного обогащения subprocessов исследовалось с помощью

двух- и многофазных моделей (или так называемых микромоделей) [3—6].

Каждый subprocess описывали как переход частиц из одного состояния в другое с соответствующей интенсивностью. При составлении уравнений пренебрегали конвективным и диффузионным массопереносами и учитывали только источники

и стоки [7], которые, как известно, являются главными из трех механизмов массопереноса при флотации [8, 9].

Первая микромодель была предложена в виде системы обыкновенных линейных дифференциальных уравнений [10], описывающих переходы частиц между 4 состояниями (частицы в пульпе, на пузырьках в пульпе, на пузырьках в пене и свободные в пене). Наиболее полная микромодель [8] имела 6 состояний и включала практически все возможные переходы частиц. Однако эти модели не были использованы для анализа процесса флотации из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных для определения от 8 до 11 коэффициентов интенсивностей субпроцессов. Более простые модели (3 состояния) описывали периодический процесс флотации лучше, чем однофазная модель Белоглазова [11, 12].

Двухскоростные двухфазные модели разделительного массопереноса позволили определить условия повышения качества концентрата в колонных флотомашинах [13].

Интересным результатом систематического теоретического и экспериментального исследования модели пяти состояний явилось представление кинетики флотации как произведения конечной вероятности флотации на функцию распределения времени флотации [14]. В этом вероятностном подходе для двух- и трехфазных моделей флотирруемость минерала предложено характеризовать двумя коэффициентами [14]. Интенсивность захвата (K_{12}) определяла конечное извлечение частиц, попадающих в концентрат без отрыва от пузырьков и осыпания из пены. Интенсивность K_{Φ} характеризовала увеличение времени флотации остальных частиц, которые неоднократно отрывались и осыпались. Однако полученные уравнения были громоздки и содержали 7 интенсивностей субпроцессов. Для их определения требовался большой объем экспериментальных данных, которые можно было получать только на флотомашине особой конструкции [11, 14].

Методами вычислительной гидродинамики (CFD) устанавливались закономерности влияния турбулентной энергии перемешивания на субпроцессы захвата и отрыва частиц различной крупности и гидрофобности [15–18]. Для упрощения выкладок предполагалось, что имеются только полностью нагруженные и свободные пузырьки.

Таким образом, с помощью микромоделей исследовались основные закономерности флотаци-

онного процесса, но полученные уравнения были громоздки и представляли сложность для практического применения.

При изучении кинетики минерализации в беспенных аппаратах учитывался только один субпроцесс — захват частиц пузырьком воздуха [3, 4, 7, 8, 11]. Однако минерализация в беспенных условиях может сопровождаться отрывом, а пузырьки воздуха проходят зону минерализации в течение различного времени [7, 14].

Целью статьи являлся учет одновременного влияния субпроцессов захвата частиц пузырьками воздуха, их отрыва и всплывания агрегатов на кинетику минерализации в условиях периодической беспенной флотации.

Сущность подхода

Массоперенос во флотомашинах существенно осложняется наличием 3 потоков — пульпового, воздушного и пенного [7], от правильной организации которых зависит конечный результат разделения. Массоперенос с каждым потоком описывается дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных.

Многофазные модели построены в пренебрежении конвективным и диффузионным механизмами, поэтому система вырождается в систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами для каждого потока.

При описании использовалась следующая терминология. Понятие «интенсивность» применялось только для субпроцессов, а «константа скорости» — только для каких-либо процессов, которые зависели от нескольких субпроцессов.

В рамках однофазных представлений константу скорости флотации (K_{Φ} , с^{-1}) представляли, в соответствии с работами [15–18], как

$$K_{\Phi} = ZP_cP_aP_sP_f,$$

где Z — частота соударения с одним пузырьком, с^{-1} ; P_c , P_a , P_s и P_f — вероятности соответственно соударения, адгезии (или прилипания), удержания на пузырьке воздуха и в пене.

В рамках многофазных моделей (или микромоделей) субпроцессы захвата и отрыва частиц происходят одновременно, обеспечивая массообмен [3–8, 10, 14, 15, 19, 20]. В этом случае интенсивность субпроцесса захвата частиц пузырьком (K_{12}) включала почти все стадии, которые в рамках од-

нофазного подхода [4, 6, 7, 19] входили в константу скорости флотации, за исключением вероятности удержания частиц в пене (P_f):

$$K_{12} = ZP_c P_a P_s.$$

Необходимо отметить, что в данную формулу не входит высота зоны минерализации, учет влияния которой производился в рамках однофазного подхода [3, 4, 7, 8, 11].

В объекте описания, которым является беспенный аппарат [7], кинетика минерализации изучается по зависимости массы частиц от числа пропущенных пузырьков за время t . Дополнительно задается частота следования пузырьков (ν , шт./с) и измеряется время их всплытия (τ_m) через зону минерализации высотой H , которая равна высоте взмучивания частиц перемешивающим устройством.

При описании предполагалось, что, во-первых, процесс минерализации каждого отдельного пузырька не зависит от их числа и частоты следования, т.е. выполняется свойство аддитивности; во-вторых, общий процесс характеризуется интенсивностями трех subprocessов: захвата (K_{12}), отрыва (K_{21}) и транспорта (λ) в конечный продукт, что соответствует представлениям многих исследователей [3, 4, 6–8, 10, 11, 14, 20]. В общем случае интенсивности этих subprocessов являются случайными величинами, распределенными по показательному закону, и в моделях их значения целесообразно характеризовать математическими ожиданиями [14].

Для выяснения влияния subprocessов на кинетику процесса минерализации произвольного одиночного пузырька воздуха была предложена следующая система уравнений:

$$dn_{1i} = (-K_{12}n_{1i} + K_{21}n_{2i})dt, \quad (1a)$$

$$dn_{2i}/d\tau = (K_{12}n_{1i} - K_{21}n_{2i})d\tau, \quad (1б)$$

$$n_{0,i} = n_{0,i-1} - \lambda\tau_m n_{2i}, \quad (1в)$$

$$n_{1,i} + n_{2,i} = n_{0,i-1}, \quad (1г)$$

где n_{0i} , n_{1i} , n_{2i} — число частиц исходное, в пульпе и на пузырьке после пропускания i -го пузырька соответственно; K_{12} и K_{21} — интенсивности захвата частиц пузырьком воздуха и их отрыва соответственно; λ — интенсивность транспорта; τ_m — время минерализации.

Предложенная система во многом аналогична

уравнениям, приведенным в работах [7, 8, 10, 11, 14], но имеет отличия.

Уравнение (1a) описывает обменный массоперенос в пульпе за счет стока частиц на пузырек ($-K_{12}n_{1i}$) и возврата их в пульпу при отрыве от пузырьков ($K_{21}n_{2i}$).

Обменный массоперенос с пузырьком воздуха (уравнение (1б)) включает захват частиц на пузырек ($K_{12}n_{1i}$) и их отрыв ($-K_{21}n_{2i}$). Дифференцирование по времени всплытия пузырька (τ) от выхода из капилляра до верхней границы зоны минерализации высотой H позволяет учесть время накопления частиц (минерализации) на пузырьке, которое не может быть больше, чем τ_m . В уравнении (1a) дифференцирование производили по времени пропускания воздуха (t), которое теоретически ничем не ограничено.

Таким образом, в уравнении (1б) учитывалось время нахождения пузырьков (газовой фазы) в зоне минерализации. В этом заключается главное отличие уравнений для массопереноса частиц в пульпе (1a) и на пузырьке воздуха (1б).

В предложенную систему введены два новых уравнения — (1в) и (1г).

В уравнении (1в) учтено, что после каждого пропущенного пузырька от 1 до N будет уменьшаться общее число частиц (n_{0i}) на число частиц (n_{2i}), выходящих из зоны минерализации с интенсивностью транспорта λ за время τ_m .

Интенсивность транспорта будем оценивать согласно [14] как

$$\lambda = U/H, \quad (2)$$

где U — средняя скорость подъема пузырьков, H — реальная длина пути пузырька, которая приближенно может соответствовать высоте зоны минерализации.

Интенсивность транспорта (λ) является скоростью выхода одиночного пузырька с накопленными частицами за время минерализации τ_m из зоны высотой H . В дальнейших выкладках допускатось, что скорость подъема пузырьков не зависит от массы минеральной нагрузки.

Произведение $\lambda\tau_m = 1$ связывает уменьшение общего числа частиц с интенсивностью транспорта и временем всплытия пузырька, входящим в уравнение (1в). Физический смысл произведения $\lambda\tau_m = 1$ заключается в том, что каждый пузырек, если он не участвует во взаимодействиях, имеет вероятность выхода из зоны минерализации, равную единице. За время минерализации τ_m происходит

максимально возможное число актов захватов ($K_{12}\tau_m$) и отрывов ($K_{21}\tau_m$) частиц, а интенсивность транспорта λ описывает только выход нагруженных пузырьков из зоны (сток). При этом пузырек проходит всю высоту зоны минерализации и $\lambda\tau_m = U\tau_m/H = 1$. В этом состоит особенность учета субпроцесса транспорта частиц на пузырьке.

В уравнении (1г) показано, что в промежутке времени всплывания каждого пузырька от 0 до τ_m число частиц (n_{0i}), находящееся в камере (исходное), равно сумме частиц, закрепившихся на пузырьке (n_{2i}), и частиц, оставшихся в пульпе (n_{1i}). Эта сумма всегда содержит только два состояния, так как другие состояния при минерализации отсутствуют, и выполняется для любого пузырька. В последующих выкладках будут использоваться уравнения (1в) и (1г), которые не учитывались ранее [8–10, 13, 14], что и позволило в дальнейшем значительно упростить решение.

Решение системы уравнений

Система (1а)–(1г) при наличии уравнений (1в) и (1г) стала переопределенной, так как для нахождения двух неизвестных (n_1 и n_2) введены 3-е и 4-е уравнения.

За основное уравнение следует взять выражение для пузырьков воздуха (1б), так как в нем учтены параметры двух субпроцессов, а в качестве второго — баланс по числу частиц (1г), который справедлив для любого произвольного пузырька. Поэтому номер пузырька, который использовался ранее в качестве второго индекса в уравнениях (1а)–(1г), будет исключен при дальнейших преобразованиях.

Упрощение решения системы линейных дифференциальных уравнений достигалось сведением ее к одному дифференциальному уравнению.

Общий ход решения включал следующие шаги:

1. Использование уравнения баланса (1в) для определения извлечения произвольным i -м пузырьком:

$$\varepsilon_b = (n_0 - n_1)/n_0 = n_2/n_0 \quad (3)$$

или

$$1 - \varepsilon_b = n_1/n_0,$$

с помощью которого устанавливали взаимосвязь производных:

$$-n_0 d\varepsilon_b = dn_1. \quad (4)$$

2. Преобразование уравнения (1б) путем деле-

ния его обеих частей на n_0 и введения новой переменной Z :

$$\begin{aligned} d\varepsilon_b/d\tau &= K_{12}(1 - \varepsilon_b) - K_{21}\varepsilon_b = \\ &= K_{12} - (K_{12} + K_{21})\varepsilon_b = Z. \end{aligned} \quad (5)$$

Производная от Z равна

$$dZ = -(K_{12} + K_{21})d\varepsilon_b.$$

Подставив выражения для Z и dZ в уравнение (5) и разделив переменные, получаем легко интегрируемую форму:

$$\int_{K_{12}}^Z dZ/Z = -(K_{12} + K_{21}) \int_0^\tau d\tau. \quad (6)$$

Интегрирование вели от K_{12} (так как при $t = 0$ извлечение $\varepsilon_b = 0$ и $Z = K_{12}$) до Z при времени всплывания пузырьков τ .

Окончательно уравнение кинетики минерализации одного пузырька с учетом субпроцессов имеет вид

$$\varepsilon_b = M[1 - \exp(-A\tau)], \quad (7)$$

где $M = K_{12}/A$ — минеральная нагрузка, $A = K_{12} + K_{21}$ — суммарная интенсивность субпроцессов.

Следующим шагом было определение суммарного извлечения (ε) всеми последовательно поступающими пузырьками, которое вычисляли по известной формуле (8) как частное от деления общего числа частиц, вынесенных N пузырьками, на исходное число n_0 :

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N n_{2,i}/n_0, \quad (8)$$

где $n_{2,i}$ — число частиц, вынесенных i -м пузырьком.

Необходимо только учесть, что каждый последующий пузырек будет извлекать от числа частиц, остающихся от предыдущего пузырька.

Итак, первый пузырек извлечет следующее число частиц:

$$n_{2,1} = \varepsilon_b n_0, \quad (8a)$$

второй — от меньшего числа частиц $n_0(1 - \varepsilon_b)$:

$$n_{2,2} = \varepsilon_b n_0(1 - \varepsilon_b), \quad (8б)$$

третий — от $n_0(1 - \varepsilon_b)^2$:

$$n_{2,3} = \varepsilon_b n_0(1 - \varepsilon_b)^2 \quad (8в)$$

и т.д.

N -й пузырек извлечет $n_{2,N}$ частиц:

$$n_{2,N} = \varepsilon_b n_0(1 - \varepsilon_b)^{N-1}. \quad (8г)$$

Суммарное число частиц, которое перешло в концентрат с N пузырьками, будет равно

$$\sum_{i=1}^N n_{2,i} = \varepsilon_b n_0 [1 + (1 - \varepsilon_b) + (1 - \varepsilon_b)^2 + \dots + (1 - \varepsilon_b)^{N-1}]. \quad (9)$$

С учетом выражения для суммы геометрической прогрессии, которая стоит в квадратных скобках (9):

$$S = [1 - (1 - \varepsilon_b)^N] / \varepsilon_b, \quad (10)$$

получим окончательное выражение для суммарного извлечения N пузырьками:

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_b)^N. \quad (11)$$

Свойства уравнений кинетики минерализации

Кинетика минерализации отдельного пузырька (7) зависит от двух параметров — M и A . Физический смысл M — это равновесная доля частиц, выносимая одним пузырьком при бесконечном времени всплывания пузырьков $\tau = \tau_\infty$. Величина $M = n_b/n_0$ равна отношению равновесного числа частиц на пузырьке (n_b), которое может быть достигнуто только при бесконечном времени всплывания, к исходному их числу (n_0). Величина A есть скорость формирования минеральной нагрузки за любое время минерализации τ и определяется суммой интенсивностей всех процессов, а не только интенсивностью захвата [7–9].

При бесконечном значении τ_∞ из уравнения (7) следует, что $\exp(-A_\infty \tau_\infty) = 0$, и поэтому извлечение на отдельном пузырьке равно равновесной доле M :

$$\varepsilon_{b,\infty} = M = K_{12} / (K_{12} + K_{21}) = P_s = 1 / (1 + B). \quad (12)$$

Здесь P_s по физическому смыслу есть вероятность удержания частиц на пузырьке [7, 14], а $B = K_{21}/K_{12}$ — безразмерный параметр сорта частиц.

При отсутствии отрыва частиц ($K_{21} = 0$) уравнение (6) переходит в общеизвестное уравнение Белоглазова:

$$\varepsilon_{bi} = [1 - \exp(-K_{12}\tau)], \quad (13)$$

так как в этом случае $M = K_{12}/K_{12} = 1$.

Интенсивности захвата и отрыва зависят от поверхностных свойств частиц и гидродинамических условий [3, 7, 8, 14, 21].

При выходе пузырька из зоны минерализации при $\tau = \tau_m$ произведение $A_m \tau_m$ может быть преобразовано так:

$$A_m \tau_m = (K_{12} + K_{21}) \tau_m = (K_{12} + K_{21}) H/U = D, \quad (14)$$

где $D = (K_{12} + K_{21}) \tau_m$ — безразмерное время образования минеральной нагрузки M_m .

Таким образом, скорость образования действительной нагрузки M_m зависит от отношения скоростей захвата и отрыва к скорости подъема пузырьков.

В реальных условиях за время всплывания пузырька, равное τ_m , минеральная нагрузка M_m будет меньше равновесной:

$$M_m = \varepsilon_{bm} = M[1 - \exp(-A\tau_m)] = M[1 - \exp(-D)]. \quad (15)$$

Параметр сорта частиц B однозначно определяется только соотношением интенсивностей захвата и отрыва. Безразмерное время D характеризует число актов прилипания-отрыва, приходящихся на единицу скорости подъема пузырька воздуха.

При заданном $B = \text{const}$ минеральная нагрузка M_{mj} на пузырьке состоит из одного сорта частиц. В общем случае M_m включает s сортов:

$$M_m = \sum_{j=1}^s M_{mj}. \quad (16)$$

Частицы, имеющие одинаковое значение безразмерного времени D , попадут в концентрат за одинаковое время, однако сортность частиц будет различной, и каждый сорт будет представлен своей минеральной нагрузкой M_{mj} .

С увеличением интенсивности захвата ($K_{12} \rightarrow \infty$) безразмерный параметр сорта частиц стремится к нулю ($B \rightarrow 0$), равновесная минеральная нагрузка — к единице ($M \rightarrow 1$) и уравнение (11) преобразуется в выражение (13), т.е. двухфазная модель переходит в однофазную модель Белоглазова [19, 22, 23].

Оценить необходимость учета влияния интенсивностей субпроцессов отрыва и транспорта на состав минеральной нагрузки можно по критерию выделения полезного сигнала на фоне шума, величина которого для процесса флотации в среднем равна 0,05 [24]:

$$B = B_k = 0,05. \quad (17)$$

При $B = B_k = 0,05$ уравнение минерализации (7) переходит в уравнение Белоглазова [19, 22, 23], так как частицы с $B_k < 0,05$ практически не осыпаются и мгновенно попадают в концентрат [21]. В практике флотации такие фракции называют быстро флотируемыми и их часто в схемах флотации извлекают в концентрат так называемой головки [21].

Частицы, входящие в фракцию с $B = B_k \gg 10$, практически все остаются в хвостах, и их принято называть нефлотируемым остатком. Для них из-за малой интенсивности захвата и большой интенсивности отрыва ($B_k \rightarrow \infty$) минеральная нагрузка стремится к нулю ($M_m \rightarrow 0$).

Частицы, характеризующиеся промежуточным значением $0,05 < B_k < 10$, образуют так называемую промпродуктовую фракцию. Наличие такой фракции в составе разделяемых компонентов обуславливает трудность для их разделения в операциях схем селективной флотации [20].

Таким образом, кинетика флотации частиц фракции с параметром сорта $B = B_k = 0,05$ может подчиняться уравнению Белоглазова, а для фракций с $0,05 < B_k < 10$ необходимо применять уравнение кинетики минерализации (7).

Необходимо подчеркнуть, что равновесная минеральная нагрузка (M) отличается от максимального извлечения ($\varepsilon_{\max}$) при $t = \infty$. Существование $\varepsilon_{\max}$ объяснялось наличием нефлотируемых частиц в исходной руде [19, 22].

Безразмерный параметр сорта частиц (B) определяет состав минеральной нагрузки, а безразмерное время — скорость его достижения.

Уравнение кинетики минерализации многими пузырьками (11) может быть преобразовано в экспоненциальный вид, аналогичный уравнению Белоглазова, следующим образом. Представляя уравнение (11) при $\varepsilon_b = \varepsilon_{bm}$ в логарифмической форме:

$$\ln(1 - \varepsilon) = N \ln(1 - \varepsilon_{bm}) = (t/v) \ln(1 - \varepsilon_{bm}) = [6Wt/(\pi d_b^3)] \ln(1 - \varepsilon_{bm}), \quad (18)$$

из которой следует, что

$$K_m = [6W/(\pi d_b^3)] \ln(1 - \varepsilon_{bm}), \quad (19)$$

где ε — суммарное извлечение N пузырьками, число которых равно $N = t/v = 6Wt/(\pi d_b^3)$; t — время пропускания пузырьков, с; v — частота их следования, с⁻¹; $V = Wt$ — объем воздуха [см³], измеренный за время его пропускания t с расходом воздуха W [см³·с⁻¹] и диаметром пузырьков d_b [см]; $\ln(1 - \varepsilon_{bm})$ — параметр минерализации одиночного пузырька, являющийся константой для данных условий проведения опытов, который равен логарифму остатка частиц в зоне минерализации или логарифму извлечения в хвосты.

Тангенс угла α прямой уравнения (18) в координатах $-\ln(1 - \varepsilon)$ и t равен константе скорости минерализации K_m . Отметим, что K_m имеет отрицатель-

ный знак, так как $\ln(1 - \varepsilon_{bm})$ имеет отрицательное значение.

Видно, что с увеличением K_m должно уменьшаться число неизвлеченных частиц.

Далее выражение (18) с учетом (19) можно представить в экспоненциальном виде, аналогичном уравнению первого порядка (Белоглазова):

$$\varepsilon = 1 - \exp(K_m t). \quad (20)$$

В константе скорости минерализации K_m интенсивности субпроцессов захвата, отрыва и транспорта определяют величину извлечения отдельным пузырьком ε_{bm} за время τ_m , а расход воздуха — суммарное извлечение ε .

Заключение

Использование микромоделей позволяет исследовать основные закономерности сложного флотационного процесса, но полученные уравнения громоздки и представляют сложность для практического применения.

В данной работе достигнуто упрощение описания совместного влияния субпроцессов на кинетику минерализации пузырьков воздуха путем сведения системы линейных дифференциальных уравнений к решению одного дифференциального уравнения.

Совместное рассмотрение субпроцессов захвата частиц пузырьком воздуха, отрыва и всплывания агрегатов при беспенной периодической флотации показало, что на отдельном пузырьке за время его подъема τ_m образуется минеральная нагрузка, составляющая часть от предельной равновесной минеральной нагрузки, которая может быть достигнута при бесконечном времени минерализации.

Состав минеральной нагрузки и скорость ее достижения предложено характеризовать двумя безразмерными параметрами, которые зависят от трех интенсивностей субпроцессов. Параметр сорта частиц B однозначно определяется только соотношением интенсивностей отрыва и захвата. Безразмерное время D равно отношению скоростей захвата и отрыва частиц к скорости подъема пузырька воздуха.

Получено уравнение кинетики минерализации многими пузырьками в экспоненциальном виде, аналогичном уравнению первого порядка (Белоглазова).

В константе скорости минерализации K_m ин-

тенсивности субпроцессов захвата, отрыва и транспорта определяют величину извлечения отдельным пузырьком (ϵ_{bm}) за время τ_m , а расход воздуха — суммарное извлечение ϵ .

Автор благодарит Д.В. Шехирева и П.В. Григорьеву за ценные советы при обсуждении статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00393).

Литература

1. Zheng X., Johnson N.W., Franzidis J.P. Modelling of entrainment in industrial flotation cells: Water recovery and degree of entrainment // *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. No. 11. P. 1191—1203.
2. Yianatos J., Contreras F., Diaz F., Villanueva A. Direct measurement of entrainment in large flotation cells // *Powder Technol.* 2009. Vol. 189. Iss. 1. P. 42—47.
3. Dobby G.S., Finch J.A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process // *Int. J. Miner. Process.* 1987. Vol. 21. P. 241—253.
4. Dai Z., Fornasiero D., Ralston J. Particle—bubble collision models: A review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 85. P. 231—256.
5. Yianatos J., Bucarey R., Larenas J., Henriquez F., Torres L. Collection zone kinetic model for industrial flotation columns // *Miner. Eng.* 2005. Vol. 18. P. 1373—1377.
6. Duan J., Fornasiero D., Ralston J. Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite particles in an ore // *Int. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 72. P. 227—237.
7. Самыгин В.Д., Филиппов Л.О., Шехирев Д.В. Основы обогащения руд. М.: Альтекс, 2003.
8. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990.
9. Тихонов О.Н. Теория разделения минералов: Учебник. СПб.: Санкт-Петерб. горный ин-т им. Г.В. Плеханова, 2008.
10. Мика Т., Фюрстенау Д. Микроскопическая модель флотационного процесса // VIII Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых (г. Ленинград, май 1968 г.). Ленинград, 1969. Т. 2. С. 246—269.
11. Rubinshtein J.B., Samygin V.D. Effect of particle and bubble size on flotation kinetics // *Frothing in flotation*. London, N.Y.: Gordon and Breach: Publ. House, 1998. Vol. 2. P. 51—80.
12. Saleh A.M. A study on the performance of second order models and two phase models in iron ore flotation // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2010. Vol. 44. P. 215—230.
13. Shekhirev D.V., Filippov L.O., Samygin V.D. Mathematical modelling of the process of separation of the raw materials in the column flotation // *Proc. XVIII Intern. Mineral Processing Congr. (Sydney, Australia, 23—28 May 1993)*. Aus. IMM, 1993. Vol. 5. P. 1357—1362.
14. Абрамов А.А., Динь Нзюк Данг, Иванов В.А. О вероятностной концепции процесса флотации // *Изв. вузов. Горн. журн.* 1978. No. 3. С. 153—158.
15. Koh P.T.L., Schwarz M.P. CFD modelling of bubble—particle collision rates and efficiencies in mineral flotation cells // *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. P. 1055—1059.
16. Koh P.T.L., Schwarz M.P. CFD model of a self-aerating flotation cell // *Int. J. Miner. Process.* 2007. Vol. 85. No. 3. P. 16—24.
17. Koh P.T.L., Schwarz M.P. Modelling attachment rates of multi-sized bubbles with particles in a flotation cell // *Miner. Eng.* 2008. Vol. 21. P. 989—993.
18. Koh P.T.L., Smith L.K. The effect of stirring speed and induction time on flotation // *Miner. Eng.* 2011. Vol. 24. No. 5. P. 442—448.
19. Huang Z., Legendre D., Guiraud P. Effect of interface contamination on particle—bubble collision // *Chem. Eng. Sci.* 2012. Vol. 68 (1). P. 1—18. Doi: 10.1016/j.ces.2011.07.045.
20. Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Alekseychuk D.A. Influence of mineral compositions and their modification on the selection flowchart and collectors of selective flotation of ores of nonferrous metals // *Russ. J. Non-Ferr. Metals*. 2012. Vol. 53. P. 279—288; Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Алексейчук Д.А. Влияние минерального состава сульфидов и их модификаций на выбор схемы и собирателей селективной флотации руд цветных металлов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2012. No. 4. С. 1—7.
21. Самыгин В.Д., Григорьев П.В. Моделирование влияния гидродинамических факторов на селективность процесса флотации. Ч. 1. Влияние диаметра пузырька и диссипации турбулентной энергии // *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2015. No. 1. С. 1—8.
22. Arbiter N. Flotation rate and flotation efficiency // *Miner. Eng.* 1951. Vol. 190. P. 791—796.
23. Yianatos J., Bucarey R., Larenas J., Henriquez F., Torres L. Collection zone kinetic model for industrial flotation columns // *Miner. Eng.* 2005. Vol. 18. P. 1373—1377.
24. Барский Л.А., Козин В.З. Системный анализ в обогащении полезных ископаемых. М.: Недра, 1978.

References

1. Zheng X., Johnson N.W., Franzidis J.P. Modelling of entrainment in industrial flotation cells: Water recovery

- and degree of entrainment. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. No. 11. P. 1191—1203.
2. *Yianatos J., Contreras F., Diaz F., Villanueva A.* Direct measurement of entrainment in large flotation cells. *Powder Technol.* 2009. Vol. 189. Iss. 1. P. 42—47.
 3. *Dobby G.S., Finch J.A.* Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. *Int. J. Miner. Process.* 1987. Vol. 21. P. 241—253.
 4. *Dai Z., Fornasiero D., Ralston J.* 2000. Particle—bubble collision models: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 85. P. 231—256.
 5. *Yianatos J., Bucarey R., Larenas J., Henriquez F., Torres L.* Collection zone kinetic model for industrial flotation columns. *Miner. Eng.* 2005. Vol. 18. P. 1373—1377.
 6. *Duan J., Fornasiero D., Ralston J.* Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite particles in an ore. *Int. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 72. P. 227—237.
 7. *Samygin V.D., Filippov L.O., Shekhirev D.V.* Osnovy obogashcheniya rud [Basis of ore concentration]. Moscow: Al'teks, 2003.
 8. *Bogdanov O.S., Maximov I.I., Podnek A.K., Yanis N.A.* Teoriya i tekhnologiya flotatsii rud [Theory and technology of ores flotation]. Moscow: Nedra, 1990.
 9. *Tikhonov O.N.* Teoriya razdeleniya mineralov [Mineral separation theory]. St. Petersburg: SPSMU (TU), 2008.
 10. *Mika T., Fuerstenau D.* Mikroskopicheskaya model' flotatsionnogo protsesssa. In: VIII Mezhdunarodnyi kongress po obogashcheniyu poleznykh iskopaemykh [A microscopic model of the flotation process. In: *VIII Mineral Processing Congr.*] (Leningrad, May 1968). Vol. 2. P. 246—269.
 11. *Rubinshtein J.B., Samygin V.D.* Effect of particle and bubble size on flotation kinetics. Frothing in flotation. London, N.Y.: Gordon and breath: Publ. House, 1998. Vol. 2. P. 51—80.
 12. *Saleh A.M.* A study on the performance of second order models and two phase models in iron ore flotation. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2010. Vol. 44. P. 215—230.
 13. *Shekhirev D.V., Filipov L.O., Samygin V.D.* Mathematical modelling of the process of separation of the raw materials in the column flotation. In: *Proc. XVIII Intern. Mineral Processing Congr.* (Sydney, Australia, 23—28 May 1993). P. 1357—1362.
 14. *Abramov A.A., Djun Ngok Dang, Ivanov V.A.* O veroyatnostnoi kontseptsii protsesssa flotatsii [About the probabilistic concept of the flotation process]. *Izv. vuzov. Gornyi zhurnal.* 1978. No. 3. P. 153—158.
 15. *Koh P.T.L., Schwarz M.P.* CFD modelling of bubble—particle collision rates and efficiencies in mineral flotation cells. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. P. 1055—1059.
 16. *Koh P.T.L., Schwarz M.P.* CFD model of a self-aerating flotation cell. *Int. J. Miner. Process.* 2007. Vol. 85. No. 3. P. 16—24.
 17. *Koh P.T.L., Schwarz M.P.* Modelling attachment rates of multi-sized bubbles with particles in a flotation cell. *Miner. Eng.* 2008. Vol. 21. P. 989—993.
 18. *Koh P.T.L., Smith L.K.* The effect of stirring speed and induction time on flotation. *Miner. Eng.* 2011. Vol. 24. No. 5. P. 442—448.
 19. *Huang Z., Legendre D., Guiraud P.* Effect of interface contamination on particle—bubble collision. *Chem. Eng. Sci.* 2012. Vol. 68 (1). P. 1—18. Doi: 10.1016/j.ces.2011.07.045.
 20. *Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Alekseichuk D.A.* Influence of mineral compositions and their modification on the selection flowchart and collectors of selective flotation of ores of nonferrous metals. *Russ. J. Non-Ferr. Metals.* 2012. Vol. 53. P. 279—288.
 21. *Samygin V.D., Grigoryev P.V.* Modelirovanie vliyaniya gidrodinamicheskikh faktorov na selektivnost' protsesssa flotatsii. Pt. 1. Vliyanie diametra puzyr'ka i dissipatsii turbulentnoi energii [Modeling of the influence of the hydrodynamic factors on the flotation process. Pt. 1. Influence of the bubble diameter and turbulent energy dissipation]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh.* 2015. No. 1. P. 1—8.
 22. *Arbiter N.* Flotation rate and flotation efficiency. *Miner. Eng.* 1951. Vol. 190. No. 3. P. 791—796.
 23. *Yianatos J., Bucarey R., Larenas J., Henriquez F., Torres L.* Collection zone kinetic model for industrial flotation columns. *Miner. Eng.* 2005. Vol. 18. P. 1373—1377.
 24. *Barskii L.A., Kozin V.Z.* Sistemnyi analiz v obogashchenii poleznykh iskopaemykh [Systematic analysis in the minerals enrichment]. Moscow: Nedra, 1978.

СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНЕЗЕМОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ АМИНОГРУППАМИ

© 2016 г. **Е.В. Волчкова, И.В. Борягина, Т.М. Буслаева, А.А. Аблицов, Н.М. Боднар, Г.В. Эрлих**

Московский технологический университет (МИТХТ)

ОАО «Научно-производственный комплекс «Суперметалл» им. Е.И. Рывтина», г. Москва

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Статья поступила в редакцию 10.04.15 г., доработана 22.10.15 г., подписана в печать 26.10.15 г.

Изучена сорбция Pd(II), Ag(I) и Cu(II) из азотнокислых растворов кремнеземами, химически модифицированными γ -аминопропилтриэтоксисилоном. На основании исследования твердых фаз методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии высказано предположение, что при сорбции палладия из азотнокислых растворов имеют место следующие процессы: координация ионов палладия к атомам азота функциональной группы, взаимодействие ионов палладия с кремнезёмной матрицей, а также образование полиядерных комплексов. В качестве десорбента палладия предложено использовать 5 %-ный раствор тиомочевина в 0,1 М HCl. Определено, что время установления постоянных значений сорбции в статических условиях составляет, мин: для Ag(I) – 10, для Cu(II) – 20, Pd(II) – 30. Ряд сорбируемости ионов в одинаковых условиях из 2 М HNO₃ следующий: $A_{Ag(I)} > A_{Pd(II)} \gg A_{Cu(II)}$. При этом из растворов с концентрацией HNO₃ < 1 М ионы серебра не сорбируются, что создает предпосылки для разделения ионов.

Ключевые слова: сорбция, палладий, серебро, медь, химически модифицированные силикагели, разделение, извлечение.

Волчкова Е.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов (ХТРПЭиНКМ) Института тонких химических технологий (МИТХТ) Московского технологического университета (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). Тел.: (495) 246-82-87 (вн. 2-87). E-mail: volchkovaev@bk.ru.

Борягина И.В. – науч. сотр. ОАО «НПК «Суперметалл» (141551, Московская обл., Солнечногорский р-н, пос. Андреевка). E-mail: IrinaBoryagina@mail.ru.

Буслаева Т.М. – докт. хим. наук, профессор кафедры ХТРПЭиНКМ МИТХТ. E-mail: _buslaevatm@mail.ru.

Аблицов А.А. – студент кафедры ХТРПЭиНКМ МИТХТ. E-mail: aaa3092@gmail.com.

Боднар Н.М. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., инженер кафедры ХТРПЭиНКМ МИТХТ. E-mail: bodnarnm@mail.ru.

Эрлих Г.В. – докт. хим. наук, вед. науч. сотр. хим. фак-та МГУ им. М.В. Ломоносова (119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3). E-mail: h-ehrllich@yandex.ru.

Для цитирования: Волчкова Е.В., Борягина И.В., Буслаева Т.М., Аблицов А.А., Боднар Н.М., Эрлих Г.В. Сорбция палладия (II) из азотнокислых растворов кремнеземом, модифицированным аминогруппами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-12-19.

Volchkova E.V., Boryagina I.V., Buslaeva T.M., Ablitsov A.A., Bodnar N.M., Ehrlich G.V.

Palladium (II) sorption from nitric acid solutions by silica modified with amino groups

Sorption of Pd(II), Ag(I) and Cu(II) from nitric acid solutions by silica chemically modified with γ -aminopropyltriethoxysilane was studied. Based on the research of solid phase by IR & X-ray photoelectron spectroscopy, as well as thermogravimetry, it was suggested that palladium sorption from nitric acid solutions includes the following processes: coordination of palladium ions to nitrogen atoms of the functional group, reaction of palladium ions with the silica matrix and formation of polynuclear complexes. It was also proposed to use 5 % thiourea solution in 0,1 M HCl as a palladium desorbent. It was determined that the time of constant sorption rate settling in static conditions was (min): for Ag(I) – 10, for Cu(II) – 20, Pd(II) – 30. The row of ion sorption (imbibition) from 2 M HNO₃ is as follows: $A_{Ag(I)} > A_{Pd(II)} \gg A_{Cu(II)}$. At the same time, silver ions are not adsorbed from solutions with a concentration of HNO₃ < 1 M thus creating prerequisites for separation of ions.

Keywords: sorption, palladium, silver, copper, chemically modified silica gels, separation, extraction.

Volchkova E.V. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Department of chemistry and technology of rare and scattered elements, and nanoscale composite materials (CTRSE&NCM), Moscow Technological University (MITHT) (119571, Russia, Moscow, Vernadskogo pr., 86). E-mail: volchkovaev@bk.ru.

Boryagina I.V. – researcher of JSC «SPC «Supermetall» (141551, Russia, Moscow region, Solnechnogorsk district, the village of Andreevka). E-mail: IrinaBoryagina@mail.ru.

Buslaeva T.M. — Dr. Sci. (Chem.), professor of Department of CTRSE&NCM, MITHT. E-mail: _buslaevatm@mail.ru.

Ablitsov A.A. — student of MITHT. E-mail: aaa3092@gmail.com.

Bodnar N.M. — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher, engineer of Department of CTRSE&NCM, MITHT. E-mail: bodnarnm@mail.ru.

Ehrlich H.V. — Dr. Sci. (Chem.), leading researcher, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory, 1, bld. 3). E-mail: h-ehrllich@yandex.ru.

Citation: Volchkova E.V., Boryagina I.V., Buslaeva T.M., Ablitsov A.A., Bodnar N.M., Ehrlich G.V. Sorbtsiya palladiya (II) iz azotnokislykh rastvorov kremnezemom, modifitsirovannym aminogruppami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-12-19.

Введение

Согласно конъюнктурным данным на второе полугодие 2015 г. и прогнозам на 2016 г. [1, 2], на рынке палладия сохраняется превышение спроса над предложением. Увеличение доли металла, получаемого из вторичного сырья, способствует снижению его дефицита. Это диктует необходимость разработки высокоэффективных и высокоселективных процессов извлечения палладия из нетрадиционных для практики переработки первичного сырья растворов. К ним относятся, в частности, палладийсодержащие азотнокислые растворы, образующиеся при переработке серебряносодержащих вторичных продуктов (электронный лом, монетные сплавы и т.п.). В литературе [3–6] имеются сведения об успешном использовании кремнезема, модифицированного γ -аминопропилтриэтоксисилоном, для извлечения Pt(II), Pt(IV), Pd(II) из сложных по составу солянокислых растворов, при этом сорбция ионов цветных металлов (меди, никеля, кобальта) из кислых растворов не наблюдается [7, 8]. Сорбция ионов цветных и платиновых металлов из азотнокислых растворов, тем более растворов сложного состава, указанным классом сорбентов практически не изучена.

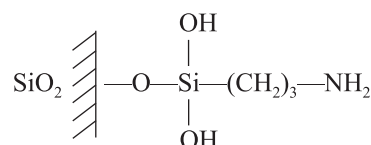
Цель настоящей работы — выявление закономерностей сорбционного извлечения палладия (II) из азотнокислых растворов аминокремнеземом и разработка режимов селективного выделения палладия из растворов, содержащих ионы серебра и меди.

Методика исследований

В работе использовали нитрат серебра (AgNO_3) квалификации ХЧ; концентрированный раствор динитрата палладия (ТУ 2625-031-00205067-2003) с содержанием палладия не менее 25 мас.%. Рабочие растворы нитрата Pd(II) готовили разбавлением исходного концентрированного раствора. Нитрат меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получали раство-

рением медного порошка марки ЧДА в азотной кислоте с последующим упариванием раствора.

Сорбентами служили мезопористые кремнеземы с химически привитым γ -аминопропилтриэтоксисилоном:



Сорбент ХМК-N-0.5 получен на основе кремнезема «Силохром С-120» (Россия): удельная величина поверхности — 120 м²/г, количество привитых аминогрупп — 0,5 ммоль/г. Сорбент ХМК-N-1.63 получен на основе силикагеля фирмы «Merck» (Германия): удельная величина поверхности — 300 м²/г, количество привитых аминогрупп — 1,63 ммоль/г. Для сравнения изучали также сорбцию Pd(II) на немодифицированном кремнеземе «Силохром С-120».

Используемые в экспериментах минеральные кислоты и соли имели квалификации ХЧ и ЧДА.

Сорбцию Pd(II), Ag(I), Cu(II) в статических условиях проводили из индивидуальных, т.е. содержащих ионы только одного металла, свежеприготовленных азотнокислых растворов (0,1–4,0 М HNO_3) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Объем раствора составлял 15 мл, масса сорбента — $0,0300 \pm 0,0004$ г, исходные концентрации металлов — $C_M^{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Перед выполнением десорбции в статических условиях сорбент промывали водой, которую максимально удаляли декантацией, затем прибавляли 15 мл элюента. При построении изотермы сорбции Pd(II) из раствора 2 М HNO_3 значения $C_M^{\text{исх}}$ изменяли в интервале от $4 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Опыты по сорбции в динамических условиях проводили в стеклянных колонках с внутренним диаметром 0,4 см при комнатной температуре. Масса сорбента составляла $0,2000 \pm 0,0004$ г. Прохождение раствора через колонку происходило

самотеком. Разделение ионов Pd(II), Ag(I) и Cu(II) при их совместном присутствии осуществляли из модельного раствора с исходной концентрацией, моль/л: 1 Ag, 0,1 Cu, $2 \cdot 10^{-3}$ Pd. Сорбент перед десорбцией промывали раствором 0,1 М HNO₃.

Растворы после сорбции в статических условиях отделяли от сорбента фильтрацией, после чего оценивали в них содержание металлов. Количество сорбированного металла определяли по разности его содержаний в растворе до и после сорбции.

Величину сорбции металла (A_M , ммоль/г) вычисляли по формуле

$$A_M = n_M / m_{\text{sorb}},$$

где n_M — количество металла, перешедшее в фазу сорбента, ммоль; m_{sorb} — навеска сорбента, г.

Степень десорбции (D , %) рассчитывали на основании анализа раствора после элюирования как $D = (m_{\text{Mел}} / m_{\text{Msorb}}) \cdot 100$, где $m_{\text{Mел}}$ — масса металла в растворе элюента, m_{Msorb} — исходное содержание металла в фазе сорбента.

Анализ растворов на содержание палладия, меди и серебра проводили атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на плазменном спектрометре «Jobin Yvon JY-38P» (Франция).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре «SPECORD UV-Visible Helios» (США) в интервале длин волн 200–1000 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. ИК-спектры поглощения измеряли на ИК-Фурье спектрометре «Eq.55» фирмы «Bruker» (Германия) в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹. Состояние палладия на поверхности сорбентов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе ESXA-5400 РНИ (Швеция—Германия). Термогравиметрические записывали на дериватографе Q-1500 D («Paulik», Венгрия) со скоростью нагрева 10 град/мин с одновременной записью кривых нагревания (T и DTA) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях на воздухе. Навески образцов составляли 30–70 мг (погрешность взвешивания $\pm 0,4$ мг). Температуру измеряли термопарой платиновой (ПП-1) с погрешностью ± 2 °С в интервале температур от 20 до 1000 °С.

Результаты и их обсуждение

С целью выявления основных закономерностей исследована сорбция Pd(II), Ag(I) и Cu(II) из индивидуальных азотнокислых растворов в статиче-

ских условиях на сорбенте ХМК-N-0.5. Показано, что время установления постоянных значений сорбции в статических условиях для Ag(I) составляет 10, для Cu(II) — 20, Pd(II) — 30 мин (рис. 1).

Отметим, что в аналогичных условиях сорбции Pd(II) из солянокислых растворов на том же сорбенте этот показатель не превышает 5 мин [3]. Можно предположить, что причиной тому является различие механизмов сорбции: в случае солянокислых сред — анионообменный, а для азотнокислых растворов, допустим, механизм комплекссообразования.

В азотнокислых растворах Pd(II) находится в виде смеси различных комплексных форм — в частности, гидратированного Pd²⁺, Pd(NO₃)₂, [Pd(NO₃)₃]⁺, [Pd(OH)(NO₃)], [Pd(NO₃)₃]⁻, [Pd(NO₃)₄]²⁻ [9, 10]. В ЭСП она проявляет себя в виде широкой полосы в области 400 нм [9, 10].

После сорбции с использованием изученного нами сорбента электронный спектр раствора не изменяется. Однако сам сорбент при этом не приобретает характерной окраски, несмотря на наличие в нем комплексов палладия, а остается практически белым с небольшим сероватым оттенком. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что при сорбции происходит изменение координационного состояния Pd(II) с образованием практически бесцветных комплексов.

На рис. 2 представлены ИК-спектры исследуемого сорбента и сорбента, насыщенного ионами Pd(II) в результате сорбции из 2 М HNO₃. В ИК-спектре сорбента наблюдается широкая полоса поглощения с частотой 3437 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям $\nu(\text{NH})$ функциональной группы сорбента и $\nu(\text{OH})$ силанольных групп кремнезема, связанных водородной связью [7, 11].

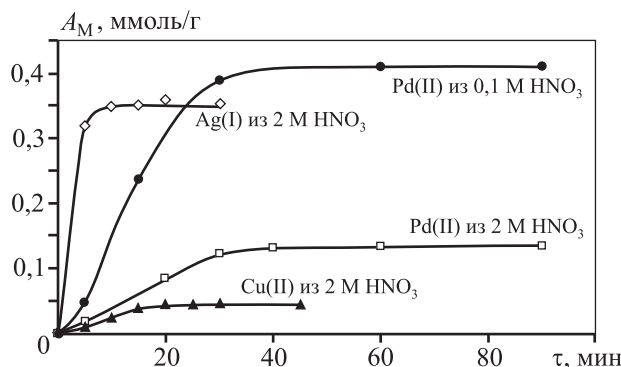


Рис. 1. Зависимость сорбции Pd(II), Ag(I) и Cu(II) на сорбенте ХМК-N-0.5 от времени контакта фаз ($C_M^{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{\text{sorb}} = 0,03$ г)

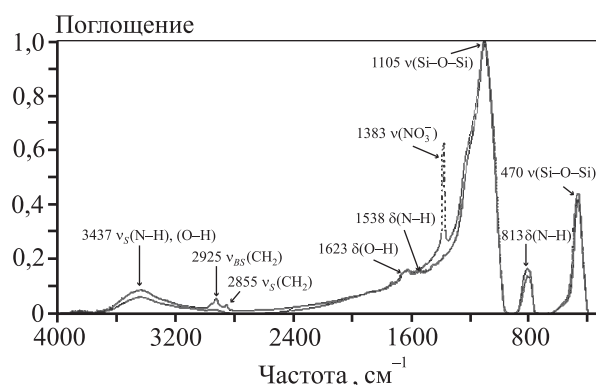


Рис. 2. ИК-спектр сорбента ХМК–N-0.5 (сплошная кривая) и сорбента, насыщенного ионами Pd(II) из раствора 2 М HNO₃ (пунктир)

Силанольные группы проявляют себя также полосой поглощения деформационного δ(OH)-колебания 1623 см^{–1}. Частоты 2925 и 2855 см^{–1} отнесены нами к валентным асимметричным и симметричным, соответственно, колебаниям CH₂-групп [11, 12]. Слабая полоса поглощения с частотой 1523 см^{–1} и интенсивная — с частотой 813 см^{–1} соответствуют деформационным колебаниям связи N–H привитой аминогруппы [13, 14].

Широкая интенсивная полоса поглощения при ν = 1105 см^{–1} и полоса при ν = 470 см^{–1} соответствуют валентным колебаниям мостиковых Si–O–Si-связей в матрице кремнезема [13, 14]. В ИК-спектре образца сорбента, полученного после сорбции Pd(II) из раствора 2 М HNO₃, изменений в положениях полос поглощения не наблюдается, но появляется очень интенсивная узкая полоса поглощения при ν = 1383 см^{–1}, отвечающая валентному колебанию нитрат-иона O–NO₂[–] [13]. Выявить в ИК-спектре полосу поглощения валентного колебания ν(Pd–N), которая могла бы подтвердить предполагаемый в случае сорбции нитрата механизм комплексообразования, к сожалению, не представляется возможным, так как в зависимости от типа группировки данная полоса может располагаться в широком интервале частот 300–550 см^{–1} [14].

Образец, насыщенный ионами Pd(II) из раствора 0,1 М HNO₃, охарактеризован методом термогравиметрического анализа, и его термическая устойчивость сопоставлена с термической устойчивостью сорбента, не содержащего ионы Pd(II) (рис. 3). Для повышения точности анализа использовали сорбент ХМК–N-1.63. Образец сорбента, полученный в результате сорбции Pd(II) из 0,1 М раствора HNO₃, начинает разлагаться при тем-

пературе 85 °С, при этом до $t = 174$ °С потеря массы не превышает 0,8 %. Далее до $t = 213$ °С имеет место четкая ступень потери массы на 7,7 %, которая сопровождается узким экзоэффектом (174–240 °С). На данном этапе, вероятнее всего, происходят окисление привитых аминогрупп сорбированными нитрат-ионами и удаление образующихся газообразных продуктов. Дальнейшее разложение образца происходит в ряд трудноразделимых стадий. В области $t = 385$ – 480 °С наблюдается наложение нескольких экзоэффектов, обусловленных разрушением органической части функциональных групп сорбента. Начиная с $t = 655$ °С кривые потери массы (TG) и производной температуры (DTA) схожи с разложением сорбента, не содержащего ионы Pd(II). Суммарная потеря массы исходного сорбента составила Δ m = 12,6 %, образца после сорбции палладия — 20,3 %. Разность, составляющая 7,7 %, обусловлена, очевидно, присутствием в фазе сорбента палладия и нитрат-ионов.

Состояние палладия в фазе сорбента, насыщенного ионами Pd(II), изучено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 4, а). Линия Pd3d_{3/2} с энергией связи $E_{\text{св}} = 340,4$ эВ характерна для Pd в степени окисления +2 [15]. Основной пик, соответствующий электронам палладия Pd3d_{5/2}, состоит из двух компонентов с $E_{\text{св}} = 335,8$ и 336,8 эВ. Последнее значение попадает в интервал 336,1–337,6 эВ, характерный для ионов Pd²⁺ [16]. Энергию связи 335,8 эВ обычно приписывают ионам палладия в частично окисленном состоянии Pd^{σ+}, где $0 < \sigma < 2$, либо наночастицам

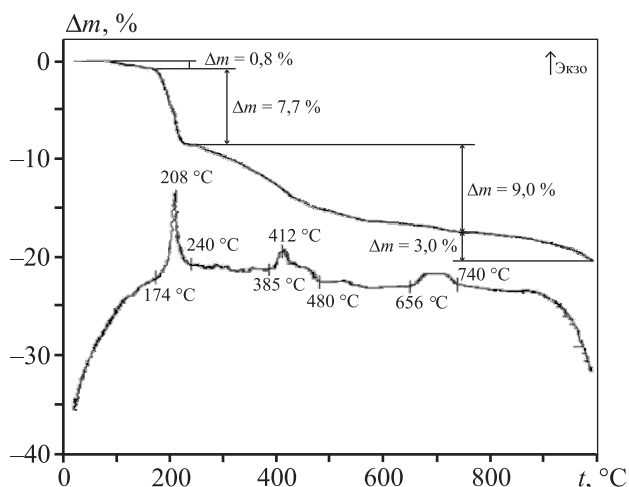


Рис. 3. Термогравиграмма сорбента ХМК–N-1.63, полученного после сорбции Pd(II) из раствора 0,1 М HNO₃

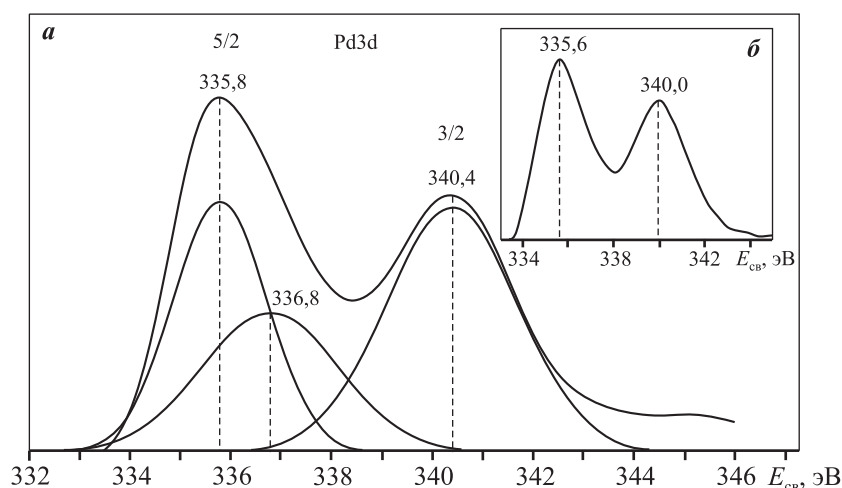


Рис. 4. Спектр РФЭС палладия на поверхностях сорбента ХМК-N-1.63 (а) и «Силохроме С-120» (б) после сорбции Pd(II) из раствора 0,1 М HNO₃

(кластерам) палладия, нанесенным на носитель [16–18]. Восстановление Pd²⁺ в среде азотной кислоты представляется маловероятным, в то же время в условиях высокой концентрации ионов палладия в поверхностном слое сорбента вполне возможно образование полиядерных комплексов палладия, включая кластеры, которые и ответственны за сигнал с $E_{\text{св}} = 335,8$ эВ.

По нашему мнению, в процессе кластеризации участвуют силанольные группы поверхности носителя — кремнезема. Изучение сорбции Pd(II) из 0,1–2,0 М HNO₃ на «Силохроме С-120» показало, что ионы палладия (II) достаточно прочно связываются с силанольными группами — степень извлечения находится на уровне 22–24 %. При этом из солянокислых растворов [3] сорбции ионов Pd(II) с использованием «Силохроме С-120» не происходит. В спектре РФЭС образца «Силохром С-120» с палладием, сорбированным из азотнокислого раствора (рис. 4, б), присутствуют пики Pd3d_{5/2} с $E_{\text{св}} = 335,6$ эВ и Pd3d_{3/2} с $E_{\text{св}} = 340,0$ эВ. То есть и в этом случае, вероятно, образуются полиядерные (кластерные) комплексы палладия. Данное явление может представлять интерес для получения нанодисперсных нанесенных палладиевых катализаторов.

Совокупность результатов исследования насыщенного палладием сорбента подтверждает высказанное нами допущение о механизме сорбции палладия (II) из азотнокислых растворов за счет комплексообразования сорбируемого металла с атомом азота функциональной группы модифицированного кремнезема.

На рис. 5 представлена изотерма сорбции Pd(II)

из раствора 2 М HNO₃ сорбентом ХМК-N-0.5: очевидно, что она имеет линейную форму, описываемую уравнением $A_{\text{Pd}} = 0,3753C_{\text{Pd}}^{\text{равн}} + 0,0596$. При этом количество сорбированного палладия превышает не только количество привитых аминогрупп, но и число силанольных групп кремнеземной матрицы сорбента. Указанное обстоятельство служит наиболее весомым аргументом в пользу образования на поверхности сорбента полиядерных комплексов палладия. Такие процессы в принципе характерны для растворов

с высокой концентрацией палладия. В случае сорбции они могут интенсифицироваться за счет концентрирования ионов Pd(II) в поверхностном слое сорбента и протекать на связанных с поверхностью монокомплексах палладия, как на зародышах.

Довольно прочное связывание палладия из азотнокислых сред изученными сорбентами порождает трудности в его элюировании. Так, при использовании 14 %-ного раствора аммиака степень десорбции составляет лишь 5 %. Наиболее эффективен 5 %-ный раствор тиомочевины в 0,1 М HCl — в этом случае Pd(II) извлекается из фазы сорбента на 70 %.

Сопоставление результатов сорбции ионов Pd(II), Ag(I) и Cu(II) выявило, что величина сорбции ионов металлов в одинаковых условиях из рас-

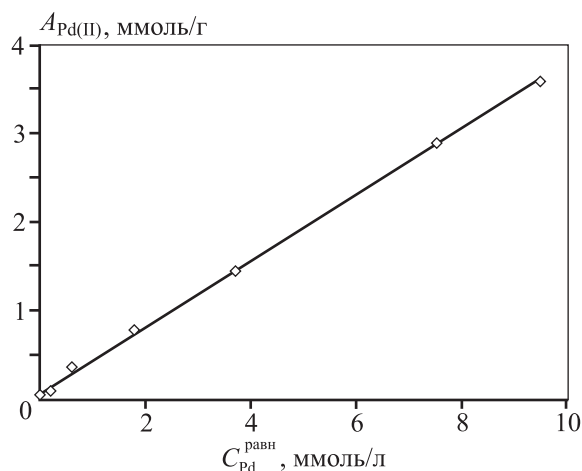


Рис. 5. Изотерма сорбции Pd(II) на сорбенте ХМК-N-0.5
 $C_{\text{Pd}}^{\text{исх}} = 4 \cdot 10^{-4} \div 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{HNO}_3} = 2$ М, $V = 15$ мл,
 $m_{\text{сорб}} = 0,03$ г

Таблица 1

Зависимость сорбции ионов Pd(II), Ag(I) и Cu(II) на сорбенте ХМК–N-0,5 от концентрации азотной кислоты ($C_M^{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\tau = 30$ мин, $m_{\text{сорб}} = 0,03$ г)

C_{HNO_3} , М	A_M , ммоль/г		
	Pd(II)	Ag(I)	Cu(II)
0,1	0,41	0	0,034
1,0	0,15	0	0,04
2,0	0,13	0,35	0,05
3,0	0,11	0,98	0,02
4,0	0,10	0,95	< 0,01

творя 2 М HNO_3 меняется в следующей последовательности:

$$A_{\text{Ag(I)}} > A_{\text{Pd(II)}} \gg A_{\text{Cu(II)}}.$$

При этом наблюдаются значительные различия в сорбции ионов из растворов различной кислотности, что создает предпосылки для их разделения (табл. 1).

Так, максимальные значения сорбции Pd(II) достигаются из раствора 0,1 М HNO_3 (0,41 ммоль/г), тогда как сорбция ионов меди в диапазоне кислотности 0,1–4,0 М HNO_3 не превышает 0,05 ммоль/г, а ионы серебра из растворов с концентрацией $\text{HNO}_3 < 1$ М не сорбируются. Обращает на себя внимание тот факт, что по мере увеличения кислотности среды значения сорбции Ag(I) не просто растут, но для 3–4 М HNO_3 величина A превосходит количество функциональных групп сорбента. На данном этапе исследований не представляется возможным дать однозначное объяснение наблюдаемому явлению, однако можно выдать некото-

рые практические рекомендации. В частности, из представленных в табл. 1 результатов очевидно, что сорбцию Pd(II) из растворов, содержащих ионы Cu(II) и Ag(I), с использованием модифицированного аминокетонами «Силохрома С-120», целесообразно проводить из 0,1 М HNO_3 .

С целью выделения палладия из сложных по составу растворов проведены опыты по разделению ионов Pd(II), Cu(II) и Ag(I) в динамическом режиме. Объектом исследования служил модельный, имитирующий технологический, раствор следующего состава, моль/л: $C_{\text{Ag}} = 1,0$, $C_{\text{Cu}} = 0,1$, $C_{\text{Pd}} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{HNO}_3} = 0,1$, образующийся в процессе переработки вторичного Pd-содержащего материала. Сорбцию Pd(II) осуществляли с использованием сорбента ХМК-N-1.63 следующим образом: пропускали через сорбент 2 мл исходного раствора, промывали сорбент раствором 0,1 М HNO_3 , а затем пропускали 2 мл элюента — 5 %-ного раствора тиомочевина в 0,1 М HCl . Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Установлено, что в процессе сорбции Pd(II) извлекается на 97,2 %, при этом концентрация ионов палладия в маточнике и промывных водах не превышает 1 мкг/мл. Ионы Cu(II) сорбируются на 76,0–77,3 %. На стадии промывки удаётся 93 % сорбированной меди удалить из фазы сорбента. Ионы серебра на стадии сорбции фактически не сорбируются.

В результате элюирования Pd(II) извлекается на 48,6 %. В элюате ионы серебра не обнаружены. Мольное отношение ионов палладия и меди в элюате составляет 4,7 : 1,0, тогда как в исходном растворе это соотношение составляло 1 : 50. Полученные данные свидетельствуют о возможности

Таблица 2

Результаты опытов по извлечению Pd(II) из серебряного электролита сорбентом ХМК-N-1.63

m_M , мкг			E , %	
Объединенный раствор после сорбции и промывки	Фаза сорбента после сорбции и промывки	Элюат	в фазу сорбента	в элюат
Палладий				
<12	414	201	97,2	48,6
Медь				
12518	191	26	1,5	13,6
Серебро				
215805	≈0	*	≈0	*
Примечание. Состав раствора, моль/л: $C_{\text{Pd}}^{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Ag}}^{\text{исх}} = 1,0$, $C_{\text{Cu}}^{\text{исх}} = 0,1$, $C_{\text{HNO}_3} = 0,1$; $m_{\text{сорб}} = 0,2$ г; объем исходного раствора — 2 мл, промывных вод — 10 мл, элюента — 2,0 мл; E — степень извлечения. * Ионы серебра в элюате не обнаружены.				

использования данного сорбента для выделения палладия из серебросодержащих растворов.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что в процессе сорбции Pd(II) из азотнокислых растворов имеют место следующие процессы: координация палладия к атомам азота функциональной группы, взаимодействие ионов палладия с кремнеземной матрицей, а также образование полиядерных комплексов.

Показано, что изученный сорбент, модифицированный группами γ -аминопропилтриэтоксисилана, проявляет селективные сорбционные свойства по отношению к ионам палладия в азотнокислом растворе в присутствии ионов серебра и меди.

Литература

1. Обзор рынков МПГ, ноябрь 2015. Пресс-релиз. URL: http://www.matthey.ru/marketnews/documents/PGM_Market_Report_Press_Release_Nov_2015_Russian.pdf (дата обращения 25.04.2016).
2. Рынки металлов: взгляд из Норникеля. URL: <https://www.steelland.ru/stat/analytics/691.html> (дата обращения 25.04.2016).
3. Борягина И.В., Волчкова Е.В., Буслаева Т.М., Васильева М.В., Эрлих Г.В. Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами // Цвет. металлы. 2012. No. 5. С. 59—64.
4. Волчкова Е.В., Борягина И.В., Мишихина Е.А., Буслаева Т.М., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.А. Способ извлечения палладия (II) из отработанных катализаторов: Пат. 2442833 (РФ). 2010.
5. Tong A., Akata Y., Tanaka S. Selective preconcentration of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on silica-gel modified with γ -aminopropyltriethoxysilane // Anal. Chim. Acta. 1990. Vol. 230 (1). P. 179—181.
6. Imamoglu M., Osman Aydin A., Dundar M.S. Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group // Centr. Europ. J. Chem. 2005. No. 3 (2). P. 252—262.
7. Tokman N., Akman S., Ozcan M., Koklu U. Preconcentration and separation of copper (II), cadmium (III) and chromium (III) in a syringe filled with 3-aminopropyltriethoxysilane supported on silica gel // Anal. Bioanal. Chem. 2002. Vol. 374. P. 977—980.
8. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. No. 1. С. 22—31.
9. Toshiyuki Fujii, Souichirou Egusa, Akihiro Uehara, Aki-*ra Kirishima*, Isao Yamagishi, Yasuji Morita, Hajimu Yamana. Electronic absorption spectra of palladium (II) in concentrated nitric acid solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. No. 290. P. 475—478.
10. Camacho Frias E., Pitsch H.K., Ly J., Poitrenaud C. Palladium complexes in nitrate and acid solutions // Talanta. 1995. No. 42. P. 1675—1683.
11. Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г., Осипова В.А., Бердюгин Ю.А., Горбунова Е.М., Адамова Л.В., Корякова О.В., Кузнецов М.В. Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. No. 4. С. 492—498.
12. Шаров А.В., Филистеев О.В. Строение и взаимодействие с растворами металлоиндикаторов силикагелей, модифицированных моноэтаноламином // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2010. Т. 10. No. 3. С. 450—458.
13. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. М.: Мир, 2013.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
15. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984.
16. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. No. 4. С. 140—153.
17. Иванова А.С., Славинская Е.М., Стоккус О.А., Зайковский В.И., Данилова И.Г., Гуляев Р.В., Булавченко О.А., Цыбуля С.В., Боронин А.И. Низкотемпературное окисление монооксида углерода на катализаторах (Mn_{1-x}M_x)O₂ (M = Co, Pd) // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. No. 1. С. 85—99.
18. Олексенко Л.П., Лученко Л.В. Каталитическая активность биметаллсодержащих Co, Pd систем в окислении монооксида углерода // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. No. 2. С. 200—204.

References

1. Obzor rynkov MPG, noyabr' 2015. Press-reliz. URL: http://www.matthey.ru/marketnews/documents/PGM_

- Market_Report_Press_Release_Nov_2015_Russian.pdf (accessed: 25.04.2016).
2. Rynki metallov: vzglyad iz Nornikelya. URL: <https://www.steelland.ru/stat/analytics/691.html> (accessed: 25.04.2016).
 3. Boryagina I.V., Volchkova E.V., Buslaeva T.M., Vasil'eva M.V., Ehrlich G.V. Sorbtsiya khloridnykh kompleksov palladiya i platiny khimicheski modifitsirovannymi kremnezemami [Sorption of chloride complexes of palladium and platinum chemically modified silicas]. *Tsvetnyye metally*. 2012. No. 5. P. 59—64.
 4. Volchkova E.V., Boryagina I.V., Mishchikhina E.A., Buslaeva T.M., Ehrlich G.V., Lisichkin G.A. Sposob izvlecheniya palladiya (II) iz otrabotannykh katalizatorov [The method of extraction of palladium (II) from spent catalysts]: Pat. 2442833 (RF). 2010.
 5. Tong A., Akama Y., Tanaka S. Selective preconcentration of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on silica-gel modified with γ -aminopropyltriethoxysilane. *Anal. Chim. Acta*. 1990. Vol. 230 (1). P. 179—181.
 6. Imamoglu M., Osman Aydin A., Dundar M.S. Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group. *Centr. Europ. J. Chem.* 2005. No. 3 (2). P. 252—262.
 7. Tokman N., Akman S., Ozcan M., Koklu U. Preconcentration and separation of copper (II), cadmium (III) and chromium (III) in a syringe filled with 3-aminopropyltriethoxysilane supported on silica gel. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. Vol. 374. P. 977—980.
 8. Kudryavtsev G.V., Lisichkin G.V., Ivanov V.M. Sorbtsiya tsvetnykh metallov kremnezemami s privityimi organicheskimi soedineniyami [Sorption of non-ferrous metals with silica grafted with organic compounds]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1983. Vol. 38. No. 1. P. 22—31.
 9. Toshiyuki Fujii, Souichirou Egusa, Akihiro Uehara, Akiira Kirishima, Isao Yamagishi, Yasuji Morita, Hajimu Yamana. Electronic absorption spectra of palladium (II) in concentrated nitric acid solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. No. 290. P. 475—478.
 10. Camacho Frias E., Pitsch H.K., Ly J., Poitrenaud C. Palladium complexes in nitrate and acid solutions. *Talanta*. 1995. No. 42. P. 1675—1683.
 11. Neudachina L.K., Golub A.Ya., Yatluk Yu.G., Osipova V.A., Berdyugin Yu.A., Gorbunova E.M., Adamova L.V., Koryakova O.V., Kuznetsov M.V. Sorbtsionnye materialy na osnove modifitsirovannykh polisiloksanov [Sorption materials on the basis of modified polysiloxanes]. *Neorganicheskie materialy*. 2011. Vol. 47. No. 4. P. 492—498.
 12. Sharov A.V., Filisteev O.V. Stroenie i vzaimodeistvie s rastvorami metalloindikatorov silikagelei, modifitsirovannykh monoetanolaminom [Structure and interaction with the solutions of metalinjection of silica gels modified with monoethanolamine]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2010. Vol. 10. No. 3. P. 450—458.
 13. Prech E., Byul'mann F., Affol'ter K. Opredelenie stroeniya organicheskikh soedinenii. Tablitsy spektral'nykh dannykh [Determination of structure of organic compounds. Tables of spectral data]. Transl. engl. Moscow: Mir, 2013.
 14. Nakamoto K. IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii [IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir, 1991.
 15. Nefedov V.I. Rentgenoelektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedinenii: Spravochnik [X-ray electron spectroscopy of chemical compounds: Guide]. Moscow: Khimiya, 1984.
 16. Lisitsyn A.S., Parmon V.N., Duplyakin V.K., Likholobov V.A. Sovremennyye problemy i perspektivy razvitiya issledovaniy v oblasti nanesennykh palladievnykh katalizatorov [Modern problems and prospects of research in the field of deposited palladium catalysts]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2006. Vol. L. No. 4. P. 140—153.
 17. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Danilova I.G., Gulyaev R.V., Bulavchenko O.A., Tsybulya S.V., Boronin A.I. Nizkotemperaturnoe okislenie monooksida ugleroda na katalizatorakh ($Mn_{1-x}M_x$)O₂ (M = Co, Pd) [Low-temperature oxidation of carbon monoxide on the catalyst ($Mn_{1-x}M_x$)O₂ (M = Co, Pd)]. *Kinetika i kataliz*. 2013. Vol. 54. No. 1. P. 85—99.
 18. Oleksenko L.P., Luchenko L.V. Kataliticheskaya aktivnost' bimetallosoderzhashchikh Co, Pd sistem v okislenii monooksida ugleroda [Catalytic activity biometallurgy Co, Pd systems in the oxidation of carbon monoxide]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2013. Vol. 87. No. 2. P. 200—204.

РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ СУБЛИМАЦИОННО-СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

© 2016 г. **И.Ю. Русаков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Л.Д. Агеева**

Северский технологический институт — филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (СТИ НИЯУ МИФИ), г. Северск

Статья поступила в редакцию 05.08.14 г., доработана 07.10.14 г., подписана в печать 25.10.15 г.

Предложен и экспериментально подтвержден способ получения тетрафторида циркония (ТФЦ) ядерной степени чистоты за одну ступень разделения. Для этого пары исходного ТФЦ необходимо пропустить внутри слоя порошкообразного диоксида циркония высотой 140–150 мм или над его слоем длиной 1000–1100 мм. Разработан и рассчитан технологический каскад для получения ядерно-чистых ТФЦ и ТФГ с содержанием гафния более 99 % за одну ступень разделения при отсутствии технологических отходов. Показано, что предложенный технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния за одну ступень позволяет получить тетрафторид циркония с содержанием гафния до 0,01 мас.% из исходного ТФЦ с концентрацией гафния 2,0 мас.% и гафниевый концентрат с содержанием более 99 % гафния.

Ключевые слова: ядерно-чистый тетрафторид циркония, диоксид циркония, очистка от гафния, гафниевый концентрат, технологический каскад.

Русаков И.Ю. — канд. техн. наук, доцент кафедры машин и аппаратов химических и атомных производств СТИ НИЯУ МИФИ (636035, Томская обл., г. Северск, пр. Коммунистический, 65). E-mail: IYRusakov@mephi.ru.

Буйновский А.С. — докт. техн. наук, засл. деятель науки РФ, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики СТИ НИЯУ МИФИ. E-mail: ASBuynovskiy@mephi.ru.

Софронов В.Л. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой химии и технологии материалов современной энергетики СТИ НИЯУ МИФИ. E-mail: VLSofronov@mephi.ru.

Агеева Л.Д. — канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: LDAgeeva@mephi.ru.

Для цитирования: Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л., Агеева Л.Д. Разделение фторидов циркония и гафния сублимационно-сорбционным методом // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 20–27.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-20-27.

Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Ageeva L.D.

Decomposition of zirconium and hafnium fluorides using sublimation-sorption method

The process of nuclear grade zirconium tetrafluoride (ZTF) production in a single decomposition stage was proposed and experimentally confirmed. To achieve this goal vapors of the source ZTF has to be run either through the layer of powdery zirconium dioxide with a height of 140–150 mm or above its layer with a length of 1000–1100 mm. The process cascade for the production of nuclear grade pure zirconium tetrafluoride and hafnium tetrafluoride with a hafnium content of over 99 % in a single decomposition stage and without any technological waste was developed and calculated. It was shown that the proposed process cascade for the single stage decomposition and enrichment of zirconium tetrafluoride and hafnium tetrafluoride allows to produce both zirconium tetrafluoride with a hafnium content of up to 0,01 wt.% from the source zirconium tetrafluoride having a hafnium content of 2,0 wt.% and hafnium concentrate containing more than 99 % of hafnium.

Keywords: nuclear-pure zirconium tetrafluoride, zirconium dioxide, hafnium decontamination, hafnium concentrate, technological cascade.

Rusakov I.Yu. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of machinery and devices of chemical and nuclear production, Seversk Technological Institute (STI) «National Research Nuclear University «MEPhI» (636035, Russia, Tomsk Region, Seversk, Communistic pr., 65). E-mail: IYRusakov@mephi.ru.

Buynovskiy A.S. — Dr. Sci. (Eng.), honoured scientist of Russian Federation, prof., Department of chemistry and technology of modern energetics materials, STI «MEPhI». E-mail: ASBuynovskiy@mephi.ru.

Sofronov V.L. — Dr. Sci. (Eng.), prof., head of Department of chemistry and technology of modern energetics materials, STI «MEPhI». E-mail: VLSofronov@mephi.ru.

Ageeva L.D. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of chemistry and technology of modern energetics materials, STI «MEPhI». E-mail: LDAgeeva@mephi.ru.

Citation: Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Ageeva L.D. Razdelenie ftoridov tsirkoniya i gafniya sublimatsionno-sorbtsionnym metodom. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 20–27.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-20-27.

Введение

Проблема разделения циркония и гафния осложнена тем, что их химические свойства схожи из-за сходства в строении атомов [1, 2]. Наряду с существующими способами [3–6], весьма перспективным в развитии и усовершенствовании технологии циркония и гафния является использование в ней элементарного фтора [7, 8], который необходим для получения фторида целевого продукта с дальнейшим применением этого продукта на всех пределах технологического процесса вплоть до получения кондиционного ядерно-чистого металла [9, 10]. Принципиальная схема фторидной технологии показана на рис. 1.

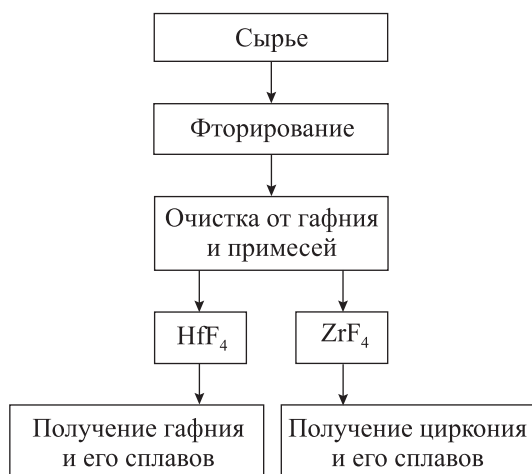


Рис. 1. Принципиальная схема фторидной технологии

В настоящей работе изложены результаты исследований по сублимационному разделению тетрафторидов циркония и гафния на активной насадке-сорбенте из порошкообразного диоксида циркония.

1-й этап работы

Методика исследований

Тетрафторид гафния (ТФГ) способен вступать в обменную реакцию с диоксидом циркония:



а тетрафторид циркония (ТФЦ) в этих же условиях может образовывать только оксифториды циркония, которые при температуре выше 773 К не являются термически устойчивыми [11]. Исходя из этих соображений можно ожидать, что при взаимодействии смеси паров тетрафторидов цир-

Таблица 1

Зависимость энергии Гиббса и коэффициента разделения от температуры

$T, \text{ К}$	$-\Delta G_T, \text{ кДж/моль}$	Коэффициент разделения
700	40,71	1090
750	40,92	709
800	41,21	489
850	41,55	358
900	41,92	271
950	42,26	211
1000	42,55	167
1050	42,84	135
1100	43,01	110
1150	43,26	92,4
1200	43,47	77,9
1250	43,72	67,2
1300	44,06	59,0
—	—	—

кония и гафния с диоксидом циркония гафний будет концентрироваться в фазе диоксида, а цирконий — в паровой фазе.

В табл. 1 представлены результаты термодинамического расчета энергии Гиббса и коэффициента разделения в зависимости от температуры. При этом для реакции (1) коэффициент разделения приняли равным константе равновесия.

Из данных табл. 1 видно, что для реакции (1) энергия Гиббса в интервале $T = 700\div 1300 \text{ К}$, т.е. в области температур сублимации тетрафторидов циркония и гафния при различных давлениях, имеет отрицательные значения. Коэффициент разделения тетрафторидов циркония и гафния в этом процессе теоретически может достигать достаточно высоких значений (например, при $T = 1050 \text{ К}$ он равен 135), уменьшающихся с ростом температуры.

С целью обоснования возможности разделения ТФЦ и ТФГ предложенным методом [11–15] нами были проведены исследования, результаты которых изложены ниже.

Эксперименты проводили в цилиндрических аппаратах горизонтального исполнения, схемы которых показаны на рис. 2.

Аппараты условно разделены на три части: в левую — помещают исходный тетрафторид циркония, содержащий гафний, в среднюю — насад-

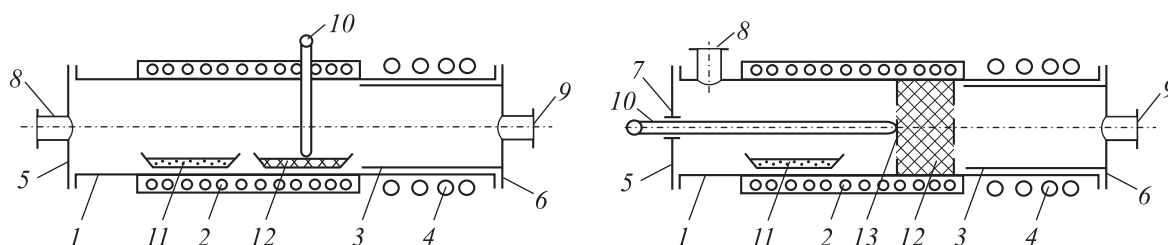


Рис. 2. Схемы лабораторных сублиматоров

1 – реторта; 2 – электропечь; 3 – десублиматор; 4 – охлаждающий змеевик; 5, 6 – крышка; 7 – ввод термопары; 8 – штуцер входа инертного газа; 9 – штуцер выхода инертного газа; 10 – термопара; 11 – исходный ТФЦ; 12 – диоксид циркония; 13 – сетка

ку из диоксида циркония, в правой — происходит десублимация продукта. Контроль температуры осуществляется с помощью хромель-алюмелевых термопар.

В условиях опыта (P , T), обеспечивающих сублимацию ТФЦ, содержащего ТФГ, смесь их паров пропускали над слоем или внутри слоя диоксида циркония. Пары обогащались по тетрафториду циркония, согласно уравнению (1), и десублимировались на охлаждаемой поверхности десублиматора. После окончания процесса и охлаждения аппарата отбирали усредненные пробы с десублиматора и диоксида циркония для определения содержания гафния. Анализ проб на гафний проводили флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом с применением дифференциального рентгеновского анализатора ДАР-3, изготовленного в единичном экземпляре в НИИ интроскопии при Томском политехническом университете. Содержание гафния в исходном тетрафториде циркония изменяли от 0,5 до 20,5 мас.%. Использовали диоксид циркония реактивный марки «Ч» (согласно ТУ 6-09-2486-77 «Цирконий (IV) оксид (цирконий (IV) окись) чистый»), с содержанием гафния 0,01–0,07 мас.% в виде порошка, состоящего на 85,1 % из фракции до 0,05 мм, 9,5 % — 0,05–0,063 мм, 4,8 % — 0,063–0,1 мм.

Исследовали влияние высоты слоя диоксида циркония на эффективный коэффициент разделения (β), определяемый по формуле

$$\beta = x_0/y, \quad (2)$$

где x_0 — концентрация гафния в исходном тетрафториде циркония, мас.%; y — концентрация гафния в десублимате, мас.%.

Опыты проводили при температуре слоя диоксида циркония 1030–1038 К и массе исходного тетрафторида циркония 30,0 г.

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что эффективный коэффициент разделения ТФЦ от ТФГ выше при прохождении смеси паров через слой диоксида циркония, чем в случае их пропускания над слоем ZrO_2 (опыты 6 и 7) или простой сублимации (опыт 1). Кроме того, с увеличением высоты слоя диоксида циркония эффективность разделения тетрафторидов циркония и гафния существенно возрастает.

С целью экспериментальной проверки возможности получения данным способом тетрафторида циркония, соответствующего техническим условиям на материал ядерной чистоты (содержание гафния не более 0,01 %), провели ряд опытов, заключающихся в пропускании паров образца ТФЦ массой 40,0 г через слой диоксида циркония и над его слоем при $T = 1073 \pm 5$ К. Результаты проведенных экспериментов графически изображены на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что достаточно высокую степень очистки ТФЦ от гафния можно

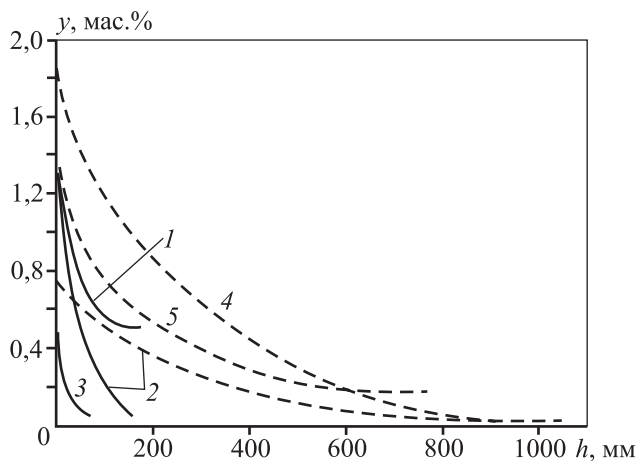


Рис. 3. Изменение содержания гафния в десублимате (y) от суммарной высоты или длины (h) слоя диоксида циркония при различной в нем исходной концентрации гафния (x_0)

x_0 , мас.%. 2,30–2,50 (1); 0,05–0,07 (2, 3); 0,02 (4); 0,08–1,00 (5). Штриховые кривые — пропускание паров ТФЦ над слоем ZrO_2 , сплошные — через слой ZrO_2

Таблица 2

Зависимость эффективного коэффициента разделения от высоты слоя диоксида циркония

№ опыта	Высота слоя ZrO ₂ , мм	Концентрация гафния, мас. %		Степень сублимации, %	Эффективный коэффициент разделения
		в исходном ТФЦ	в десублимате		
Простая сублимация					
1	0	1,58	1,20	93,52	1,32±0,18
Пропускание смеси паров через слой ZrO ₂					
2	18	1,58	0,08	96,13	1,98±0,20
3	21	2,17	1,15	97,20	2,09±0,18
4	35	1,01	0,68	97,43	2,96±0,26
5	53	2,01	0,53	98,13	3,79±0,30
Пропускание смеси паров над слоем ZrO ₂					
6	50	2,01	0,82	97,38	1,65±0,10
7	150	2,01	1,05	97,84	2,11±0,12

обеспечить, используя в качестве насадки диоксид циркония с низкой концентрацией гафния. При содержании гафния в диоксиде циркония 2,30–2,50 и 0,8–1,0 мас.% графики зависимостей концентраций гафния в десублимате от высоты (кр. 1, 2 на рис. 3) или длины (кр. 2, 5) слоя имеют горизонтальные участки и дальнейшего снижения концентрации гафния в десублимате не происходит. Это указывает на то, что в системе, при взаимодействии паровой и твердой фаз согласно уравнению (1), устанавливается равновесие. С применением в качестве насадки диоксида циркония с меньшим содержанием гафния доля Hf в десублимате также снижается. Тетрафторид циркония с концентрацией гафния, соответствующей техническим условиям на ZrF_4 ядерной чистоты, получили при использовании диоксида циркония, содержащего 0,02–0,03 мас.% гафния. В зависимости от организации процесса, для получения такого ZrF_4 его пары, изначально содержащие до 2 % гафния, необходимо пропустить через слой диоксида циркония высотой 140–150 мм или над слоем ZrO_2 длиной 1000–1100 мм, а при концентрации гафния 20,5 мас.% требуется увеличение этой длины до 2100 мм.

С целью определения равновесия в системе «смеси паров тетрафторидов циркония и гафния — твердая оксидная фаза» провели эксперименты по взаимодействию этих фаз с достижением значений их равновесных концентраций при различных температурах. При этом коэффициенты разделения рассчитывали по формуле

$$K = \frac{x(100 - y)}{y(100 - x)}, \quad (3)$$

где x — концентрация гафния в оксидной фазе после опыта, мас.%; y — концентрация гафния в десублимате, мас.%.

На рис. 4 графически представлены результаты проведенных опытов. Наблюдаются три вида зависимости концентрации гафния в оксидной фазе от продолжительности пропускания через ее слой паров тетрафторидов циркония и гафния. Для первого вида характерно наличие участка возрас-

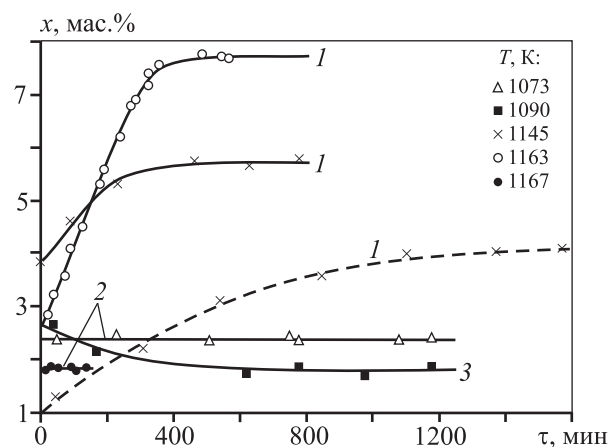


Рис. 4. Зависимость содержания гафния в диоксиде циркония от продолжительности взаимодействия при различных температурах и организации процесса, когда начальная концентрация гафния в диоксиде циркония меньше равновесной (1), равна равновесной (2) или больше ее (3)

Штриховая кривая — пропускание паров через слой ZrO_2 , сплошные — над слоем ZrO_2

тания концентрации, что соответствует случаю, когда начальное содержание гафния в диоксиде циркония меньше равновесного (кр. 1). Во втором случае концентрация не зависит от продолжительности взаимодействия фаз (кр. 2) — причиной этого является равенство начальной и равновесной концентраций гафния в диоксиде циркония при данном содержании этого элемента в паре. Третий вид графиков имеет участок снижения концентраций (кр. 3), что происходит вследствие превышения значения начальной концентрации гафния в ZrO_2 над величиной равновесной концентрации этого металла в твердой фазе.

Все кривые на рис. 4 имеют горизонтальный участок, который соответствует состоянию равновесия в системе. Максимальное содержание гафния в оксидной фазе — $7,60 \div 7,74$ и $4,06$ мас.% — получили при прохождении пара ТФЦ, содержащего $1,77\text{—}1,81$ и $0,83\text{—}1,11$ мас.% гафния, над слоем и внутри слоя диоксида циркония соответственно.

По результатам проведенных экспериментов рассчитали равновесный коэффициент разделения в исследуемом интервале температур ($1073\text{—}1167$ К), который составил $4,4 \pm 0,1$.

Выводы

Таким образом, предложен и подтвержден экспериментально безводный способ очистки тетрафторида циркония от гафния [12], заключающийся во взаимодействии пара тетрафторида гафния с диоксидом циркония. В данном процессе равновесный коэффициент разделения в интервале температур $1073\text{—}1167$ К не зависит от температуры и равен $4,4 \pm 0,1$. Тетрафторид циркония реакторной степени чистоты может быть получен за одну ступень разделения, для чего пары исходного ТФЦ необходимо пропустить или внутри слоя диоксида циркония высотой $140\text{—}150$ мм, или над слоем длиной $1000\text{—}1100$ мм.

2-й этап работы

Методика исследований

На следующем этапе работы был разработан и рассчитан технологический каскад [14] для получения ядерно-чистых ТФЦ и ТФГ с содержанием гафния более 99 % за одну ступень разделения при отсутствии технологических отходов и максимальной простоте оборудования.

На рис. 5 показана схема предлагаемого технологического каскада для разделения и обогащения

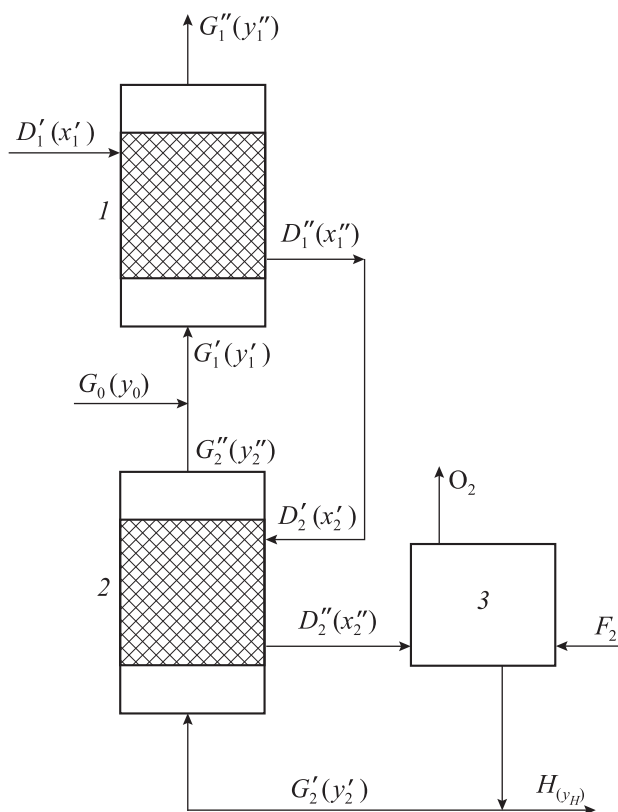


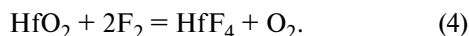
Рис. 5. Схема технологического каскада

1 — ступень очистки тетрафторида циркония от гафния
2 — ступень концентрирования гафния
3 — ступень фторирования
 x — концентрация гафния в диоксиде
 y — концентрация гафния в тетрафториде

тетрафторидов циркония и гафния: поз. 1 — первый контактный аппарат (для очистки тетрафторида циркония от гафния) с насадкой из диоксида циркония с начальным содержанием гафния не более $0,08$ мас.%; 2 — второй контактный аппарат (для концентрирования гафния) с насадкой, поступающей из первого аппарата; 3 — аппарат для фторирования насадки после ступени концентрирования.

Направление потоков в каскаде осуществляется следующим образом: исходные ТФЦ и ТФГ в виде парогазовой смеси подают в первый контактный аппарат 1, где исходный ТФЦ контактирует с диоксидом циркония и очищается от ТФГ. Очищенный тетрафторид циркония направляют в десублиматор (на схеме не показан) на улавливание, а диоксид циркония с уже повышенным содержанием диоксида гафния поступает во второй контактный аппарат 2. Здесь происходит концентрирование гафния в насадке при ее взаимодействии с парами тетрафторида гафния, подаваемо-

го из фторатора 3. Затем насадку в виде диоксида гафния направляют в аппарат для фторирования, где она взаимодействует с газообразным фтором до образования тетрафторида гафния:



Часть образовавшегося ТФГ в парообразном состоянии возвращается во второй контактный аппарат, а другая часть является готовым продуктом для получения металлического гафния. Для первоначального запуска каскада в аппарат для фторирования 3 загружают дополнительно произведенный тетрафторид гафния.

Расчет каскада проводили по методике, приведенной в работе [16], со следующими исходными данными:

- 1) движение фаз осуществляют противотоком;
- 2) концентрация гафния составляет, %:
 - в исходном ТФЦ — 2,0;
 - в очищенном ТФЦ — 0,01;
 - в исходном диоксиде циркония — 0,02;
 - в конечном диоксиде гафния — 99,0.

Содержание гафния в потоках каскада определяли из уравнения (3) для расчета коэффициента разделения, массовые потоки всех материалов — из уравнения материального баланса для массообменных аппаратов, при этом расход продуктов выражали через массы металлических циркония и гафния.

Уравнение, отражающее баланс общей массы циркония и гафния на i -й ступени, имеет вид

$$G_i' + D_i' = G_i'' + D_i'', \quad (5)$$

где G_i' , G_i'' и D_i' , D_i'' — потоки циркония и гафния, содержащиеся в тетрафториде и диоксиде, поступающие и покидающие каскад соответственно.

Уравнение материального баланса по гафнию имеет вид

$$y_i'G_i' + x_i'D_i' = y_i''G_i'' + x_i''D_i'', \quad (6)$$

где y_i' , x_i' , y_i'' , x_i'' — концентрации гафния в соответствующих потоках, выраженные в массовых долях.

Так как диоксид циркония и тетрафторид гафния вступают в реакцию (1) в эквимольных соотношениях, то можно записать это выражение так:

$$D_i'(1 - x_i') - D_i''(1 - x_i'') = (G_i'y_i' - G_i''y_i'')A_1/A_2, \quad (7)$$

где A_1 , A_2 — атомные массы циркония и гафния соответственно.

Решая систему уравнений (5)–(7), находим:

1) для первой ступени очистки циркония от гафния, в которой $x_1' = y_1''$:

$$G_1' = \frac{1 - x_1'[1 - (A_1/A_2)]}{1 - y_1'[1 - (A_1/A_2)]} G_1'', \quad (8)$$

$$D_1'' = \frac{y_1' - x_1'}{x_1'' - x_1'} G_1'; \quad (9)$$

2) для второй ступени концентрирования гафния, в которой $x_2' = y_2''$:

$$G_2' = \frac{1 - y_2''[1 - (A_1/A_2)]}{1 - y_H[1 - (A_1/A_2)]} G_2'', \quad (10)$$

$$G_2'' = \frac{x_2' - y_H}{y_2'' - y_H} D_2', \quad (11)$$

где y_H — концентрация гафния в тетрафториде гафния, очищенном от циркония.

Остальные расходы можно определить по уравнению (5) с использованием уравнений деления потока:

1) для гафниевого концентрата:

$$D_2'' = H + G_2'; \quad (12)$$

2) для тетрафторида циркония:

$$G_1' = G_0 + G_1'', \quad (13)$$

$$G_2' = G_0 + G_2'',$$

где G_0 — поток исходного тетрафторида циркония; H — поток готового гафниевого концентрата.

Значения расходов, определенные по уравнениям (5), (8)–(13) и выраженные в отношениях к потоку циркония в очищенном тетрафториде циркония (G_i''), приведены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты расчета разделительного каскада

Ступень	G_0	y_0	G_1'	y_1'	G_1''	y_1''	D_1'	x_1'	D_1''	x_1''	H	y_H
Очистка тетрафторида циркония от гафния	0,7816	2,00	1,0098	2,00	1,00	0,02	0,2341	0,02	0,2438	8,22	—	—
Концентрирование гафния	—	—	0,4380	99,00	0,2282	2,00	0,2438	8,22	0,4536	99,00	0,0164	99,00

Выводы

Из результатов расчетов, приведенных в табл. 3, следует, что предлагаемый технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния за одну ступень позволяет получить:

— тетрафторид циркония с содержанием гафния 0,01 мас.% из исходного ТФЦ с концентрацией гафния 2,0 мас.%;

— гафниевой концентрат с содержанием более 99 % гафния.

Заключение

Экспериментально подтверждена и доказана высокая эффективность предложенного сублимационно-сорбционного метода разделения тетрафторида циркония и гафния с использованием диоксида циркония.

С использованием экспериментально определенных параметров процесса разделения рассчитан технологический каскад для получения ядерно-чистых тетрафторидов циркония и гафния за одну ступень. Разделительный каскад является безотходным производством и позволяет утилизировать отходы циркониевого производства.

Литература

1. Всегда вместе (цирконий и гафний). URL: <http://www.xenoid.ru/elements/vsegdavmeste.php> (дата обращения 15.07.2015).
2. Devillebichot P.G. Zirconium as a raw material for special glasses // *Glass Technol.* 1983. Vol. 24. No. 3. P. 139—141.
3. Коцарь М.Л., Моренко О.Г., Штуца М.Г., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Зиганшин А.Г., Индык С.И., Кучерявенко Е.Н., Лазаренко В.В., Липидус А.О., Погадаев В.А., Попов А.М. Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом иодидного рафинирования в промышленных условиях // *Неорган. материалы.* 2010. Т. 46. No. 3. С. 332—340.
4. Коцарь М.Л., Лавриков С.А., Никонов В.И., Александров А.В., Ахтонов С.Г. Высокочистые титан, цирконий и гафний в ядерной энергетике // *Атомная энергия.* 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 72—77.
5. Волк В.И., Веселов С.Н., Солонин М.И., Жирнов Ю.П., Бутя Е.Л., Волков И.В., Копарулин И.Г., Котрехов В.А., Лосицкий А.Ф., Черемных Г.С., Штуца М.Г. Способ экстракционного разделения и концентрирования

циркония и гафния. URL: <http://ru-patent.info/21/90-94/2190677.html> (дата обращения 15.07.2015).

6. Дробот Д.В., Лысакова Е.И., Резник А.М. Избранные главы ХИТРРЭ. Химия и технология циркония и гафния: Учеб. пос. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013.
7. Шаталов В.В., Коцарь М.Л., Батеев В.Б., Федоров В.Д., Линдт К.А., Мухачев А.П., Шенелев Ю.П. Получение тетрафторидов циркония и гафния высокой чистоты методом вакуумной сублимации // *Вопросы атомной науки и техники.* 2000. No. 5. С. 25—29.
8. Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л. Фторирование диоксида циркония и циркона элементарным фтором в опытно-промышленных аппаратах // *Хим. технология.* 2013. No. 8. С. 474—479.
9. Софронов В.Л., Малютин В.М., Буйновский А.С., Соловьев А.И. Фторидный способ получения циркония и его сплавов из рудного сырья // *Соврем. неорган. фториды: Сб. тр. II Междунар. сибирского семинара ISIF-2006 по химии и технологии современных неорганических фторидов* (г. Томск, 11—15 июня 2006 г.). Томск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2006. С. 295—299.
10. Roberts S. Shoemaker. Metallurgical opportunities. Today and tomorrow // *Mining Eng.* 1979. Vol. 26. No. 6. P. 52—54.
11. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971.
12. Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л. Способ очистки циркония от гафния: Пат. 2457265 (РФ). 2012.
13. Федин А.С., Ожерельев О.А. Методология исследований сублимационной очистки фторидов // *Изв. вузов. Физика.* 2013. Т. 56. No. 4/2. С. 312—320.
14. Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л., Сидоров Е.В. Технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния: Пат. 2434957 (РФ). 2011.
15. Sense K.A. The vapor pressure of zirconium fluoride // *J. Phys. Chem.* 1954. Vol. 58. No. 11. P. 995—996.
16. Бенедикт М., Пифгорт Т. Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960.

References

1. Vsegda vmeste (tsirkonii i gafnii) [Always together (zirconium and hafnium)]. URL: <http://www.xenoid.ru/elements/vsegdavmeste.php> (accessed: 15.07.2015).
2. Devillebichot P.G. Zirconium as a raw material for special glasses. *Glass Technol.* 1983. Vol. 24. No. 3. P. 139—141.

3. Kotsar' M.L., Morenko O.G., Chtutsa M.G., Akhtonov S.G., Aleksandrov A.V., Ziganshin A.G., Indyk S.I., Kucheryavenko E.N., Lazarenko V.V., Lapidus A.O., Pogadaev V.A., Popov A.M. Poluchenie vysokochistyykh titana, tsirkoniya i gafniya metodom iodidnogo rafinirovaniya v promyshlennyykh usloviyakh [Production of high-clean titanium, zirconium and hafnium by means of iodide refining technique in industrial environment]. *Neorganicheskaya khimiya*. 2010. Vol. 46. No. 3. P. 332—340.
4. Kotsar' M.L., Lavrikov S.A., Nikonov V.I., Aleksandrov A.V., Akhtonov S.G. Vysokochistye titan, tsirkonii i gafnii v yadernoi energetike [High-clean titanium, zirconium and hafnium in nuclear power engineering]. *Atomnaya energetika*. 2011. Vol. 11. Pt. 2. P. 72—77.
5. Volk V.I., Veselov S.N., Solonin M.I., Zhirnov Yu.P., Butya E.L., Volkov I.V., Koparulin I.G., Kotrekhev V.A., Lositskii A.F., Cheremnykh G.S., Chtutsa M.G. Sposob ekstraktsionnogo razdeleniya i kontsentrirvaniya tsirkoniya i gafniya [Technology of extraction separation and concentration of zirconium and hafnium]. URL: <http://http://ru-patent.info/21/90-94/2190677.html> (accessed: 15.07.2015).
6. Drobot D.V., Lysakova E.I., Reznik A.M. Izbrannyye glavy. Khimiya i tekhnologiya tsirkoniya i gafniya [Chemistry and technology of zirconium and hafnium]. Moscow: MITHT, 2013.
7. Shatalov V.V., Kotsar' M.L., Bateev V.B., Fedorov V.D., Lindt K.A., Mukhachev A.P., Shepelev Yu.P. Poluchenie tetrafluoridov tsirkoniya i gafniya vysokoi chistoty metodom vakuumnoi sublimatsii [Production of high-clean zirconium and hafnium tetrafluorides by means of vacuum sublimation technique]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*. 2000. No. 5. P. 25—29.
8. Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L. Ftorirovanie dioksida tsirkoniya i tsirkona elementnym ftorom v opyt-no-promyshlennyykh apparatakh [Fluorination of zirconium oxide and zircon by means of elemental fluorine in experimental-industrial apparatuses]. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2013. No. 8. P. 474—479.
9. Sofronov V.L., Malyutina V.M., Buynovskiy A.S., Solovyev A.I. Ftoridnyi sposob polucheniya tsirkoniya i ego splavov iz rudnogo syr'ya [Fluoride technique of production of zirconium and its alloys out of crude ore]. In: *Sovremennyye neorganicheskie ftoridy* [Modern inorganic fluorides]. The Second Intern. Siberian workshop on advanced inorganic fluorides INTERSIBFLUORINT-2006. Tomsk: Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (NIIC), 2006. P. 295—299.
10. Roberts S. Shoemaker. Metallurgical opportunities. Today and tomorrow. *Mining Eng.* 1979. Vol. 26. No. 6. P. 52—54.
11. Godneva M.M., Motov D.L. Khimiya ftoristykh soedinenii tsirkoniya i gafniya [Chemistry of zirconium and hafnium fluorides]. Moscow: Nauka, 1971.
12. Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L. Sposob ochistki tsirkoniya ot gafniya [Technique of decontamination of zirconium from hafnium]. Pat. 2457265 (RF). 2012.
13. Fedin A.S., Ozherel'ev O.A. Metodologiya issledovaniy sublimatsionnoi ochistki ftoridov [Research methodology of sublimation purification of fluorides]. *Izv. vuzov. Fizika*. 2013. Vol. 56. No. 4/2. P. 312—320.
14. Rusakov I.Yu., Buynovskiy A.S., Sofronov V.L., Sidorov E.V. Tekhnologicheskii kaskad dlya razdeleniya i polucheniya tetrafluoridov tsirkoniya i gafniya [Technological cascade for separation and enrichment of zirconium and hafnium tetrafluorides]. Pat. 2434957 (RF). 2011.
15. Sense K.A. The vapor pressure of zirconium fluoride. *J. Phys. Chem.* 1954. Vol. 58. No. 11. P. 995—996.
16. Benedikt M., Pifgord T. Khimicheskaya tekhnologiya yadernyykh materialov [Applied chemistry of nuclear materials]. Moscow: Atomizdat, 1960.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ АКУСТИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Si

© 2016 г. **И.Ю. Тимошкин, К.В. Никитин, В.И. Никитин, В.Б. Деев**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 21.09.15 г., подписана в печать 06.10.15 г.

Выполнены исследования по влиянию обработки расплавов электромагнитными акустическими полями на структуру и свойства двойных сплавов Al–12%Si и Al–20%Si. В процессе экспериментов варьировали частоту электромагнитного поля, наводимого в петле-антенне: 500, 1000 и 2000 кГц. Обработку расплавов проводили после их дегазации и рафинирования. Установлено, что данный способ обработки расплавов обуславливает сокращение общего времени приготовления сплавов в среднем на 12 %. Кратковременная обработка расплавов электромагнитными акустическими полями способствует измельчению основных фазовых составляющих сплавов и повышению их механических свойств. При обработке эвтектического сплава Al–12%Si с частотой 500 кГц наблюдалось измельчение дендритов α -Al (с 30 до 22 мкм) и кристаллов эвтектического Si (с 13 до 10 мкм). При обработке заэвтектического сплава Al–20%Si с частотой 1000 кГц кристаллы эвтектического Si уменьшались с 8 до 5 мкм, первичного Si – с 90 до 62 мкм. При указанных режимах обработки эвтектического сплава Al–12%Si предел прочности при растяжении увеличился на 13 %, относительное удлинение – на 17 %; у заэвтектического сплава Al–20%Si те же показатели повысились на 9 и 65 % соответственно. На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что выбор параметров обработки расплавов системы Al–Si электромагнитными акустическими полями должен обуславливаться содержанием кремния в сплаве. С увеличением концентрации кремния необходимо обрабатывать расплав волнами с большей частотой колебания. Указанный способ обработки позволяет получать модифицированную мелкокристаллическую структуру сплавов и, как следствие, вызывает повышение их механических свойств. Он может быть успешно использован при получении мелкокристаллических лигатур и в производстве сплавов системы Al–Si. Для определения оптимальных параметров обработки в зависимости от структуры исходной шихты и природы сплавов требуются дополнительные исследования.

Ключевые слова: электромагнитные акустические поля, сплавы системы Al–Si, твердодисперсионный сплав, диспергирование кремния, микроструктура, механические свойства.

Тимошкин И.Ю. — канд. техн. наук, доцент кафедры литейных и высокоэффективных технологий СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). Тел.: +7 (846) 333-61-01. Факс: +7 (846) 242-22-68. E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Никитин К.В. — докт. техн. наук, доцент, гл. науч. сотр. этой же кафедры. Тел.: +7 (846) 333-61-01. Факс: +7 (846) 242-22-68. E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Никитин В.И. — докт. техн. наук, проф., зав. этой кафедрой. Тел./факс: +7 (846) 242-22-68. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Деев В.Б. — докт. техн. наук, профессор кафедры литейных технологий и художественной обработки металлов НИТУ «МИСиС», гл. науч. сотр. Инжинирингового центра «Литейные технологии и материалы» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Для цитирования: Тимошкин И.Ю., Никитин К.В., Никитин В.И., Деев В.Б. Влияние обработки расплавов электромагнитными акустическими полями на структуру и свойства сплавов системы Al–Si // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-28-33.

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

Influence of melt processing with electromagnetic acoustic fields on the structure and properties of Al–Si system alloys

The research on the influence of melt processing with electromagnetic acoustic fields on the structure and properties of binary alloys Al–12%Si and Al–20%Si was conducted. The frequency of electromagnetic field induced in the loop antenna was changed between 500, 1000 and 2000 kHz during the experiments. Melts were processed after their degassing and refining. It was determined that this method of melt processing reduces the average total time of alloy production by 12 %. Short-term treatment of melts with electromagnetic acoustic fields helps to grind main phase alloy components and to improve their mechanical properties. Grinding of α -Al dendrites (from 30 to 22 μ m) and eutectic Si crystals (from 13 to 10 μ m) was observed while processing Al–12%Si eutectic alloy with a frequency of 500 kHz. At the same time, Al–20%Si hypereutectic alloy treatment with a frequency of 1000 kHz led to reduction of

eutectic Si crystals from 8 to 5 μm , and of primary Si crystals – from 90 to 62 μm . Under specified processing conditions the tensile strength of Al–12%Si eutectic alloy increased by 13 %, and elongation – by 17 %, the same mechanical properties of Al–20%Si hypereutectic alloy increased by 9 and 65 % respectively. Based on the studies performed it was concluded that the choice of parameters for Al–Si melt processing with electromagnetic acoustic fields depended on the silicon content in the alloy. The increase in silica concentration needs treatment with the waves of higher vibration frequency. This processing technique allows modifying the fine crystalline structure of alloys and as a result causes an improvement of their mechanical properties. It can be successfully used for the production of fine-grained ligatures and Al–Si system alloys. However, further research is required to determine optimal processing parameters depending on the structure of the original charge and the nature of the alloys.

Keywords: electromagnetic acoustic fields, Al–Si system alloys, solid-liquid alloy, silica dispersion, microstructure, mechanical properties.

Timoshkin I.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of foundry and high-efficiency technologies (FHET), Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244). E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Nikitin K.V. – Dr. Sci. (Tech.), associate prof, chief researcher, Department of FHET, SSTU. E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Nikitin V.I. – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of FHET, SSTU. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Deev V.B. – Dr. Sci. (Tech.), professor of the Department of foundry technologies and material art working MISIS, chief researcher of the Engineering Centre «Foundry technologies and materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Citation: Timoshkin I.Yu., Nikitin K.V., Nikitin V.I., Deev V.B. Vliyanie obrabotki rasplavov elektromagnitnymi akusticheskimi polyami na strukturu i svoystva splavov sistemy Al–Si. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 28–33.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-28-33.

Введение

Двойные сплавы Al–Si находят применение в качестве лигатур для приготовления многокомпонентных литейных силуминов, некоторых деформируемых алюминиевых сплавов (АК4, АК-1, АК8 и др.) и припоев (СИЛ0, АЛ2, В65, А34 и пр.).

Литейные силумины используются при получении отливок разными способами литья для различных назначений (в машино-, автомобиле- и судостроении, аэрокосмических изделиях и т.д.). Доля потребления алюминиевых сплавов, например, только в машиностроении в настоящее время составляет 30–40 % от общего потребления алюминиевых изделий всеми отраслями промышленности [1].

Для улучшения структуры Al–Si-сплавов и повышения физико-механических и эксплуатационных свойств литых изделий в литейном производстве применяют различные технологические операции (дегазация, рафинирование, фильтрация, модифицирование, физические способы обработки). К более современным методам получения более качественных литых изделий можно отнести физические виды обработки расплавов, которые основаны на использовании таких интенсивных параметров, как температура, давление, колебание и т.д. В настоящее время активно проводятся исследования эффективности таких физических способов обработки расплавов, как перегрев на 700 К и более выше линии ликвидуса [2–7], ультразвуковая [8–11] и магнитно-импульсная обработки (МИО) [12], обработка наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) [13, 14].

Физические методы обработки имеют ряд преимуществ, среди которых, в первую очередь, можно выделить экологичность и управляемость процессом. К отрицательным факторам, сдерживающим их внедрение в производство, можно отнести, прежде всего, недостаточную изученность и, зачастую, энергоемкость процессов, необходимость нового дополнительного оборудования.

Одним из перспективных физических способов обработки расплавов является воздействие на них электромагнитными акустическими полями (ЭМАП) [15]. Основной целью исследований, представленных в данной работе, являлось изучение влияния ЭМАП на структуру и свойства двойных сплавов Al–12%Si и Al–20%Si.

Материалы и методика исследований

Было исследовано влияние обработки расплавов электромагнитными акустическими полями на структуру и свойства сплавов Al–12%Si и Al–20%Si. Обработку осуществляли с помощью генератора «Сонар», который генерирует электромагнитные волны радиочастотного диапазона.

Генератор акустических колебаний размещали вблизи объекта воздействия (тигель с расплавом). Его подключали к электрической сети напряжением ~220 В, выходная мощность составляла 10 Вт. Излучатель электромагнитных волн погружали в расплав (рис. 1).

Излучатель, изготовленный из высокоуглеро-

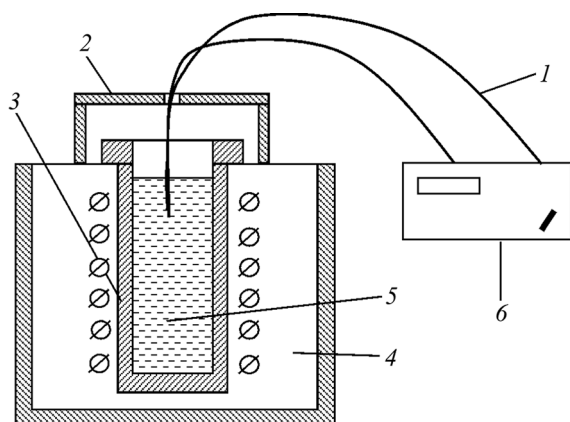


Рис. 1. Схема воздействия ЭМАП на расплав Al–Si
1 – излучатель; 2 – теплоизоляционная крышка; 3 – тигель;
4 – печь; 5 – расплав; 6 – генератор «Сонар»

дистой стали, представлял собой петлю-антенну с диаметром проволоки 2 мм.

Сплавы готовили в стальном окрашенном тигле печи сопротивления из электротехнических отходов алюминия и кристаллического кремния Kp1 фракции 5 мм по низкотемпературной технологии [16]. Масса плавки составляла 0,5 кг. Кремний вводили несколькими порциями в расплав, находящийся в твердожидком состоянии. При приготовлении сплава с 12 % Si ввод кремния осуществлялся двумя порциями, а с 20 % Si — тремя. Обработку расплава ЭМАП осуществляли в течение 1 мин сразу после замешивания в расплав каждой порции кремния. В процессе экспериментов варьировали частоту электромагнитного поля, наводимого в петле-антенне: 500, 1000 и 2000 кГц. После приготовления расплавы перегревали до температуры литья, рафинировали флюсом ФНК-А (ТУ 2149-008-43884713, Россия) в количестве 0,22 %, дегазировали препаратом «Дегазер» (ТУ 2458-002-79162668, Россия) в количестве 0,06 % от массы расплава, перемешивали и осуществляли заливку расплава в кокиль, получая прутки диаметром 20 мм и длиной 170 мм. Способы обработки расплавов приведены в табл. 1.

Механические испытания (определение предела прочности при растяжении (σ_b) и относительного удлинения (δ)) выполняли на «гагаринских» образцах (ГОСТ 1497-84: тип 3 номер 8) в литом состоянии. Для изучения микроструктуры из прутка на половине длины вырезали образцы высотой 20 мм, шлиф готовился в поперечном сечении. Исследования структуры проводили на растровом электронном микроскопе JOEL серии JSM-6390A. Количественный анализ осуществ-

Таблица 1
Обработка сплавов Al–12%Si и Al–20%Si

Вариант обработки	Способ обработки	$\nu_{\text{ЭМАП}}$, кГц
1	Дегазация + рафинирование	0
2	Дегазация + рафинирование + ЭМАП	500
3	Дегазация + рафинирование + ЭМАП	1000
4	Дегазация + рафинирование + ЭМАП	2000

ляли с помощью программно-аппаратного комплекса SIAMS-700.

Результаты и их обсуждение

В процессе экспериментов было установлено влияние ЭМАП на кинетику усвоения кремния для сплавов обоих составов. В отсутствие ЭМАП время растворения порции кремния составляло в среднем 10–15 мин. При введении излучателя было отмечено понижение вязкости расплава. Причем расплав оставался в твердожидком состоянии даже при уменьшении температуры на 5–10 °С по отношению к расплаву, который не подвергали обработке. Время растворения одной порции кремния при этом составляло 8–12 мин. Общее время приготовления расплава при использовании ЭМАП сократилось в среднем на 12 %.

Влияние варианта обработки на механические свойства сплавов Al–12%Si и Al–20%Si показано на рис. 2. Видно, что в эвтектическом сплаве Al–12%Si максимум механических свойств достигается при обработке расплава с частотой 500 кГц. Для заэвтектического сплава Al–20%Si увеличение δ и σ_b наблюдалось при использовании $\nu = 1000$ кГц. Обработка расплавов с 12 % Si способствует повышению предела прочности сплава на 13 %, а пластичности — на 17 %; в случае с 20 % Si отмечено возрастание σ_b на 9 %, а δ — на 65 %.

На образцах, имеющих в данном эксперименте максимальный прирост механических свойств, было проведено детальное изучение структуры. Микроструктуры сплавов Al–12%Si представлены на рис. 3. В структуре сплава (вариант 1 в табл. 1), который не подвергали обработке ЭМАП, видны единичные кристаллы первичного кремния размером 10–25 мкм, эвтектический кремний имеет крупногочечную морфологию. В целом такую

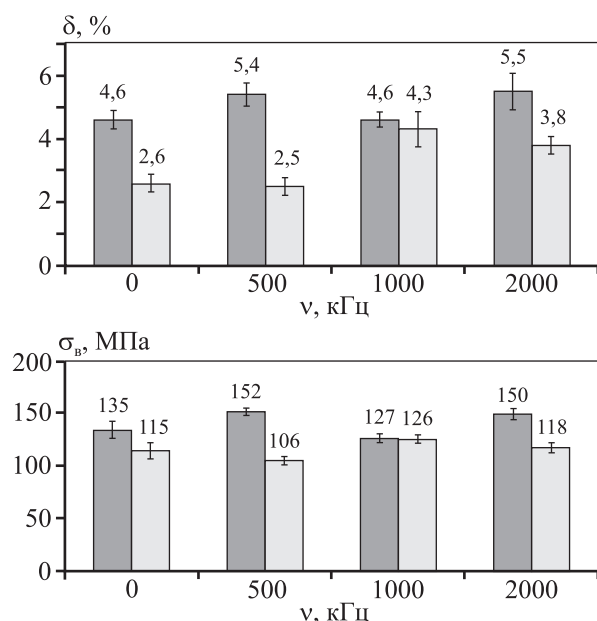


Рис. 2. Влияние частоты ЭМАП на механические свойства сплавов Al–12%Si и Al–20%Si
Слева (темный цвет) – Al–12%Si; справа (светлый) – Al–20%Si

Таблица 2

Размеры и количество

фазовых составляющих сплавов Al–12%Si

Вариант обработки (см. табл. 1)	Кол-во, шт./мкм ²		d_{cp} , мкм	
	α -Al	Si ₃	α -Al	Si ₃
1	818	107	30	13
2	1012	149	22	10

микроструктуру можно охарактеризовать как типичную для сплава эвтектического состава в немодифицированном состоянии. После воздействия ЭМАП на расплав с частотой 500 кГц (вариант 2 в табл. 1) произошли следующие изменения в микроструктуре: исчезли кристаллы Si_п, уменьшились длина и толщина ветвей Si₃, сформировались дендриты α -Al с компактной морфологией ветвей второго и третьего порядка. Микроструктура приобрела хорошо модифицированный вид. По сравнению с необработанным сплавом, воздействие ЭМАП способствовало увеличению количества частиц α -Al на 23 %, а Si₃ — на 39 %. Размер данных фазовых составляющих уменьшился на 22 и 36 % соответственно (табл. 2).

Микроструктуры сплавов Al–20%Si по вариантам обработки 1 и 3 (см. табл. 1) представлены на рис. 4.

В необработанном сплаве Al–20%Si сформировались крупные и разветвленные кристаллы Si_п.

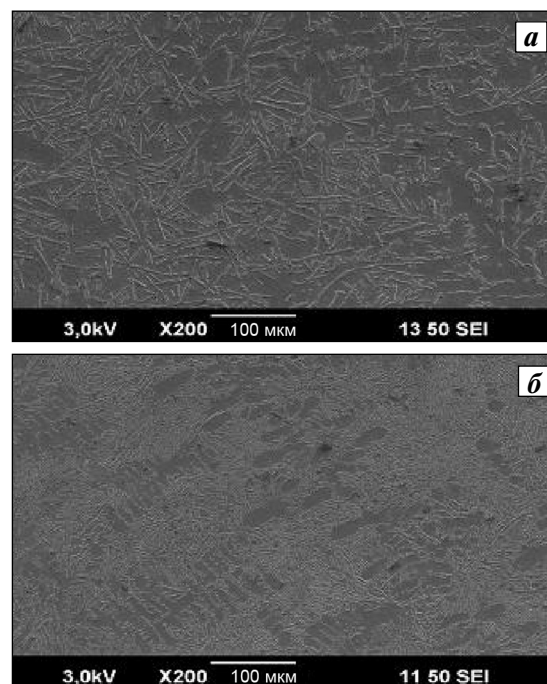


Рис. 3. Микроструктура сплавов Al–12%Si

a – без обработки расплава ЭМАП (см. 1 в табл. 1)

б – с обработкой ЭМАП при $\nu = 500$ кГц (см. 2 в табл. 1)

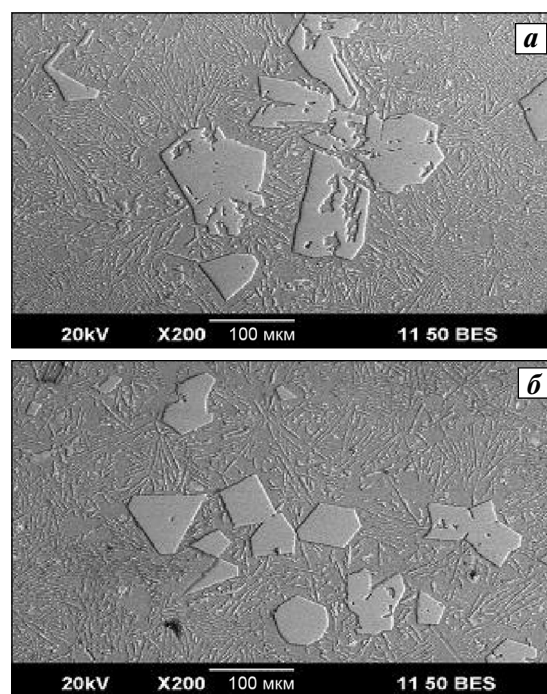


Рис. 4. Микроструктура сплава Al–20%Si

a – без обработки расплава ЭМАП (см. 1 в табл. 1)

б – с обработкой ЭМАП при $\nu = 1000$ кГц (см. 3 в табл. 1)

После воздействия ЭМАП кристаллы Si_п приобрели более компактную форму. Данная микроструктура характерна для модифицированного сплава. Обработка расплава ЭМАП способствовала уве-

Таблица 3

**Размеры и количество
фазовых составляющих сплавов Al–20%Si**

Вариант обработки	Кол-во, шт./мм ²		$d_{\text{ср}}$, мкм	
	Si ₃	Si _п	Si ₃	Si _п
1	198	8	8	90
3	378	13	5	62

личению количества частиц Si₃ на 90 %, а Si_п — на 62 %. Средний размер данных фазовых составляющих уменьшился на 8 и 46 % соответственно (см. табл. 3).

Следует отметить, что в сплаве Al–20%Si ярко выраженный модифицирующий эффект был достигнут при обработке расплава ЭМАП с частотой волны 1000 кГц (для Al–12%Si — 500 кГц). При этом в структуре сплава заэвтектического состава в большей степени измельчились кристаллы первичного кремния. В сплаве эвтектического состава степень измельчения α -Al и Si₃ была сопоставима.

Интенсификацию процессов растворения частиц кристаллического кремния в расплаве при воздействии ЭМАП и измельчение фазовых составляющих в литой структуре сплавов можно объяснить следующими процессами. Электромагнитные волны, генерируемые контуром антенны, которая погружена в расплав, преобразуются в упругой среде в акустические волны низкочастотного ультразвукового диапазона. Прохождение таких волн по объему расплава вызывает интенсивные металлопотоки и перераспределение твердых частиц кремния. При этом снижается поверхностное натяжение на границе «твердая частица — дисперсионная среда», улучшается смачивание и увеличивается площадь поверхности контакта. За счет данных эффектов алюминиевый расплав проникает по микротрещинам в глубь частиц и вызывает в них растягивающие напряжения, которые способствуют ускоренному твердофазному дроблению. Затем вновь образовавшиеся микрочастицы эволюционируют до элементов структуры расплава коллоидных и кластерных масштабов. Измененное строение расплава наследуется в процессе кристаллизации литой структурой сплавов.

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что выбор параметров обработки расплавов системы Al–Si электромагнитны-

ми акустическими полями должен обуславливаться содержанием Si в сплаве. С увеличением концентрации кремния необходимо использовать ЭМАП с большей частотой колебания волн. Воздействие ЭМАП на Al-расплавы способствует интенсификации процессов растворения в них тугоплавких легирующих компонентов, что позволяет снижать температуру расплава и сокращать время его приготовления. Физический способ обработки расплавов электромагнитными акустическими полями дает возможность получать модифицированную мелкокристаллическую структуру сплавов и, как следствие, повышать их механических свойств. Однако для определения оптимальных параметров обработки в зависимости от структуры исходной шихты и природы сплавов требуются дополнительные исследования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ
в рамках базовой части государственного задания
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный
технический университет» (код 818).*

Литература

1. Nappi C. The global aluminium industry 40 years from 1972 // World Aluminium. 2013. P. 1–27.
2. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid metal processing: application to aluminium alloy production. N.Y.: Gordon&Breach. L., 2004.
3. Деев В.Б. Получение герметичных алюминиевых сплавов из вторичных материалов. М.: Флинта: Наука, 2006.
4. Wang J., He S., Sun B., Zhou Y., Guo Q., Nishio M. A356 alloy refined by melt thermal treatment // Int. J. Cast Met. Res. 2001. No. 14. P. 165–168.
5. Gu Z.H., Wang H.Y., Zheng N., Zha M., Jiang L.L., Wang W., Jiang Q.C. Effect of melt superheating treatment on the cast microstructure of Mg–1.5Si–1Zn alloy // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. No. 3. P. 980–984.
6. Liu Z., Liu X.M., Xie M. Microstructure and properties of in situ Al–Si–Mg₂Si composite prepared by melt superheating // Appl. Mech. Mater. 2011. Vol. 52–54. P. 750–754.
7. Li Q.L., Xia T.D., Lan Y.F., Li P.F. Effects of melt superheat treatment on microstructure and wear behaviours of hypereutectic Al–20Si alloy // Mater. Sci. Technol. 2014. Vol. 30. No. 7. P. 835–841.
8. Эскин Г.И. Влияние кавитационной обработки расплава на структуру и свойства литых и деформиро-

- ванных легких сплавов // Вестн. РАЕН. 2010. No. 3. С. 82—89.
9. Han Y., Li K., Wang J., Sun B. Influence of high-intensity ultrasound on grain refining performance of Al—5Ti—1B master alloy on aluminium // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 405. P. 306—312.
 10. Jian X., Xu H., Meek T.T., Han Q. Effect of power ultrasound on solidification of aluminium A356 alloy // Mater. Lett. 2005. No. 59. P. 190—193.
 11. Bhojak K., Mavani A., Bhatt N. Ultrasonic treatment to molten FEM[©]™ aluminum alloy and effects of ultrasound treatment melt temperature on hardness // Int. J. Res. Adv. Eng. 2013. Vol. 1. No. 3. P. 1—12.
 12. Глушченков 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.
 13. Белкин В.С., Бухарин В.А., Дубровин В.К. Наносекундные электромагнитные импульсы и их применение / Под ред. В.В. Крымского. Челябинск: Татьяна Лурье, 2001.
 14. 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 литейных сплавов. Владивосток: Дальнаука, 2008.
 15. Зарембо В.И. Фоновое резонансно-акустическое управление гетерофазными процессами // Теорет. основы хим. технологии. 2006. Т. 49. No. 5. С. 520—532.
 16. Никитин В.И., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю. Способ приготовления мелкокристаллической алюминиево-кремниевой лигатуры: Пат. 2448180 (РФ). 2011.
 - cast microstructure of Mg—1.5Si—1Zn alloy. *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. No. 3. P. 980—984.
 6. Liu Z., Liu X.M., Xie M. Microstructure and properties of in situ Al-Si-Mg₂Si composite prepared by melt superheating. *Appl. Mech. Mater.* 2011. Vol. 52—54. P. 750—754.
 7. Li Q.L., Xia T.D., Lan Y.F., Li P.F. Effects of melt superheat treatment on microstructure and wear behaviours of hypereutectic Al-20Si alloy. *Mater. Sci. Technol.* 2014. Vol. 30. No. 7. P. 835—841.
 8. Eskin G.I. Vliyanie kavitatsionnoi obrabotki rasplava na strukturu i svoistva litykh i deformirovannykh lyegkikh 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.
 9. Han Y., Li K., Wang J., Sun B. Influence of high-intensity ultrasound on grain refining performance of Al—5Ti—1B master alloy on aluminium. *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. Vol. 405. P. 306—312.
 10. Jian X., Xu H., Meek T.T., Han Q. Effect of power ultrasound on solidification of aluminium A356 alloy. *Mater. Lett.* 2005. No. 59. P. 190—193.
 11. Bhojak K., Mavani A., Bhatt N. Ultrasonic treatment to molten FEM[©]™ aluminum alloy and effects of ultrasound treatment melt temperature on hardness. *Int. J. Res. Adv. Eng.* 2013. Vol. 1. No. 3. P. 1—12.
 12. Glushchenkov V.A., Chernikov D.G., Nikitin V.I., Nikitin K.V. O vozdeistvii impul'snykh magnitnykh polei na rasplavy [About the effects of pulsed magnetic fields on the melt]. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2012. No. 4. P. 47—50.
 13. Belkin V.S., Bukharin V.A., Dubrovin V.K. Nanosekundnye elektromagnitnye impul'sy i ikh primeneniye [Nanosecond electromagnetic pulses and their application]. *Chelyabinsk: Tatiana Lurie*, 2001.
 14. Ri E.H., Ri Hosen, Dorofeev S.V., Yakimov V.I. Vliyanie oblucheniya zhidkoi fazy nanosekundnymi elektromagnitnymi impul'sami na ee stroenie, protsessy kristallizatsii, strukturoobrazovaniya i svoistva 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.
 15. Zarembo V.I. Fonovoe rezonansno-akusticheskoe upravlenie geterofaznymi protsessami [Background resonance-acoustic control of heterophase processes]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2006. Vol. 49. No. 5. P. 520—532.
 16. Nikitin V.I., Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu. Sposob prigotovleniya melkokristallicheskoj alyuminievo-kremnievoi ligatury [Method of preparing finely-crystalline aluminum-silicon master-alloy]: Pat. 2448180 (RF). 2011.

References

1. Nappi C. The global aluminium industry 40 years from 1972. *World Aluminium*. 2013. 1—27.
2. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid metal processing: application to aluminium alloy production. N.Y.: Gordon&Breach. L., 2004.
3. Deev V.B. Poluchenie germetichnykh alyuminievykh splavov iz vtorichnykh materialov [Obtaining a sealed aluminum alloys from recycled materials]. Moscow: Flinta: Nayka, 2006.
4. Wang J., He S., Sun B., Zhou Y., Guo Q., Nishio M. A356 alloy refined by melt thermal treatment. *Int. J. Cast Met. Res.* 2001. No. 14. P. 165—168.
5. Gu Z.H., Wang H.Y., Zheng N., Zha M., Jiang L.L., Wang W., Jiang Q.C. Effect of melt superheating treatment on the

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЖИМЫ И КРИТИЧЕСКИЕ СКОРОСТИ ПРИ ВОЛОЧЕНИИ ПРОВОЛОКИ

© 2016 г. Г.Л. Колмогоров, Н.А. Кошелева

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 14.10.14 г., доработана 21.01.15 г., подписана в печать 28.09.15 г.

При производстве прутковых и проволоочных изделий формируются остаточные напряжения. Причиной этого является как пластическая деформация, так и возможная термопластическая деформация, возникающая за счет контактного разогрева поверхности металлоизделий от сил внешнего трения. Нежелательные остаточные напряжения в поверхностных слоях влияют на точность металлоизделий и повышают вероятность их разрушения, что наблюдается в практике волочильного производства. В работе предложена методика определения условий контактного разогрева из критериев предотвращения образования остаточных напряжений. На основании уравнений термоупругости установлены температурные режимы, приводящие к появлению термопластических деформаций. Рассчитаны критические значения разности температур поверхности и центра протягиваемой проволоки, при которых происходит переход поверхностных слоев проволоки в пластическое состояние с последующим формированием остаточных напряжений. Определены предельные скорости волочения для ряда цветных металлов (медь, цирконий, титан), превышение которых приведет к нежелательным остаточным напряжениям в протягиваемом изделии. Для повышения критических скоростей в качестве рекомендаций предлагается реализация условий гидродинамического (жидкостного) режима трения при производстве металлоизделий.

Ключевые слова: волочение, термоупругое состояние, пластическое деформирование, температурные режимы, критические скорости волочения.

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

Кошелева Н.А. — аспирант этой кафедры. E-mail: nataly.kosheleva@gmail.com.

Для цитирования: Колмогоров Г.Л., Кошелева Н.А. Температурные режимы и критические скорости при волочении проволоки // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 34–39.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-34-39.

Kolmogorov G.L., Kosheleva N.A.

Temperature modes and critical velocities during wire drawing

Rod and wire product manufacturing is usually accompanied by residual stresses. The reason for this is both plastic deformation and potential thermoplastic deformation that occurs due to the contact frictional heating of metal surfaces. Undesirable residual stresses in the surface layers affect the accuracy and increase the probability of hardware destruction that can be observed in drawing product manufacturing. The authors of the article propose a method of determining the contact heating conditions based on the criteria of residual stress prevention. Temperature conditions causing thermoplastic deformations are determined according to thermoelasticity equations. Critical values are calculated for the temperature difference between the center and the surface of the stretched wire, at which the latter transits to a plastic state followed by residual stress formation. The limiting drawing velocities for a number of non-ferrous metals (copper, zirconium, titanium) are defined. The excess of those top velocities will lead to undesirable residual stresses in the stretched product. It is proposed as a recommendation to increase the critical speed by creating hydrodynamic (fluid) friction conditions in metal products manufacturing.

Keywords: drawing, thermoelastic state, plastic deformation, temperature conditions, critical drawing velocities.

Kolmogorov G.L. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of dynamics and strength of machines, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: dpm@pstu.ru.

Kosheleva N.A. — postgraduate student, Department of dynamics and strength of machines, PNRPU. E-mail: nataly.kosheleva@gmail.com.

Citation: Kolmogorov G.L., Kosheleva N.A. Temperaturnye rezhimy i kriticheskie skorosti pri volochenii provoloki. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 34–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-34-39.

Введение

Неблагоприятный температурный режим проволоки в процессе пластического деформирования является одной из причин образования оста-

точных напряжений при волочении. Разогрев поверхности проволоки возникает за счет действия сил внешнего трения на контактной поверхности

«протягиваемое изделие — волоочильный инструмент», что может отрицательно сказаться на качестве производимой продукции. Контактный разогрев может быть значительным и привести к образованию температурных напряжений, способных вызвать температурные пластические деформации и формирование при последующем охлаждении нежелательных остаточных напряжений в протянутом изделии. При пластическом деформировании волочением [1] в протягиваемых изделиях возникают остаточные напряжения [2], наличие которых для проволоочных изделий нежелательно.

Целью работы является определение критических скоростей волочения для таких металлов, как медь, цирконий, титан, из условий предотвращения образования остаточных напряжений от термопластических деформаций.

Методика

На рис. 1 приведена традиционная схема волочения проволоки с диаметра d_0 на диаметр d_1 , где σ_0 — напряжение противонапряжения, σ_1 — напряжение волочения, v_0 и v_1 — скорость проволоки на входе и выходе соответственно.

При волочении за счет действия сил внешнего трения в зоне деформации происходит разогрев поверхностных слоев протягиваемого изделия [3]. При этом температура контактного слоя (T_k) определяется условиями волочения [4] и теплофизическими свойствами протягиваемого материала [5]:

$$T_k = T_0 + \frac{fK\sigma_t\eta}{c\gamma K_1(1-\eta)\sin\alpha_b}. \quad (1)$$

Здесь T_0 — температура центральных слоев проволоки; f — коэффициент трения в зоне деформации; $K\sigma_t$ — среднее контактное нормальное давление

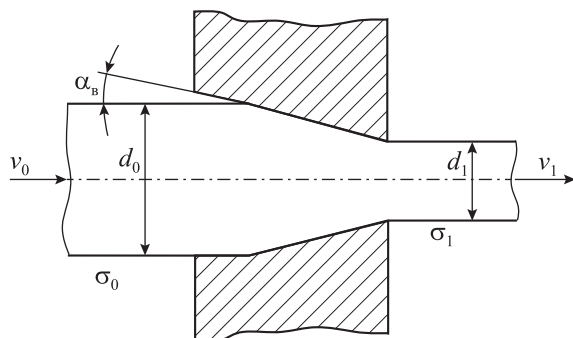


Рис. 1. Схема волочения проволоки

в зоне деформации; $\eta = (d_0^2 - d_1^2)/d_0^2$ — относительное обжатие; d_0 и d_1 — диаметры проволоки на входе в зону деформации и выходе из нее; c и γ — удельная массовая теплоемкость и плотность металла протягиваемой проволоки; α_b — угол наклона образующей рабочего конуса волокна к оси волочения; K_1 — коэффициент, характеризующий долю тепла, отводимого протягиваемой проволокой, зависящий от числа Пекле ($Pe = vd/a$) и от отношения длины зоны деформации к среднему диаметру: $l/d = (1 - \sqrt{1-\eta})/(1 + \sqrt{1-\eta})\tan\alpha_b$; v — средняя скорость движения проволоки в зоне деформации; $a = \lambda/(c\gamma)$ — коэффициент температуропроводности протягиваемого металла; λ — коэффициент теплопроводности.

Коэффициент K определяет среднее контактное давление в зоне деформации. Он зависит от условий волочения и схемы напряженного состояния. При наличии противонапряжения при волочении $K < 1,0$, в случае заднего подпора $K > 1,0$, при традиционном волочении $K = 1,0$ [6]. В выполненных расчетах $K = 1,0$.

Как следует из соотношения (1), в результате контактного разогрева между центральными и периферийными слоями протягиваемой проволоки образуется разность температур, величина которой определяется вторым слагаемым выражения (1). За счет разности температур в проволоке возникает термоупругое состояние [7], описываемое методами теории упругости.

Термоупругому состоянию проволоки в условиях плоской деформации ($\epsilon_z = 0$) будут соответствовать следующие выражения для компонентов тензора напряжений [8]:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r &= \frac{\alpha E}{1-\nu} \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R T r dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r T r dr \right), \\ \sigma_\theta &= \frac{\alpha E}{1-\nu} \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R T r dr + \frac{1}{r^2} \int_0^r T r dr - T \right), \\ \sigma_z &= \frac{\alpha E}{1-\nu} \left(\frac{2\nu}{R^2} \int_0^R T r dr - T \right), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где α — коэффициент линейного расширения материала проволоки; E и ν — модуль упругости и коэффициент Пуассона соответственно; R — радиус проволоки; $T(r)$ — температурная функция.

Полагаем, что за счет действия сил внешнего трения в зоне деформации распределение температуры по сечению проволоки описывается экспоненциальной зависимостью вида $T = T_0 \exp(\beta r/R)$.

Обозначив температуру поверхности проволоки через $T_1 = T_k$, из условия $T_{r=R} = T_1$ найдем показатель β и получим окончательно температурную функцию, соответствующую распределению температуры по сечению проволоки в процессе волочения, в следующем виде:

$$T = T_0(T_1/T_0)^{\bar{r}}, \quad (3)$$

где $\bar{r} = r/R$ — безразмерная радиальная координата.

Зависимость (3) положена в основу последующих расчетов термоупругих напряжений, возникающих в проволоке за счет контактного разогрева. Подставляя выражение (3) в соотношения (2), после интегрирования и преобразований получим

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r &= \frac{\alpha E T_0}{1-\nu} \left\{ \frac{1}{\ln\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right)} \left[1 + \frac{\Delta T}{T_0} - \frac{1}{\bar{r}} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^{\bar{r}} \right] + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{\ln^2\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right)} \left[\frac{1}{\bar{r}^2} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^{\bar{r}} - \frac{1}{\bar{r}^2} - \frac{\Delta T}{T_0} \right] \right\}, \\ \sigma_\theta &= \frac{\alpha E T_0}{1-\nu} \left\{ \frac{1}{\ln\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right)} \left[\frac{1}{\bar{r}} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^{\bar{r}} - \frac{1}{\bar{r}^2} - \frac{\Delta T}{T_0} \right] + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{\ln^2\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right)} \left[\frac{1}{\bar{r}^2} - \frac{1}{\bar{r}^2} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^{\bar{r}} - \frac{\Delta T}{T_0} \right] - \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^{\bar{r}} \right\}, \\ \sigma_z &= \frac{\alpha E}{1-\nu} \frac{2T_0\nu}{\ln\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right)} \left[1 + \frac{\Delta T}{T_0} - \frac{\Delta T}{T_0 \ln\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right)} - \right. \\ &- \left. \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)^{\bar{r}} \ln\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Здесь $\Delta T = T_1 - T_0$ — разность температур поверхности и центра протягиваемой проволоки и в выполненных расчетах соответствует второму слагаемому выражения (1).

Численный анализ соотношений (4) говорит о том, что наибольшие температурные напряжения возникают в поверхностных слоях проволоки ($\bar{r} =$

$= 1$). Для поверхности выражения (4) примут следующий вид [9]:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{r/\bar{r}=1} &= 0, \\ \sigma_{\theta/\bar{r}=1} &= \frac{\alpha E T_0}{1-\nu} \left[\frac{2(1+\Delta T/T_0)}{\ln(1+\Delta T/T_0)} - \right. \\ &- \left. \frac{2\Delta T}{T_0 \ln^2(1+\Delta T/T_0)} - \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right) \right], \\ \sigma_{z/\bar{r}=1} &= \nu \sigma_{\theta/\bar{r}=1}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Последнее из соотношений (5) следует из закона Гука для осесимметричного напряженного состояния при $\sigma_{r/\bar{r}=1} = 0$ и $\varepsilon_z = 0$.

Появлению остаточных напряжений в поверхностных слоях проволоки предшествует переход протягиваемого металла из упругого в пластическое состояние. Для оценки этого перехода используем критерий удельной энергии формоизменения (условие Хубера—Мизеса) [10]:

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2} = \sigma_T,$$

где σ_i — интенсивность напряжений; σ_T — предел текучести протягиваемого металла.

Условие пластичности для поверхностных слоев упрощается и принимает вид

$$\sigma_\theta \sqrt{1-\nu+\nu^2} = \sigma_T(T). \quad (6)$$

Для оценки нежелательных режимов волочения при производстве проволоки волочением была использована вышеприведенная методика. Определение критических скоростей волочения для таких металлов, как медь, цирконий, титан, было сделано из условий предотвращения образования остаточных напряжений от термопластических деформаций [11]. При этом контактный разогрев соответствует паре трения «медь — волочильный инструмент», «цирконий — волочильный инструмент», «титан — волочильный инструмент», поэтому в проведенных расчетах учитывались теплофизические характеристики меди, циркония и титана [12]. Следует отметить, что в ряде случаев наличие остаточных напряжений в поверхностных слоях крайне нежелательно ввиду труднопрогнозируемых последствий [13, 14].

Обсуждение полученных результатов

В соответствии с приведенными формулами выполнены расчеты величин $\Delta T/T_0$ и скоростей

волокения для различных металлов. На рис. 2 приведена расчетная зависимость отношения $\Delta T/T_0$ от предела текучести (σ_T) для различных значений T_0 , полученная из условия (6) с учетом выражения для σ_θ из соотношений (5). Расчет выполнен для медной проволоки при $\nu = 0,32$, $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$, $E = 1,1 \cdot 10^5$ МПа. Из рис. 2 видно, что отношение $\Delta T/T_0$ с увеличением σ_T возрастает, а с повышением T_0 уменьшается.

С помощью рис. 2 по известному значению $K\sigma_T \approx \sigma_T$ для определенной величины T_0 находится отношение $\Delta T/T_0$ и рассчитывается критическое значение ΔT , при котором происходит переход поверхностных слоев проволоки в пластическое состояние с последующим формированием остаточных напряжений.

По известному значению ΔT из второго слагаемого соотношения (1) определяется критическое значение K_1 , соответствующее переходу в пластическое состояние из-за температурных напряжений, по которому, в свою очередь, находится критическое значение числа Пекле и рассчитывается критическая скорость волочения: $v_{кр} = Re_{кр} a/d$.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости критических скоростей волочения от значений σ_T для различных диаметров проволоки и значений T_0 . Расчеты выполнены для условий граничного трения $f = 0,06$ и относительного обжатия $\eta = 0,32$.

Из рис. 3 видно, что с увеличением параметра σ_T и диаметра проволоки критические скорости волочения снижаются.

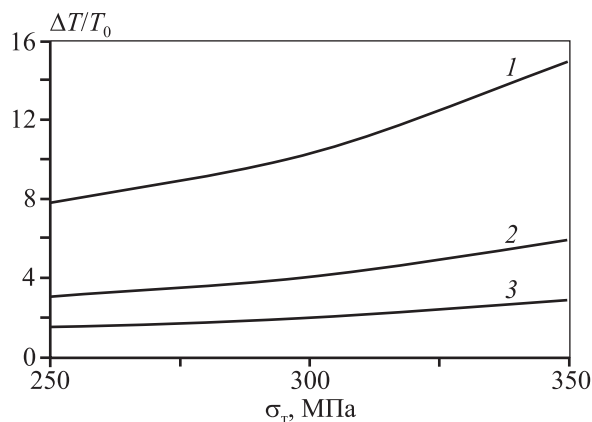


Рис. 2. Расчетная зависимость отношения $\Delta T/T_0$ от предела текучести медной проволоки для различных значений T_0
 T_0 , °C: 20 (1), 50 (2), 100 (3)

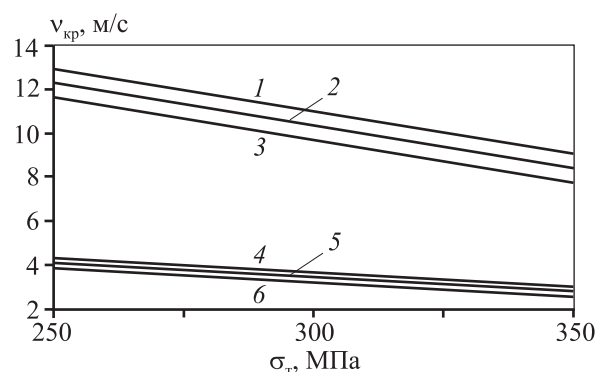


Рис. 3. Расчетные величины критических скоростей волочения медной проволоки в зависимости от предела текучести для различных значений T_0 и d
 $d = 1$ мм (1–3) и 2 мм (4–6)
 T_0 , °C: 100 (1, 4), 50 (2, 5), 20 (3, 6)

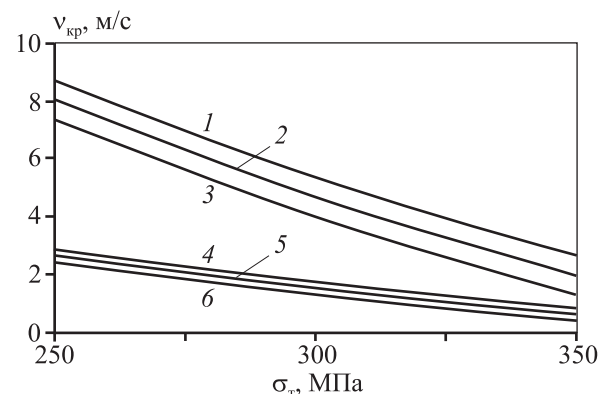


Рис. 4. Расчетные величины критических скоростей волочения циркониевой проволоки в зависимости от предела текучести для различных значений T_0 и d
 $d = 1$ мм (1–3) и 2 мм (4–6)
 T_0 , °C: 100 (1, 4), 50 (2, 5), 20 (3, 6)

Приведенные на рис. 3 зависимости позволяют оценить скорости волочения, превышение которых приведет к появлению нежелательных остаточных напряжений в результате перехода поверхности проволоки в пластическое состояние из-за температурных напряжений за счет разогрева сил контактного трения в зоне деформации.

Аналогичный расчет выполнен для циркониевой проволоки при $\nu = 0,35$, $\alpha = 6,9 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $E = 9,7 \cdot 10^5$ МПа. Результаты расчета критических скоростей волочения циркониевой проволоки при $f = 0,06$ и $\eta = 0,32$ представлены на рис. 4.

На рис. 5 приведена расчетная зависимость критических скоростей волочения титановой проволоки для различных ее диаметров и значений T_0 при $\nu = 0,32$, $\alpha = 8,2 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$, $E = 1,16 \cdot 10^5$ МПа. Расчеты выполнены для $f = 0,06$ и $\eta = 0,32$.

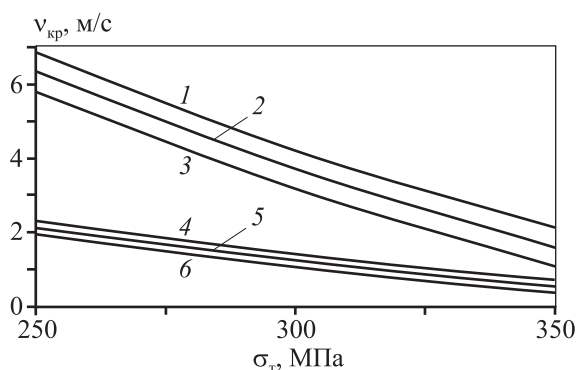


Рис. 5. Расчетные величины критических скоростей волочения титановой проволоки в зависимости от предела текучести для различных значений T_0 и d
 $d = 1$ мм (1–3) и 2 мм (4–6)
 T_0 , °C: 100 (1, 4), 50 (2, 5), 20 (3, 6)

Как следует из представленных результатов расчета, критические скорости волочения из условий возможного формирования остаточных напряжений сравнительно невелики. Существенное повышение критических скоростей может быть достигнуто за счет снижения коэффициента трения при реализации условий гидродинамического (жидкостного) трения (условий смазки) [5, 15] при производстве металлоизделий.

Выводы

На основании уравнений термоупругости определены температурные режимы, приводящие к появлению термопластических деформаций и возможному формированию в последующем остаточных напряжений.

Из условий контактного разогрева найдены критические скорости волочения медной, циркониевой и титановой проволок, превышение которых обуславливает возникновение нежелательных остаточных напряжений.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №13-08-01169.

Литература

1. Hernan A., Rojasa G., Calveta J.V., Bubnovichb V.I. A new analytical solution for prediction of forward tension in the drawing process // J. Mater. Process. Technol. 2008. Vol. 198. Iss. 1–3. P. 93–98.

2. Crina A., Monica I. Determination of residual stresses distribution within the formed part // Fascicle Manag. Technol. Eng. 2008. Vol. VII (XVII). P. 54–58.
3. Wistreich J.G. The fundamentals of wire drawing // Metall. Rev. 1958. Vol. 3. Iss. 10. P. 97–142.
4. Коврев Г.С., Забрянский Б.А., Попов А.П. Исследование остаточных упругих напряжений в проволоке из труднодеформируемых сплавов // Вестн. Моск. гос. открытого ун-та. Сер. Техника и технология. 2011. No. 4. С. 5–13.
5. Колмогоров Г.Л. Гидродинамическая смазка при обработке металлов давлением. М.: Металлургия, 1986.
6. Колмогоров В.Л., Орлов С.И., Селищев К.П. Волочение в режиме жидкостного трения. М.: Металлургия, 1967.
7. Ulutan D., Erdem Alaca B., Lazoglu I. Analytical modelling of residual stresses in machining // J. Mater. Process. Technol. 2007. Vol. 183. P. 77–87.
8. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1975.
9. Kachanov L.M. Fundamentals of the theory of plasticity. N.Y.: Courier Dover Publ., 2004.
10. Малинин Н.Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. М.: Машиностроение, 1975.
11. Avitzur B. Metal forming: processes and analysis. N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1968.
12. Третьяков А.В., Зюзин В.И. Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением. М.: Металлургия, 1973.
13. Колмогоров Г.Л., Трофимов В.Н., Штуца М.Г., Чернова Т.В. Механика пластического деформирования трансверсально-изотропных композиционных сверхпроводниковых материалов. Пермь: ПНИПУ, 2011.
14. Vega G., Haddi A., Imad A. Temperature effects on wire-drawing process: experimental investigation // Int. J. Mater. Form. 2009. Vol. 2. Suppl. 1. P. 229–232.
15. Marciniak Z., Duncan J.L., Hu S.J. Mechanics of sheet metal forming. 2-nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.

References

1. Hernan A., Rojasa G., Calveta J.V., Bubnovichb V.I. A new analytical solution for prediction of forward tension in the drawing process. J. Mater. Process. Technol. 2008. Vol. 198. Iss. 1–3. P. 93–98.
2. Crina A., Monica I. Determination of residual stresses distribution within the formed part. Fascicle Manag. Technol. Eng. 2008. Vol. VII (XVII). P. 54–58.

3. *Wistreich J.G.* The fundamentals of wire drawing. *Metall. Rev.* 1958. Vol. 3. Iss. 10. P. 97–142.
4. *Kovrev G.S., Zabryanskii B.A., Popov A.P.* Issledovanie ostatochnykh uprugikh napryazhenii v provoloke iz trudnodeformiruemykh splavov [Investigation of residual elastic stresses in the wire made of hard-alloy]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo otkrytogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologiya.* 2011. No. 4. P. 5–13.
5. *Kolmogorov G.L.* Gidrodinamicheskaya smazka pri obrabotke metallov davleniem [Hydrodynamic lubrication for metal forming]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
6. *Kolmogorov V.L., Orlov S.I., Selishchev K.P.* Volochenie v rezhime zhidkostnogo treniya [Drawing in the mode of liquid friction]. Moscow: Metallurgiya, 1967.
7. *Ulutan D., Erdem Alaca B., Lazoglu I.* Analytical modeling of residual stresses in machining. *J. Mater. Process. Technol.* 2007. Vol. 183. P. 77–87.
8. *Timoshenko S.P., Goodyear J.* Teoriya uprugosti [Theory of elasticity]. Moscow: Nauka, 1975.
9. *Kachanov L.M.* Fundamentals of the theory of plasticity. N.Y.: Courier Dover Publ., 2004.
10. *Malinin N.N.* Prikladnaya teoriya plastichnosti i polzuchesti [Applied theory of plasticity and creep]. Moscow: Mashinostroenie, 1975.
11. *Avitzur B.* Metal forming: processes and analysis. N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1968.
12. *Tret'yakov A.V., Zyuzin V.I.* Mekhanicheskie svoistva metallov i splavov pri obrabotke davleniem [The mechanical properties of metals and alloys under pressure treatment]. Moscow: Metallurgiya, 1973.
13. *Kolmogorov G.L., Trofimov V.N., Shtutsa M.G., Chernova T.V.* Mekhanika plasticheskogo deformirovaniya transversal'no-izotropnykh kompozitsionnykh sverkhprovodnikovykh materialov [Mechanics of transversely-isotropic plastic deformation of composite superconductor]. Perm: PNRPU, 2011.
14. *Vega G., Haddi A., Imad A.* Temperature effects on wire-drawing process: experimental investigation. *Int. J. Mater. Form.* 2009. Vol. 2 Suppl. 1. P. 229–232.
15. *Marciniak Z., Duncan J.L., Hu S.J.* Mechanics of sheet metal forming. 2-nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.

РАЗРАБОТКА УПРОЧНЯЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕЗАНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT20

© 2016 г. **В.В. Мыльников, А.И. Пронин, А.Д. Романов**

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

Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет (КНАГТУ)

Статья поступила в редакцию 18.07.14 г., доработана 19.12.14 г., подписана в печать 20.10.15 г.

Рассмотрены технологические принципы повышения работоспособности концевых фрез, выполненных из быстрорежущей стали Р6М5К5, путем упрочнения режущей части этих фрез ионным азотированием и комплексного упрочнения (ионное азотирование и нанесение композиционного износостойкого покрытия на основе нитридов металлов). Для оптимизации режимов азотирования проведены испытания на стойкость партии фрез. Выбран оптимальный режим упрочнения, обеспечивающий наибольшую стойкость концевых фрез при обработке титанового сплава VT20. На основе экспериментальных данных о влиянии состава покрытий на стойкость концевых фрез предложены составы износостойких покрытий. Установлено влияние режимов резания на стойкость упрочненного инструмента. Проведен теоретический анализ результатов испытаний работоспособности упрочненного режущего инструмента.

Ключевые слова: титановый сплав, упрочнение инструмента, износ, стойкость, ионное азотирование, оптимальная скорость резания, концевая фреза, износостойкое покрытие, дислокации, микротрещины.

Мыльников В.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения, технологии материалов и термической обработки металлов НГТУ (603950, г. Н. Новгород, ул. Минина, 24). E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

Пронин А.И. — канд. техн. наук, доцент кафедры технологии машиностроения КНАГТУ (681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27). E-mail: alex.pronin2011@mail.ru.

Романов А.Д. — зав. лабораторией НГТУ. E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

Для цитирования: Мыльников В.В., Пронин А.И., Романов А.Д. Разработка упрочняющих технологий для повышения эффективности резания титанового сплава VT20 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 40–47.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-40-47.

Mylnikov V.V., Pronin A.I., Romanov A.D.

Development of hardening technologies to improve performance of VT20 titanium alloy cutting

Technological principles to improve performance of end mills made of R6M5K5 high-speed steel are considered by hardening of their cutting edges with ion nitriding as well as by complex hardening (ion nitriding and application of composite wear-resistant coating based on metal nitrides). A batch of mills was tested for resistance to optimize the nitriding conditions. The optimum hardening mode that provides the highest resistance of end mills in the processing of VT20 titanium alloy was chosen. The compositions of wear-resistant coatings were proposed according to the experimental data of their effect on the end mill resistance. The impact of cutting conditions on the hardened tool resistance was determined. A theoretical analysis was performed as regards the results of hardened cutter performance tests.

Keywords: titanium alloy, tool hardening, wear, resistance, ion nitriding, optimum cutting speed, end mill, wear-resistant coating, dislocations, microcracks.

Mylnikov V.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials science, technology of materials and heat treatment of metals, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev (NSTU) (603950, N. Novgorod, Minin str., 24). E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

Pronin A.I. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of technology of mechanical engineering, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (KASTU) (681013, Komsomolsk-on-Amur, Lenin av., 27). E-mail: alex.pronin2011@mail.ru.

Romanov A.D. — head of the laboratory of NSTU. E-mail: mrmylnikov@mail.ru.

Citation: Mylnikov V.V., Pronin A.I., Romanov A.D. Razrabotka uprochnyayushchikh tekhnologii dlya povysheniya effektivnosti rezaniya titanovogo splava VT20. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 40–47.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-40-47.

Введение

Проблема обрабатываемости титановых сплавов (ТС) привлекает внимание достаточно большого количества исследователей как в нашей

стране, так и за рубежом. Достаточно сказать, что широкое их применение вместо алюминиевых и магниевых сплавов привело в авиационной про-

мышленности в настоящее время к увеличению трудоемкости механической обработки примерно в 10 раз, а потребность в режущем инструменте возросла в 10–15 раз. Вопрос обрабатываемости ТС встает еще более остро в связи с широким использованием для этих целей станков с числовым программным управлением.

Наибольшей сложностью отличаются черновая обработка заготовок, покрытых окалиной или литейной коркой, обработка отверстий малого диаметра, нарезание резьбы и финишная обработка. Трудности финишных операций заключаются в обеспечении производительной обработки наряду с достижением необходимого качества поверхностного слоя деталей, при котором не снижались бы прочность и эксплуатационные характеристики.

До настоящего времени причины низкой обрабатываемости сплавов на основе титана продолжают оставаться малоизученными. Исследованиями ряда авторов установлено, что в зоне резания этих сплавов высокие температуры значительно превышают температуры, возникающие при обработке сталей [1–7].

Характерной особенностью для ТС является исключительно малая величина коэффициента усадки стружки. Во многих работах отмечена и «отрицательная усадка» стружки, объясняемая либо газонасыщением, либо малой пластичностью титановых сплавов, приводящей к резко сегментной стружке. В зоне резания ТС из-за их низкой теплопроводности возникает высокая температура. Это обстоятельство усугубляется наличием малой усадки стружки, что обуславливает повышение скорости ее движения по передней поверхности инструмента, рост работы трения и увеличение количества теплоты, выделяющейся на поверхности контакта [8–10].

Среди основных причин низкой обрабатываемости ТС следует отметить повышенную тенденцию свариваемости стружки с режущим инструментом. Схватывание стружки с инструментом приводит к тому, что при повторном врезании режущего инструмента от него отделяются частицы инструментального материала [8, 11].

Отметим еще одну характерную особенность титановых сплавов — исключительно высокую активность при повышенных температурах к кислороду и азоту воздуха. Взаимодействие с ними титана в процессе резания влечет охрупчивание срезаемого и остывающего слоев материала, с

упрочнением слоев связан более интенсивный износ режущего инструмента.

Механизм влияния газов в титановых сплавах на их обрабатываемость и усиленный износ инструмента рассматривался в ряде работ [7, 12, 13]. Повышение содержания газов приводит к снижению пластичности сплава и за счет этого — к возрастанию силы резания и давления на переднюю поверхность режущего инструмента, возникновению вибрации.

Перспективными направлениями повышения износостойкости инструментальных материалов являются разработка и освоение новых технологических методов комплексного упрочнения их рабочих поверхностей с помощью нанесения композиционных износостойких покрытий на базе нитридных, карбидных, карбонитридных, оксидных, боридных соединений тугоплавких металлов IV–VI групп Периодической системы элементов. Эти металлы, образуя износостойкую композицию и обладая высокой твердостью, износостойкостью, энергоемкостью, химической стабильностью, малой теплопроводностью, способствуют повышению работоспособности режущего инструмента [8, 14, 15].

Поэтому цель настоящей работы — исследование влияния конструкции многослойного износостойкого покрытия, наносимого на концевые фрезы из быстрорежущей стали, на их работоспособность при обработке титанового сплава ВТ20.

Методика проведения исследования

Для проведения испытаний на стойкость была использована партия концевых фрез из быстрорежущей стали Р6М5К5 (ГОСТ 23248-78, тип 2, с крупным зубом, $D = 14$ мм, $l = 53$ мм — диаметр и длина рабочей части концевых фрез, $L = 132$ мм — длина фрезы), аналогичных применяемым для обработки деталей из высокопрочных сталей и титановых сплавов в авиационном производственном объединении (КнААПО, г. Комсомольск-на-Амуре) на станках с числовым программным управлением (ЧПУ). Испытания проводили при фрезеровании титанового сплава ВТ20 на станке 6М13ГН-1Н (вертикально-фрезерный с ЧПУ). Режимы резания: скорость (V) — 27,7 м/мин, подача (S) — 0,05 мм/зуб, глубина (t) — 3 мм, ширина фрезерования — 20 мм, смазочно-охлаждающее технологическое средство — РЗ-СОЖ8 (ТУ 38-101258-74). Критерием работоспособности

было время работы инструмента до износа по заданной поверхности 0,3 мм.

Было осуществлено комплексное упрочнение части фрез — ионное азотирование (ИА) и ИА с нанесением композиционного износостойкого покрытия на основе нитридов металлов IV—VI групп Периодической системы элементов.

Постоянными параметрами при проведении ИА были давление в рабочей камере установки (0,13 Па) и напряжение на подложке (инструменте) и аноде (120 В); упрочнение проводилось в режиме несамостоятельного разряда (переключающегося с помощью датчика с анода на подложку при достижении инструментом заданной температуры). Изменяемыми параметрами являлись ток, подаваемый на подложку ($I_{\text{п}}$, А); ток, подаваемый на анод ($I_{\text{а}}$, А); температура нагрева инструмента (θ , °С).

Чистая обезжиренная концевая фреза помещалась в камеру установки «Булат 6». Из камеры откачивался воздух ($P = (5,3 \div 1,3) \cdot 10^{-3}$ Па), напускался азот до $P = 0,13$ Па, производилась чистка поверхности инструмента тлеющим разрядом. По окончании чистки камеру откачивали до 0,013 Па и подавали напряжение на катод 120 В. При $I_{\text{п}} = 50 \div 80$ А на поверхность инструмента в течение 7—9 мин осаждался слой чистого металла катода, затем в камеру напускался азот до давления 0,13 Па и на поверхность инструмента наносился слой необходимой толщины нитрида металла катода (либо катодов, если требовалось композиционное покрытие из двух или трех нитридов).

Результаты исследований

Для выявления оптимального вида упрочнения, состава износостойкого покрытия и оптимизации режимов резания при обработке титанового

сплава ВТ20 проводились испытания на стойкость инструмента, подвергнутого различным видам упрочнения, для сравнения его работоспособности.

Параметры режимов ИА и показатели стойкости режущего инструмента приведены в таблице.

Было установлено, что при обработке титанового сплава ВТ20 самым оптимальным режимом ИА-упрочнения инструмента является режим 6, обеспечивающий увеличение относительной стойкости инструмента, по сравнению с базовым (в состоянии поставки), в 1,86 раза (см. таблицу).

С учетом полученных результатов произведено комплексное упрочнение концевых фрез:

- ИА (режим 6) + однослойное износостойкое покрытие;
- ИА (режим 6) + двухслойное износостойкое покрытие;
- ИА (режим 6) + четырехслойное износостойкое покрытие.

Гистограммы относительной стойкости инструмента, построенные по результатам испытаний, приведены на рис. 1.

Было установлено, что нанесение однослойного износостойкого покрытия на предварительно упрочненный путем ионного азотирования инструмент значительного повышения стойкости не дает, по сравнению с оптимальным режимом ИА-упрочнения (см. рис. 1, а). Максимальная стойкость достигалась в случае покрытия на основе нитрида циркония—гафния (81 мин), чуть меньше — нитрида циркония (76 мин). Коэффициент повышения стойкости (K) увеличивался с 1,86 до 2,25 и 2,1 соответственно.

Самыми оптимальными при использовании двух- и четырехслойных износостойких покрытий являются комбинации упрочнений с покрытиями

Режимы ионного азотирования и их влияние на стойкость концевых фрез

Режим упрочнения	$I_{\text{п}}$, А	$I_{\text{а}}$, А	θ , °С	Стойкость инструмента (T), мин	Коэффициент повышения стойкости (K)
Базовый				36	1,0
1	80	100	450	46	1,3
2	60	80	450	55	1,5
3	50	70	450	38	1,05
4	70	90	300	24	0,66
5	70	90	400	46	1,3
6	70	90	500	67	1,86
7	70	90	550	45	1,25

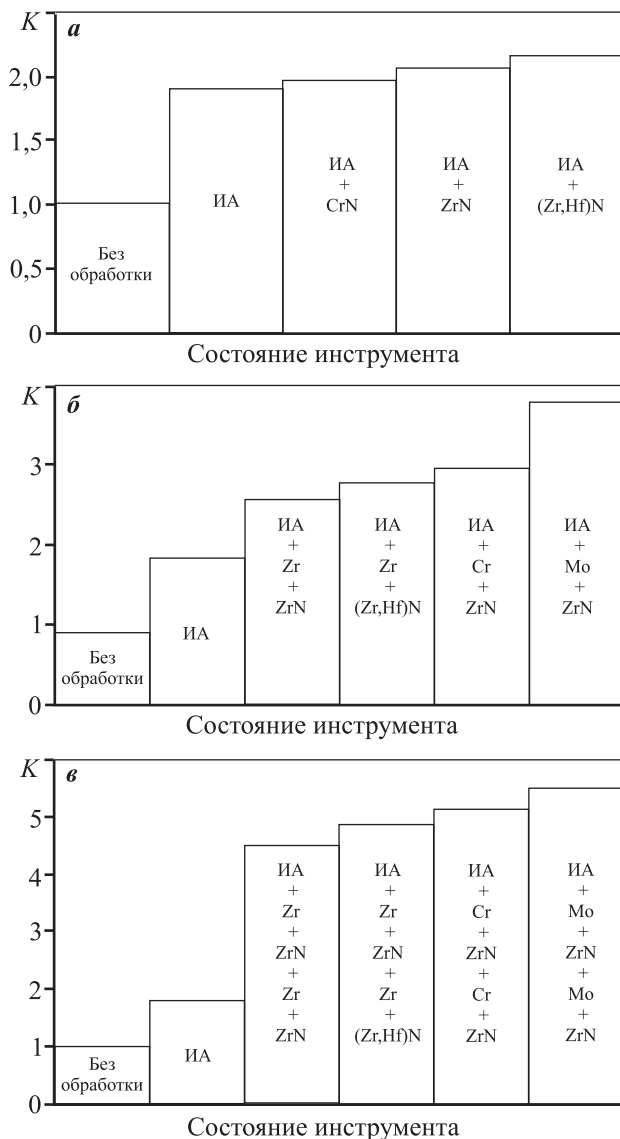


Рис. 1. Гистограммы относительной стойкости концевых фрез Р6М5К5

до и после различных этапов упрочнения

а – ионное азотирование + однослойное износостойкое покрытие;
б – ИА + 2-слойное покрытие; **в** – ИА + 4-слойное покрытие;
 $K = 1$ соответствует стойкости концевой фрезы Р6М5К5 в состоянии поставки (36 мин)

на основе мягких слоев молибдена (см. рис. 1, б, в). Стойкость инструмента увеличивается до 3,5 раз при 2-слойном (125 мин) и до 5,5 раз при 4-слойном (199 мин) комбинированном упрочнении.

Для оптимизации режимов резания было исследовано влияние параметров режимов резания на стойкость инструмента, а также целесообразность их повышения. На рис. 2 приведены результаты испытаний на стойкость комплексно-упрочненных концевых фрез для сравнения их работоспособности при обработке титанового сплава ВТ20.

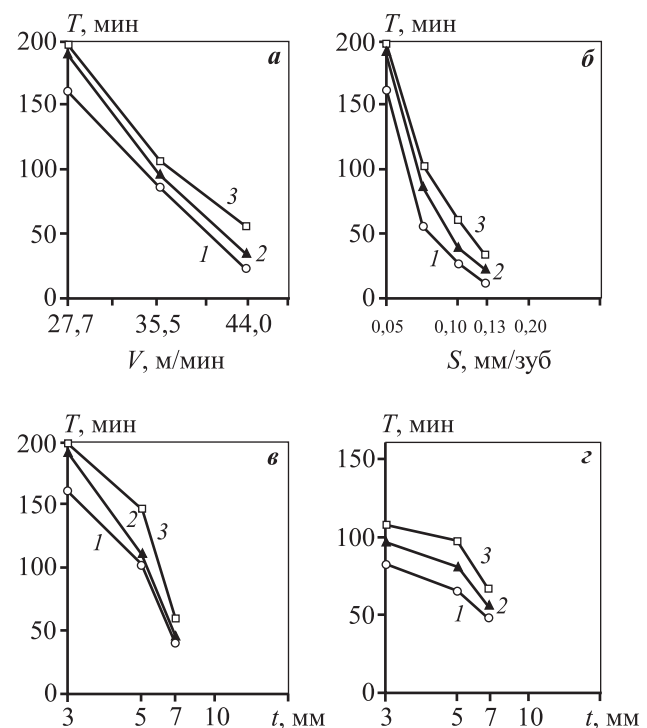


Рис. 2. Зависимость стойкости (T) упрочненных концевых фрез от V – скорости резания (**а**), S – подачи на зуб (**б**) и t – глубины резания (**в**, **г**)

1 – ИА + Zr + ZrN + Zr + ZrN; 2 – ИА + Cr + ZrN + Cr + ZrN;

3 – ИА + Mo + ZrN + Mo + ZrN

а – $t = 3$ мм, $S = 0,05$ мм/зуб

б – $t = 3$ мм, $V = 27,7$ м/мин

в – $S = 0,05$ мм/зуб, $V = 27,7$ м/мин

г – $S = 0,05$ мм/зуб, $V = 35,2$ м/мин

Обсуждение результатов

При оптимизации параметров ионного азотирования был определен режим, обеспечивающий максимальную стойкость инструмента при фрезеровании титановых сплавов (см. б в таблице). Этот режим относится к низкотемпературному азотированию и соответствует по температурному параметру данным, приводимым в литературе [16]. Лучшая работоспособность инструмента, подвергнутого ионному азотированию, по сравнению с процессами жидкостного и газового азотирования, объясняется, по-видимому, различием в характере диффузионных процессов. При ИА не наблюдается укрупнение приграничных карбидов и значительно подавляется образование карбидной сетки по границам первичных аустенитных зерен, что снижает вероятность распространения трещин вдоль указанных границ и хрупкого разрушения инструмента под воздействием весьма значительных механических нагрузок, характер-

ных для обработки титановых сплавов. Механизм зарождения и роста трещин в покрытии и инструментальной матрице следует связывать с реализацией упругопластической деформации поверхностных слоев инструмента вследствие больших тепловых и механических нагрузок. Деформация при внешнем трении поверхностных слоев инструмента и обрабатываемой заготовки вызывает образование и перемещение дислокаций под действием касательных напряжений. Поскольку каждый акт образования дислокаций повышает энергию поверхностных слоев, то микроразрушение (изнашивание) контактных поверхностей инструмента из быстрорежущей стали следует рассматривать, основываясь на структурно-энергетической теории разрушения металлов [17, 18]. Энергетически неустойчивое состояние контактных поверхностей, стремление системы трения «инструмент — обрабатываемая заготовка» при резании к уменьшению свободной энергии стимулируют протекание физико-химических процессов, что резко снижает их сопротивление изнашиванию инструмента. Указанные процессы протекают лишь при определенных условиях, а именно при определенном уровне накопления энергии и повреждений в деформируемых микрообъемах инструментального материала. Для оптимальных условий резания характерны более высокие термодинамическая стабильность и энергоемкость поверхностных слоев.

В условиях прерывистого резания, в результате воздействий переменных тепловых и механических нагрузок, микротрещины в покрытии образуются в первые минуты резания. Благодаря запасаемой энергии трещины из покрытия начинают прорастать в подложку, где развиваются до магистральных, в результате происходит разрушение микро- и макрообъемов инструментального материала [19—21].

Известно, что работоспособность инструмента из быстрорежущих сталей при достаточно высоких скоростях резания определяется способностью быстрорежущей стали сопротивляться необратимым, динамически протекающим рекристаллизационным процессам вблизи задней поверхности. Азотированный слой тормозит движение дислокаций за счет взаимодействия последних с атомами азота и дисперсионными выделениями нитридов, что связано с необходимостью дополнительной затраты энергии. Колонии вторых фаз (дисперсные выделения нитридов) изменяют условия пластической деформации и последующей рекристалли-

зации в объемах матрицы, примыкающих к этим колониям. При нагреве зародыши рекристаллизации в этих участках формируются раньше, чем в других объемах материала, что приводит к рассеянию текстуры рекристаллизации.

Покрытие представляет собой весьма энергоемкие структуры, обладающие возможностью запасать большие величины энергии деформации. Диффузионный слой является препятствием для свободного выхода дислокаций на поверхность, вследствие чего тормозятся распространение возникших в покрытии микротрещин и развитие пластических деформаций в микрообъемах поверхностного слоя. Остаточные напряжения препятствуют возникновению микротрещин в азотированном слое, перемещая место зарождения микротрещин под слой азотирования.

В работе [22] указывается, что диффузионное насыщение приводит к изменению объемных свойств материалов. В условиях ползучести и усталости диффузионный слой влияет на кинетику разрушения металлов в связи с тем, что при поверхностном легировании вероятность зарождения микротрещин на поверхности металла уменьшается. Это обусловлено изменением энергетического состояния поверхностного слоя — повышением его термодинамической стабильности в результате аннигиляции вакансий, а потому более полной реализации сил межатомной связи. Диффузионный слой в то же время тормозит выход дислокаций на поверхность и поэтому препятствует распространению возникших микротрещин.

Разрушение может протекать мгновенно, когда очаг разрушения возникает в нитридной зоне диффузионного слоя — более хрупкой, чем матрица. Однако этого не происходит, так как при азотировании возникают остаточные напряжения сжатия, которые при усталостном разрушении приводят к перемещению места зарождения трещин под диффузионный слой, оказывающий тормозящее влияние на распространения трещин.

Если разрушение начинается под слоем в более пластичной матрице, то оно сопровождается микропластической деформацией, которая распространяется к поверхности и в сердцевину образца. При этом, как уже отмечалось выше, диффузионный слой оказывает тормозящее влияние на распространение возникших микротрещин.

Кроме того, входящие в нитридную зону нитриды легирующих элементов типа CrN, MoN, WN имеют более высокую энергоемкость по сравне-

нию с соответствующими карбидами, что также препятствует зарождению микротрещин на контактных поверхностях азотированного режущего инструмента.

Таким образом, повышение работоспособности инструмента после ионного азотирования обусловлено следующими основными причинами: повышение термодинамической стабильности и энергоемкости контактных поверхностных слоев инструмента; изменение кинетики разрушения поверхностных слоев инструмента; замедление рекристаллизационных процессов в быстрорежущей стали, что снижает ее преждевременное разупрочнение.

Рассмотрим результаты испытаний инструмента с комбинированным упрочнением. В поверхностном слое инструмента, подвергнутого комплексному упрочнению, подводимая энергия делится на две части: одна расходуется на разрушение азотированного слоя, другая — на разрушение материала под азотированным слоем. Причем если для неупрочненного инструмента процесс разрушения локализован в довольно тонких поверхностных слоях, то для упрочненного инструмента глубина слоя, в котором инициируются процессы разрушения, гораздо больше и в общем случае, вероятно, включает в себя и покрытие, и азотированный слой, и часть материала под ним. Таким образом, удельная энергия деформации, приходящаяся на элементарный объем инструментального материала, для упрочненного инструмента будет меньше, что в сочетании с лучшими термодинамическими свойствами упрочненного поверхностного слоя обеспечивает повышенную работоспособность инструмента после комплексной обработки.

Следует отметить незначительное повышение стойкости инструментов с комбинированным упрочнением, включающим однослойные покрытия, по сравнению с инструментом, упрочненным только ионным азотированием (см. рис. 1, а). Полученный результат объясняется следующим образом: в процессе работы инструмента, вследствие затрудненного перемещения дислокаций в азотированном слое, происходит появление микротрещин расслаивания, прорастающих из покрытия в матрицу по границе раздела «покрытие — инструментальный материал», что приводит к отслаиванию покрытия.

Введение в конструкцию износостойкого покрытия слоя чистого металла IV—VI групп более значительно повышает работоспособность инст-

румента с комбинированным упрочнением вследствие торможения трещин в мягком слое и увеличения адгезионной связи покрытия с инструментальным материалом, способствующей размыванию границы покрытие—матрица. Максимальное повышение стойкости инструмента наблюдается при использовании в качестве материала мягкого слоя молибдена (см. рис. 1, б).

Увеличение числа слоев износостойкого покрытия ведет к повышению стойкости инструмента вследствие наличия высоких диссипативных свойств конструкции композиционного покрытия, обеспечивающего рассеяние подводимой энергии на межфазных границах и в мягких слоях. Так, испытания 4-слойных износостойких покрытий показали возрастание стойкости инструмента до 5,5 раз (см. рис. 1, в).

По результатам оптимизации режимов резания инструмента с комбинированным упрочнением следует отметить следующее: лучшее соотношение повышения производительности (в 1,7 раза) к уменьшению стойкости (в 1,4 раза) соответствует режимам с увеличенными глубинами резания при расчетных значениях подачи и скорости резания (см. рис. 2, в). Хорошие результаты также получены при возрастании глубины резания до 5 мм и скорости резания до 35,2 м/мин (см. рис. 2, г), — достигается повышение производительности, по отношению к расчетным (базовым) режимам, в 2,2 раза при снижении стойкости инструмента в 2 раза (см. рис. 2, г). Неплохие результаты наблюдаются при 30 %-ном повышении скорости резания, 40 %-ном увеличении подачи и 130 %-ном росте глубины резания (см. рис. 1, в и рис. 2, а, 2, в). Значительно худшие результаты дает 100 %-ное увеличение подачи (см. рис. 2, б). Худшие результаты отмечены при повышении скорости резания свыше 30 % (см. рис. 2, а). Негативные результаты можно объяснить резким увеличением температуры и количества энергии, подводимой к инструменту, что ведет к распаду нитридов азотированного слоя и разупрочнению поверхности инструмента.

Следует также отметить, что наилучшие результаты среди исследуемых покрытий в каждом конкретном случае показало покрытие $\text{Mo} + \text{ZrN} + \text{Mo} + \text{ZrN}$, что, несомненно, следует связать с использованием молибдена в качестве подслоя чистого металла. Данный факт объясняется лучшей взаимной растворимостью молибдена в инструментальной матрице и нитридном покрытии.

Выводы

1. Для максимального использования комбинированного упрочнения необходимо нанесение многослойных покрытий с промежуточным слоем из чистого металла IV–VI группы Периодической системы элементов.

2. Лучшую работоспособность при механической обработке титанового сплава BT20 имеет инструмент с комбинированным покрытием с подслоем молибдена, нанесенным после предварительной химико-термической обработки (ионного азотирования).

3. Максимальное влияние на стойкость режущего инструмента при обработке титанового сплава BT20 оказывают скорость, затем подача и глубина резания. Допустимо повышать эти показатели, соответственно, не более чем на 30 % (V), 100 % (S) и 130 % (t); следует отметить, что целесообразно совместное увеличение скорости резания — до 30 % и подачи — до 40 %.

4. Выбор тех или иных режимов резания следует назначать исходя из условий и требований технологического процесса непосредственно в производственных условиях при обработке изделий из титанового сплава BT20 вышеупомянутым инструментом.

Литература

1. Ezugwu E.O., Wang Z.M. Titanium alloys and their machinability: A review // J. Mater. Process. Technol. 1997. Vol. 68. P. 262–274.
2. Ginting A., Nouari M. Experimental and numerical studies on the performance of alloyed carbide tool in dry milling of aerospace material // Int. J. Mach. Tools Manuf. 2006. Vol. 46. P. 758–768.
3. Subramanian S.V., Ingle S.S., Kay D.A.R. Design of coatings to minimize tool crater wear // Surf. Coat. Technol. 1993. Vol. 61. P. 293–299.
4. Komanduri R., Turkovich B.F.V. New observations on the mechanism of chip formation when machining titanium alloys // Wear. 1981. Vol. 69. P. 179–188.
5. Nouari M., Makich H. Experimental investigation on the effect of the material microstructure on tool wear when machining hard titanium alloys: Ti–6Al–4V and Ti–555 // Int. J. Refract. Metals Hard Mater. 2013. Vol. 41. P. 259–269.
6. Ginting A., Nouari M. Optimal cutting conditions when dry end milling the aeroengine material Ti-6242S // J. Mater. Process. Technol. 2007. Vol. 184. P. 319–324.
7. Кривоухов В.А., Чубаров Л.Д. Обработка резанием титановых сплавов. М.: Машиностроение, 1970.
8. Кабалдин Ю.Г. Исследование прочности сцепления стружки с инструментом // Станки и инструмент. 1973. No. 4. С. 36–37.
9. Eugene R.L. Tooling structure: interface between cutting edge and machine tool // Keynote papers WSUD USA. Ann. CIRP. 2000. Vol. 49(2). P. 591–634.
10. Narutaki N., Murakoshi A., Motonishi S., Takeyama H. Study on machining of titanium alloys // Ann. CIRP. 1983. Vol. 32(1). P. 591–634.
11. Rahman M., Wong Y.S., Zareena A.R. Machinability of titanium alloys // JSME Int. J. Ser. C. 2003. Vol. 46(1). P. 107–115.
12. Жучков Н.С., Беспяхотный П.Д. Повышение эффективности обработки резанием заготовок из титановых сплавов. М.: Машиностроение, 1989.
13. Sato H. Mechining of titanium alloys // Kinzoku. 1982. Vol. 52. No. 3. P. 58–66.
14. Мыльников В.В., Пронин А.И., Чернышов Е.А. Повышение работоспособности концевых фрез // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. 2013. No. 10 (ч. 2). С. 227.
15. Верещака А.С., Верещака А.А., Савушкин Г.Ю., Сивенков А.С. Многослойные наноструктурированные покрытия для режущего инструмента // Персп. материалы. 2014. No. 5. С. 39–48.
16. Синопальников В.А., Гулин В.Д. Тепловые условия работы быстрорежущего инструмента с покрытием из нитрида титана // Станки и инструмент. 1983. No. 1. С. 14–16.
17. Suresh S. Fatigue of metals. Cambridge University Press, 2006.
18. Giannakopoulos A.E., Suresh S. Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation // Scr. Mater. 1999. No. 10. P. 1191–1198.
19. Пронин А.И., Мыльников В.В., Чернышов Е.А. Причины низкой работоспособности пластин из режущей керамики при твердом точении // Материаловедение. 2014. No. 5. С. 13–15.
20. Пронин А.И., Мыльников В.В., Рожков И.И. Повышение эффективности обработки за счет использования режущего инструмента, оснащенного упрочненными пластинами из сверхтвердых материалов и режущей керамики // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. 2013. No. 10 (ч. 2). С. 377–380.
21. Пронин А.И., Мыльников В.В. Влияние различных методов упрочнения на работоспособность режущих пластин из поликристаллических сверхтвердых материалов и минералокерамики при обработке труднообрабатываемых материалов // Технол. металлов. 2011. No. 9. С. 36–41.

22. Кремнев Л.С., Синопальников В.А. Изменение структуры и свойств в режущей части инструмента из быстрорежущих сталей в процессе непрерывного точения // Вестн. машиностроения. 1974. No. 5. С. 63—67.

References

1. Ezugwu E.O., Wang Z.M. Titanium alloys and their machinability: A review. *J. Mater. Process. Technol.* 1997. Vol. 68. P. 262—274.
2. Ginting A., Nouari M. Experimental and numerical studies on the performance of alloyed carbide tool in dry milling of aerospace material. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2006. Vol. 46. P. 758—768.
3. Subramanian S.V., Ingle S.S., Kay D.A.R. Design of coatings to minimize tool crater wear. *Surf. Coat. Technol.* 1993. Vol. 61. P. 293—299.
4. Komanduri R., Turkovich B.F.V. New observations on the mechanism of chip formation when machining titanium alloys. *Wear.* 1981. Vol. 69. P. 179—188.
5. Nouari M., Makich H. Experimental investigation on the effect of the material microstructure on tool wear when machining hard titanium alloys: Ti—6Al—4V and Ti-555. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 259—269.
6. Ginting A., Nouari M. Optimal cutting conditions when dry end milling the aeroengine material Ti-6242S. *J. Mater. Process. Technol.* 2007. Vol. 184. P. 319—324.
7. Krivoukhov V.A., Chubarov L.D. Obrabotka rezaniem titanovykh splavov [Processing by cutting of titanic alloys]. Moscow: Mashinostroenie, 1970.
8. Kabaldin Yu.G. Issledovanie prochnosti stsepleniya struzhki s instrumentom [Investigation of the adhesive strength of the chip with the tool]. *Stanki i instrument.* 1973. No. 4. P. 36—37.
9. Eugene R.L. Tooling structure: interface between cutting edge and machine tool. *Keynote papers WSUD USA. Ann. CIRP.* 2000. Vol. 49(2). P. 591—634.
10. Narutaki N., Murakoshi A., Motonishi S., Takeyama H. Study on machining of titanium alloys. *Ann. CIRP.* 1983. Vol. 32(1). P. 591—634.
11. Rahman M., Wong Y.S., Zareena A.R. Machinability of titanium alloys. *JSME Int. J. Ser. C.* 2003. Vol. 46(1). P. 107—115.
12. Zhuchkov N.S., Bepakhotnyi P.D. Povyshenie effektivnosti obrabotki rezaniem zagotovok iz titanovykh splavov [Increase of efficiency of processing by cutting of preparations from titanic alloys]. Moscow: Mashinostroenie, 1989.
13. Sato H. Machining of titanium alloys. *Kinzoku.* 1982. Vol. 52. No. 3. P. 58—66.
14. Mylnikov V.V., Pronin A.I., Chernyshov E.A. Povyshenie rabotosposobnosti kontsevykh frez [Improving the performance of end mills]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy.* 2013. No. 10 (Pt. 2). P. 227.
15. Vereshchaka A.S., Vereshchaka A.A., Savushkin G.Yu., Sivenkov A.S. Mnogosloynnye nanostrukturirovannye pokrytiya dlya rezhushchego instrumenta [Nanostructured multilayer coatings for cutting tools]. *Perspektivnye materialy.* 2014. No. 5. P. 39—48.
16. Sinopal'nikov V.A., Gurin V.D. Teplovye usloviya raboty bystrorezhushchego instrumenta s pokrytiem iz nitrida titana [Thermal conditions of work with HSS tools coated with titanium nitride]. *Stanki i instrument.* 1983. No. 1. P. 14—16.
17. Suresh S. Fatigue of metals. Cambridge University Press, 2006.
18. Giannakopoulos A.E., Suresh S. Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation. *Scr. Mater.* 1999. No. 10. P. 1191—1198.
19. Pronin A.I., Mylnikov V.V., Chernyshov E.A. Prichiny nizkoi rabotosposobnosti plastin iz rezhushchei keramiki pri tvyerdom tochenii [The reasons for the low efficiency of cutting ceramics inserts in hard-part turning]. *Materialovedenie.* 2014. No. 5. P. 13—15.
20. Pronin A.I., Mylnikov V.V., Rozhkov I.I. Povyshenie effektivnosti obrabotki za schet ispol'zovaniya rezhushchego instrumenta, osnashchennogo uprochnennymi plastinami iz sverkhтвердых материалов i rezhushchei keramiki [The increase of the processing efficiency due to the use of the cutting tool, equipped with hardened plates of superhard materials, cutting ceramics and]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy.* 2013. No. 10 (Pt. 2). P. 377—380.
21. Pronin A.I., Mylnikov V.V. Vliyaniye razlichnykh metodov uprochneniya na rabotosposobnost' rezhushchikh plastin iz polikristallicheskikh sverkhтвердых материалов i mineralokeramiki pri obrabotke trudnoobrabatываемых материалов [Influence of various methods of hardening on operability of the cutting plates from polycrystalline supersolid materials and mineraloceramics when processing of the hardly processed materials]. *Tekhnologiya metallov.* 2011. No. 9. P. 36—41.
22. Kremnev L.S., Sinopal'nikov V.A. Izmeneniye struktury i svoystv v rezhushchei chasti instrumenta iz bystrorezhushchikh staley v protsesse nepreryvnogo tocheniya [Changes in the structure and properties of the cutting tool from high-speed steels during continuous turning]. *Vestnik mashinostroeniya.* 1974. No. 5. P. 63—67.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТВЕРДОСТЬ ГОРЯЧЕКАТАНЫХ ЛИСТОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДО 0,5 % Zr

© 2016 г. Н.А. Белов, А.М. Достаева, П.К. Шуркин, Н.О. Короткова, А.А. Яковлев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Карагандинский государственный технический университет (КарГТУ), Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 11.09.14 г., доработана 01.03.16 г., подписана в печать 07.03.16 г.

Проведено исследование влияния многоступенчатого отжига до 650 °С на величину удельного электросопротивления и твердость горячекатаных листов низколегированных алюминиевых сплавов, содержащих до 0,5 мас.% Zr. Экспериментальные образцы получены в условиях, приближенных к реализуемым на промышленных установках непрерывного литья и прокатки. Описаны методики проведения испытаний, в том числе термической обработки. Осуществлен металлографический анализ литой (исходной) структуры, а также структуры экспериментальных образцов, прошедших деформацию. По результатам выполненных физико-механических испытаний построены зависимости удельного электросопротивления (ρ) и твердости от температуры последней ступени отжига. Расчетными и экспериментальными методами установлено, что величина ρ в основном зависит от концентрации циркония в твердом растворе алюминия. Определено оптимальное соотношение между концентрацией циркония в сплаве и температурой отжига, позволяющее получить наилучшее сочетание характеристик твердости и удельного электросопротивления.

Ключевые слова: алюминий электротехнический, алюминиевая катанка, термообработка, фазовый состав, микроструктура.

Белов Н.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) МИСиС, зам. директора Инжинирингового центра «Литейные технологии и материалы» (ИЦ «ЛТМ») МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Достаева А.М. — канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры нанотехнологий и металлургии КарГТУ (100027, Респ. Казахстан, г. Караганда, б-р Мира, 56). E-mail: ardak_erkekyz@mail.ru.

Шуркин П.К. — магистрант кафедры ЛТиХОМ МИСиС. E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

Короткова Н.О. — аспирант кафедры ЛТиХОМ МИСиС. E-mail: kruglova.natalie@gmail.com.

Яковлев А.А. — канд. техн. наук, начальник участка ИЦ «ЛТМ». E-mail: yakovlev.misis@gmail.com.

Для цитирования: Белов Н.А., Достаева А.М., Шуркин П.К., Короткова Н.О., Яковлев А.А. Влияние отжига на электросопротивление и твердость горячекатаных листов алюминиевых сплавов, содержащих до 0,5 мас.% Zr // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 48–55. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-48-55.

Belov N.A., Dostaeva A.M., Shurkin P.K., Korotkova N.O., Yakovlev A.A.

Impact of annealing on electrical resistivity and hardness of hot-rolled alloyed aluminum sheets with Zr content up to 0,5 wt.%

The study covers the influence of multi-stage annealing (up to 650 °C) on the value of electrical resistivity and hardness of low-alloy hot-rolled sheets made of aluminum alloys containing up to 0,5 wt.% of Zr. Experimental samples were produced in conditions close to those implemented in industrial machines for continuous casting and rolling. Testing methods including heat treatment were described. The structure of the cast (initial structure) as well as the structure of deformed experimental samples was analyzed. The graphs of the specific electrical resistivity (ρ) and hardness dependence on the temperature of the last annealing stage were drawn according to the results of the physical and mechanical tests. It was determined by computational and experimental techniques that the ρ value depends mainly on zirconium content in aluminum solid solution. The optimal ratio between zirconium content in alloy and annealing temperature providing the best combination of hardness and electrical resistivity was defined.

Keywords: electrical aluminum, aluminum rod, heat treatment, phase composition, microstructure.

Belov N.A. — Dr. Sci. (Eng.), professor of the Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), deputy director of the Engineering Centre «Foundry technologies and materials», National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Dostaeva A.M. — Ph.D., senior lecturer, Department of nanotechnology and metallurgy, Karaganda State Technical University (100027, Resp. Kazakhstan, Karaganda, b. Mira, 56). E-mail: ardak_erkekyz@mail.ru.

Shurkin P.K. — master's degree student, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

Korotkova N.O. — postgraduate student, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: kruglova.natalie@gmail.com.

Yakovlev A.A. — Cand. Sci. (Eng.), section manager, the Engineering Centre «Foundry technologies and materials», NUST «MISIS». E-mail: yakovlev.misis@gmail.com.

Citation: Belov N.A., Dostaeva A.M., Shurkin P.K., Korotkova N.O., Yakovlev A.A. Vliyanie otzhiga na elektrosoprotivlenie i tverdosť goryachekatanykh listov alyuminiyevykh splavov, soderzhashchikh do 0,5 mas.% Zr. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 48–55. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-48-55.

Введение

В последние годы в энергетике наблюдается устойчивый интерес к алюминиевым сплавам, которые сочетают высокую электропроводность и достаточную прочность, сохраняющуюся после нагревов вплоть до 250–300 °С. Традиционные провода, сделанные из технического алюминия марки А5Е, не удовлетворяют данным требованиям, поскольку они сильно разупрочняются даже после кратковременных нагревов при таких температурах [1, 2]. Для решения данной проблемы наиболее перспективно создание провода, выполненного из низколегированного алюминиевого сплава с добавкой циркония [3–6].

Исходной заготовкой для алюминиевой проволоки, из которой делают провода, является катанка, которую, как правило, получают способом непрерывного литья и прокатки [7], в частности на установках типа «Properzzi» и «Southwire». Достижение требуемых характеристик на проволоке, изготовленной из сплава Al–Zr, прежде всего удельного электрического сопротивления (УЭС) и прочности (после нагревов до 300 °С), определяется микроструктурой катанки. Термостойкость алюминиевой проволоки зависит от концентрации циркония в сплаве, а также от технологических режимов плавки, литья и термической обработки.

Положительное влияние циркония на термостойкость обусловлено наночастицами фазы $L1_2$ Al_3Zr , которые формируются в катанке в процессе отжига [8–10]. Именно данный процесс является ключевым, что и определило задачи, поставленные в данной работе:

а) получить горячекатаные листы алюминиевых сплавов, содержащих до 0,5 мас.% Zr, в условиях, приближенных к тем, которые реализуются на промышленных установках непрерывного литья и прокатки;

б) изучить влияние температуры отжига (до 650 °С включительно) на электросопротивление и твердость этих листов;

в) обосновать оптимальное соотношение между концентрацией циркония и температурой отжига.

Методика эксперимента

Основными объектами исследования были листы алюминиевых сплавов, содержащих до 0,5 % Zr. Экспериментальные сплавы готовили в электрической печи сопротивления в графитошамотном тигле из первичного алюминия марки А7Е (ГОСТ 11069-2001). Цирконий вводили в расплав в виде лигатуры Al–15%Zr (ГОСТ 53777-2010) при $t = 850\div 900$ °С (заведомо выше ликвидуса) [11]. Плоские слитки с размерами 40×120×200 мм получали литьем в графитовую изложницу. Из этих слитков изготавливали листы (рис. 1) по следующему режиму: нагрев литых слитков до 450 °С и далее прокатка за 6 проходов до листа толщиной 5 мм, что соответствует степени обжатия 87,5 %.

Анализ химического состава сплавов проводили на эмиссионном спектрометре ARL4460 — результаты приведены в табл. 1.

Отжиг листов осуществляли в муфельной электропечи СНОЛ по ступенчатым режимам при $t = 300\div 650$ °С с шагом 50 °С и выдержкой 3 ч на каждой ступени (табл. 2) с точностью поддержания температуры в пределах ± 5 °С.

Для каждого режима измеряли удельную электрическую проводимость (Ω) и твердость по Виккерсу (HV). Значения Ω определяли методом



Рис. 1. Внешний вид экспериментального слитка и полученный из него лист

Таблица 1

Химический состав экспериментальных сплавов

Сплав		Концентрация, мас. %			
№	Обозначение	Si	Fe	Zr	Al
1	00Zr	0,073	0,140	—	Основа
2	02Zr	0,072	0,139	0,180	Основа
3	03Zr	0,074	0,131	0,283	Основа
4	04Zr	0,080	0,140	0,380	Основа
5	05Zr	0,075	0,133	0,476	Основа

Таблица 2

Режимы отжига слитков сплавов системы Al—Zr—Si

Обозначение	Режим отжига
T300	300 °C, 3 ч
T350	T300 + 350 °C, 3 ч
T400	T350 + 400 °C, 3 ч
T450	T400 + 450 °C, 3 ч
T500	T450 + 500 °C, 3 ч
T550	T500 + 550 °C, 3 ч
T600	T550 + 600 °C, 3 ч
T650	T600 + 650 °C, 3 ч

вихревых токов на приборе ВЭ-26НП, а затем их пересчитывали в УЭС (ρ). Твердость по Виккерсу оценивали на твердомере «Wilson Wolpert 930 N» при следующих параметрах: нагрузка — 50 Н, время выдержки — 15 с.

Микроструктуру слитков и листов изучали на световом (СМ) и электронном сканирующем (СЭМ) микроскопах — «Axio Observer MAT» и «Tescan VEGA 3» соответственно. Для приготовления шлифов использовали как механическую, так и электролитическую полировку, которую выполняли при напряжении 12 В в электролите, содержащем 6 частей C_2H_5OH , 1 часть $HClO_4$ и 1 часть глицерина.

Изучение тонкой структуры (прежде всего, с целью выявления вторичных выделений Al_3Zr) проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения JEM2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Объектами исследования были фольги, полученные утонением из листов.

Для количественного анализа фазового состава (расчет массовой доли фаз и концентраций элементов в алюминиевом твердом растворе — далее

(Al)) использовали программу «Thermo-Calc» (база данных TTAL5).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Металлографический анализ слитков показывает отсутствие различий в микроструктурах экспериментальных сплавов, поскольку цирконий при кристаллизации полностью вошел в состав алюминиевого твердого раствора, а концентрации Fe и Si примерно одинаковы (см. табл. 1). Наблюдаемая микроструктура всех Al—Zr-сплавов практически не отличается от микроструктуры электро-технического алюминия марки А7Е: отмечаются включения фазы (Al, Fe, Si) в виде скелетообразных фрагментов или прожилок по границам дендритных ячеек (Al) [12]. В процессе прокатки равноосная зеренная структура трансформировалась в волокнистую, включения железосодержащей фазы также вытянулись.

Отжиг не оказывает заметного влияния на структуру, выявляемую световым микроскопом, поэтому структурные и фазовые превращения в процессе отжига оценивали по изменению УЭС и твердости, а также по результатам расчета. Согласно диаграмме состояния Al—Zr, экспериментальные сплавы (если не учитывать примеси Fe и Si) почти при всех температурах попадают в двухфазную область (Al) + Al_3Zr (см. рис. 2). Исключения составляют сплавы 02Zr и 03Zr, которые при $t = 650$ °C должны быть однофазными. Количественные значения параметров фазового состава при характерных температурах приведены в табл. 3. Расчет проводили как для стабильного, так и для метастабильного равновесия, соответственно чему образуются фазы $D0_{23}$ и $L1_2$ [13]. Из табл. 3 видно, что растворимость Zr в (Al) заметно увеличивается при $t > 400\div 450$ °C. При этом растворимость по

Таблица 3

Расчетные параметры структуры экспериментальных сплавов после разных режимов отжига

Сплав	$t, ^\circ\text{C}$	Стабильное равновесие		Метастабильное равновесие	
		$C_{\text{Zr-(Al)}}, \text{ мас.}\%$	$Q, \text{ мас.}\%$	$C_{\text{Zr-(Al)}}, \text{ мас.}\%$	$Q, \text{ мас.}\%$
02Zr	300	0,003	0,33	0,037	0,27
	350	0,009	0,32	0,072	0,20
	400	0,019	0,30	0,125	0,10
	450	0,038	0,27	0,180	0
	500	0,068	0,21	0,180	0
	550	0,113	0,13	—	—
	600	0,178	<0,01	—	—
	650	0,180	0	—	—
03Zr	300	0,003	0,52	0,037	0,46
	350	0,009	0,51	0,072	0,39
	400	0,019	0,49	0,125	0,29
	450	0,038	0,46	0,203	0,14
	500	0,068	0,40	0,283	0
	550	0,113	0,32	—	—
	600	0,178	0,19	—	—
	650	0,267	0,02	—	—
04Zr	300	0,003	0,71	0,037	0,65
	350	0,009	0,70	0,072	0,58
	400	0,019	0,68	0,125	0,48
	450	0,038	0,65	0,203	0,33
	500	0,068	0,59	0,309	0,14
	550	0,113	0,51	—	—
	600	0,178	0,38	—	—
	650	0,267	0,21	—	—
05Zr	300	0,003	0,90	0,037	
	350	0,009	0,89	0,072	
	400	0,019	0,87	0,125	
	450	0,038	0,84	0,203	
	500	0,068	0,78	0,309	
	550	0,113	0,69	—	—
	600	0,178	0,57	—	—
	650	0,267	0,40	—	—

Примечание. $C_{\text{Zr-(Al)}}$ — концентрация циркония в алюминиевом твердом растворе; Q — массовая доля фазы Al_3Zr .

метастабильному варианту, по сравнению со стабильным, существенно выше.

Зависимости УЭС экспериментальных сплавов от температуры последней ступени отжига имеют сложный характер (рис. 3, а). В отличие от нелегированного алюминия (сплав 00Zr), у которого разброс значений УЭС (в зависимости от режима

отжига) сопоставим с экспериментальной погрешностью, в сплавах с добавкой циркония выявляются значимые изменения. Особенно они велики при максимальной концентрации циркония в сплаве (C_{Zr}) — так, разница в значениях ρ у сплава 05Zr составляет $5,4 \cdot 10^{-9}$ Ом·м (или ~15 %).

Как следует из зависимостей, показанных на

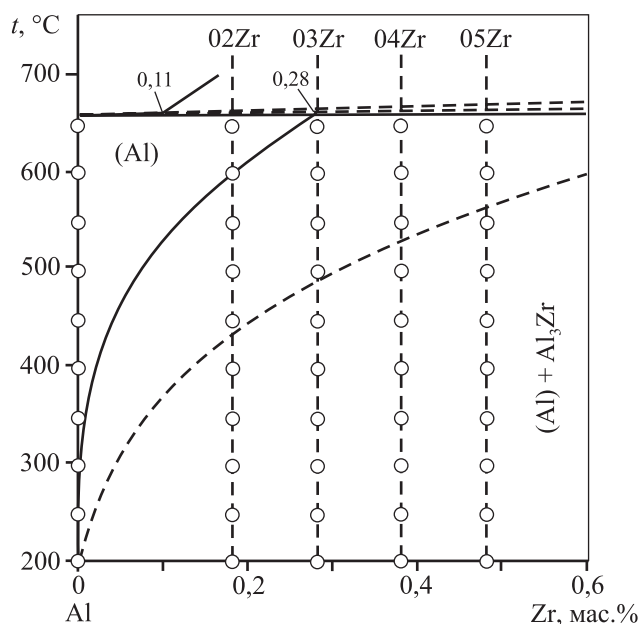


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния Al–Zr с отмеченными состояниями экспериментальных сплавов при разных режимах отжига (см. табл. 2)
Штриховая линия – сольвус метастабильной фазы $L1_2$

рис. 3, а, при использовании многоступенчатого отжига минимальные значения УЭС достигаются при $t = 450^\circ\text{C}$, что может быть обусловлено максимальным снижением концентрации циркония в алюминиевом твердом растворе ($C_{\text{Zr-(Al)}}$). Это не согласуется с расчетными данными по метастабильному варианту, согласно которым величина $C_{\text{Zr-(Al)}}$ при этой температуре весьма значительна (см. табл. 3). Данному факту можно найти два объяснения. Во-первых, при низких температурах ($<400^\circ\text{C}$) диффузия циркония в (Al) сравнительно мала, поэтому процесс полного распада требует существенно большего времени [14, 15]. В частности, по данным [10], даже 500-часовой отжиг при $t = 300^\circ\text{C}$ недостаточен. Во-вторых, при $t = 450^\circ\text{C}$, вероятно, следует ориентироваться на равновесную растворимость Zr в (Al) (для фазы $D0_{23}$), которая существенно меньше, чем для метастабильного варианта (см. рис. 2, табл. 3). Дальнейший рост значений УЭС после отжига при $t = 450^\circ\text{C}$ можно объяснить повышением растворимости Zr в (Al), что в данном случае подтверждается расчетным методом (см. табл. 3)

Из зависимостей твердости от температуры последней ступени отжига (см. рис. 3, б) следует, что деформационное упрочнение у всех Zr-содержащих сплавов сохраняется до $t = 300^\circ\text{C}$ включительно. Следует отметить, что технический алю-

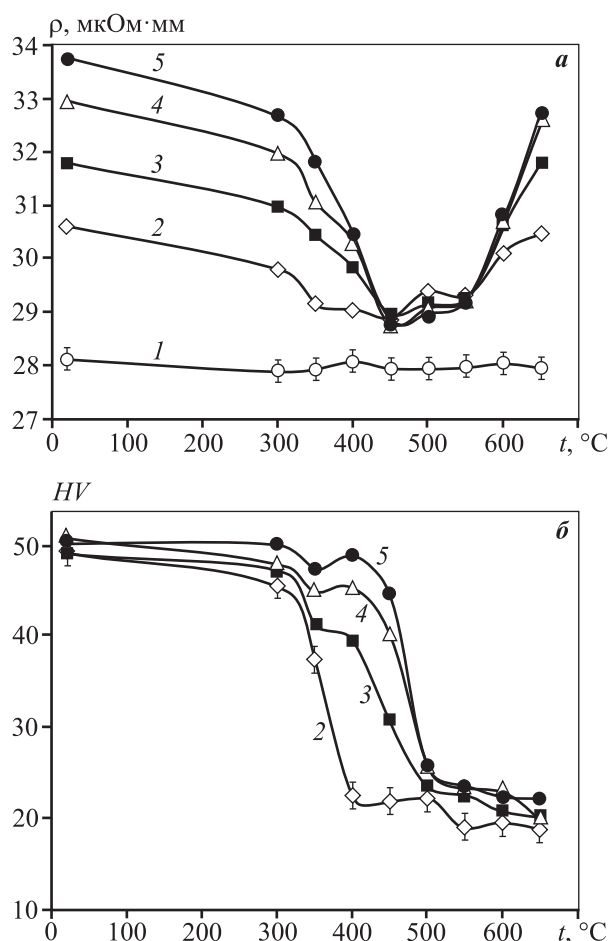


Рис. 3. Влияние температуры последней ступени отжига на удельное электросопротивление (а) и твердость (б) листов экспериментальных сплавов
1 – 00Zr, 2 – 02Zr, 3 – 03Zr, 4 – 04Zr, 5 – 05Zr

миний (в частности, в виде листов) при этой температуре полностью разупрочняется: его твердость не превышает 20 HV [2]. При повышении температуры начинает сказываться влияние величины C_{Zr} . В сплавах 02Zr и 03Zr заметное разупрочнение наблюдается при 350 и 400 $^\circ\text{C}$ соответственно. В более легированных сплавах 04Zr и 05Zr твердость достаточно высока и при $t = 450^\circ\text{C}$. При $t \geq 500^\circ\text{C}$ все сплавы сильно разупрочняются, разница между ними нивелируется.

Более наглядно влияние величины C_{Zr} на УЭС и твердость после наиболее характерных режимов отжига отражено на рис. 4. В исходном состоянии зависимость между ρ и C_{Zr} близка к линейной (с небольшим отклонением в сторону снижения при повышенных значениях C_{Zr}) (см. рис. 4, а). Это можно объяснить тем, что в процессе получения листов цирконий в основном остался в (Al) и только в сплавах 04Zr и 05Zr, вероятно, прошел

небольшой распад. Зависимость ρ — C_{Zr} для состояния Т350 имеет близкий характер, но сами значения ρ ниже примерно на $(1,5 \div 2,0) \cdot 10^{-9}$ Ом·м, что свидетельствует о частичном выделении Zr из (Al).

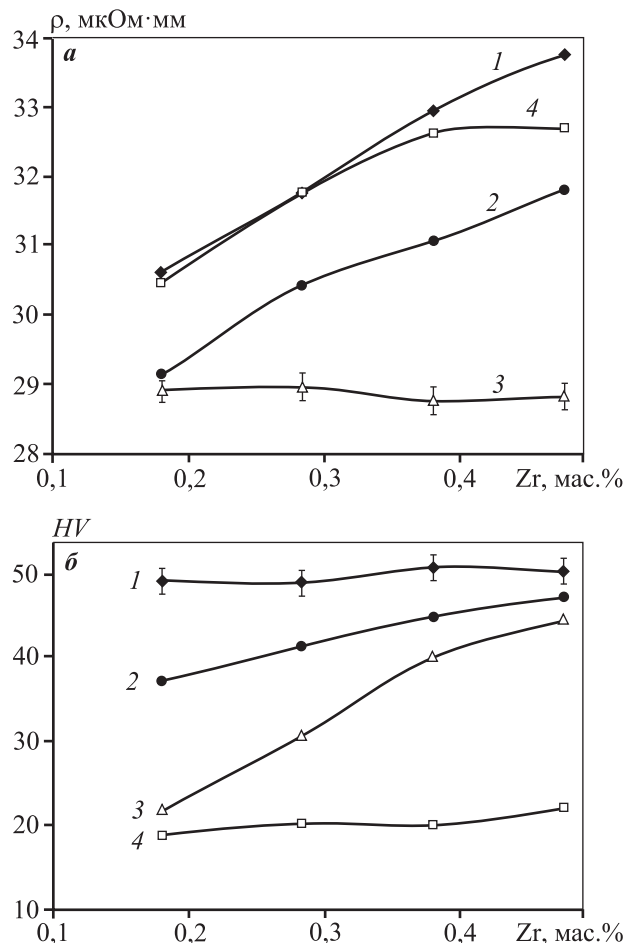


Рис. 4. Влияние концентрации циркония на удельное электросопротивление (а) и твердость (б) листов после разных режимов отжига

1 — исходное состояние, 2 — режим Т350, 3 — Т450, 4 — Т650

Наиболее интересная картина наблюдается в состоянии Т450, при котором величина УЭС практически не зависит от C_{Zr} . Отсюда можно заключить, что влияние вторичных выделений Al_3Zr на УЭС намного меньше по сравнению с влиянием $C_{Zr-(Al)}$. Это следует из того, что экспериментальные сплавы в данном состоянии отличаются только количеством Zr-содержащих частиц (см. табл. 3). После отжига при $t = 650$ °С (состояние Т650, см. рис. 4, а) разница между сплавами также обусловлена величиной $C_{Zr-(Al)}$, которая, согласно диаграмме Al—Zr, может достигать 0,28 мас.% (см. рис. 2).

Зависимости твердости от C_{Zr} (см. рис. 4, б) обусловлены, главным образом, количеством наночастиц фазы $L1_2$ (Al_3Zr), которые определяют сохранение наклепа. Наиболее заметно влияние C_{Zr} проявляется после отжига по режимам Т350, Т400 и Т450, когда количество этих наночастиц в каждом сплаве максимально. Средний размер этих частиц не превышает 10 нм, о чем свидетельствует рис. 5, в, демонстрирующий частицу фазы Al_3Zr , полученную в увеличении с электронограммы на рис. 5, б. При нагреве свыше 450 °С происходят огрубление частиц и последующая их трансформация в стабильную фазу $D0_{23}$, которую можно увидеть методом СЭМ. После отжига по режиму Т600 размер выделений стабильной фазы достигает 2 мкм (рис. 6).

С точки зрения получения наибольшего упрочнения весь цирконий должен быть связан в наночастицы фазы $L1_2$, а для этого температура отжига должна быть наименьшей, поскольку в этом случае равновесные значения C_{Zr} минимальны (см. табл. 3). Очевидно, что для практического применения этот путь неприемлем, так как необходимое время выдержки слишком велико. Кроме того,

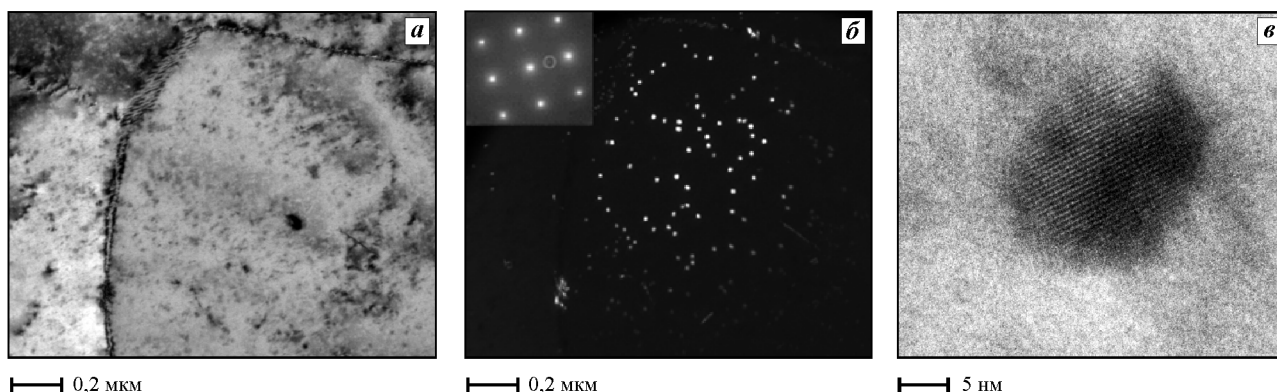


Рис. 5. Выделения метастабильной фазы Al_3Zr ($L1_2$) в сплаве 03Zr после отжига по режиму Т400 (см. табл. 1, 2) (ПЭМ) а — изображение границы зерна на реплике; б — темнопольное изображение с электронограммой; в — частица Al_3Zr в светлом поле

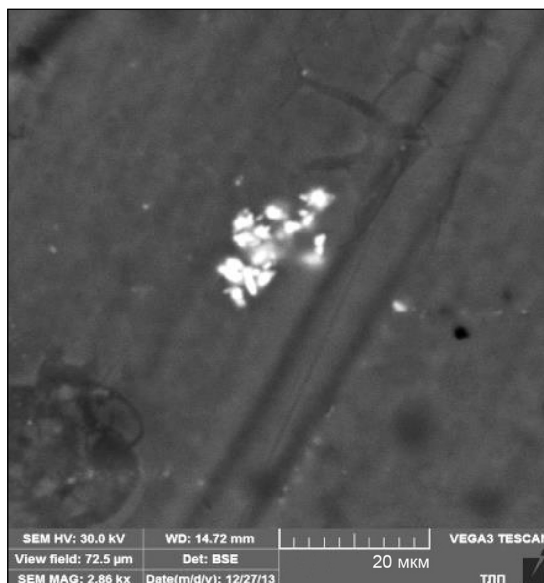


Рис. 6. Выделения стабильной фазы Al_3Zr (D0_{23}) в сплаве 04Zr после отжига по режиму T600 (см. табл. 1, 2) (СЭМ)

необходимо принять во внимание, что термостойкие сплавы следует подвергать стабилизирующей термообработке при температуре, превышающей максимальную рабочую температуру. Из полученных экспериментальных данных и результатов расчета можно сделать следующий вывод: наилучших значений УЭС и твердости (которая имеет тесную корреляцию с прочностными свойствами) можно добиться, если температура термообработки находится в пределах $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$, а концентрация циркония составляет не менее 0,3 %. В частности, отжиг горячекатаных листов сплава 05Zr по режиму T450 позволяет получить УЭС всего на 3 % выше, чем у технического алюминия марки А5Е. При этом твердость данного сплава более чем в 2 раза выше.

Выводы

1. Изучено влияние режимов отжига (до $650\text{ }^\circ\text{C}$ включительно) на удельное электросопротивление и твердость горячекатаных листов алюминиевых сплавов, содержащих до 0,5 мас.% Zr, полученных в условиях, приближенных к тем, которые реализуются на промышленных установках непрерывного литья и прокатки.

2. С использованием расчетных и экспериментальных методов установлено, что УЭС в основном зависит от концентрации циркония в алюминиевом твердом растворе, которая после 3-часо-

вой выдержки минимальна при $t = 450\text{ }^\circ\text{C}$. С другой стороны, термостойкость обусловлена, главным образом, количеством наночастиц фазы L1_2 (Al_3Zr), которые определяют сохранение деформационного упрочнения.

3. Показано, что наилучшего сочетания значений УЭС, прочности и термостойкости можно добиться, если температура термообработки находится в пределах $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$, а концентрация циркония составляет не менее 0,3 %.

Работа проведена в рамках соглашения № 14.578.21.0004 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57814X0004) о предоставлении субсидии Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы», а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ (НШ-9899.2016.8).

Литература

1. Энтони У.У., Элиот Ф.Р., Болл М.Д. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справ. изд. / Под ред. Дж.Е. Хэтча. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989.
2. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2009. No. 4. С. 42—47.
3. Uliasz P., Knych T., Mamala A., Smyrak B. Aluminium alloys / Eds. J. Hirsch, B. Skrotzki, G. Gottstein. Weinheim: WILEY-VCH, 2008. P. 248—255.
4. Zhou W.W., Cai B., Li W.J., Liu Z.X., Yang S. Heat-resistant Al—0.2Sc—0.04Zr electrical conductor // Mater. Sci. Eng. A. 2012. No. 552. P. 353—358.
5. Belov N.A. Principles of optimising the structure of creep-resisting casting aluminium alloys using transition metals // J. Adv. Mater. 1994. No. 1 (4). P. 321—329.
6. Kenichi Sato, Kazuhisa Yamauchi, Yasumasa Hanaki. High conductive heat-resistant aluminum alloy: Pat. 4402763 (USA). 1983.
7. Воронцова Л.А. Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. М.: Энергия, 1971.
8. Booth-Morrison C., Dunand D.C., Seidman D.N. Coarsening resistance at $400\text{ }^\circ\text{C}$ of precipitation-strengthened Al—Zr—Sc—Er alloys // Acta Mater. 2011. No. 59. P. 7029—7042.
9. Knippling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al—0.1Sc, Al—0.1Zr and Al—0.1Sc—0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging // Acta Mater. 2010. No. 58. P. 5184—5195.

10. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю., Скворцов Н.В. Влияние промежуточного отжига на электросопротивление проволоки низколегированных алюминиевых сплавов системы Al—Zr—Fe—Si // *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2012. No. 4. С. 14—19.
11. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979.
12. Belov N.A., Aksenov A.A., Eskin D.G. Iron in aluminum alloys: impurity and alloying element. London: Francis and Taylor, 2002.
13. Sigli C. Zirconium solubility in aluminum alloys // *Proc. ICAA9* (Brisbane, August 2004). P. 1353—1358.
14. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminium // *J. Alloys Compd.* 2009. No. 470. P. 107—110.
15. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al—Zr and Al—Zr—Ti alloys during isothermal aging at 375—425 °C // *Acta Mater.* 2008. No. 56. P. 114—127.
5. Belov N.A. Principles of optimising the structure of creep-resisting casting aluminium alloys using transition metals. *J. Adv. Mater.* 1994. No. 1 (4). P. 321—329.
6. Kenichi Sato, Kazuhisa Yamauchi, Yasumasa Hanaki. High conductive heat-resistant aluminum alloy: Pat. 4402763 (USA). 1983.
7. Vorontsova L.A. Alyuminii i alyuminievye splavy v elektrotekhnicheskikh izdeliyakh [Aluminium and aluminum alloys in electrical products]. Moscow: Energiya. 1971.
8. Booth-Morrison C., Dunand D.C., Seidman D.N. Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened Al—Zr—Sc—Er alloys. *Acta Mater.* 2011. No. 59. P. 7029—7042.
9. Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al—0.1Sc, Al—0.1Zr and Al—0.1Sc—0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Mater.* 2010. No. 58. P. 5184—5195.
10. Belov N.A., Alabin A.N., Prohorov A.Yu., Skvortsov N.V. Vliyanie promezhutochnogo otzhiga na elektrosoprotivlenie provoloki nizkolegированных alyuminievykh splavov sistemy Al—Zr—Fe—Si [Influence of intermediate annealing on the electrical resistance of the wire low-alloy aluminum alloys of Al—Zr—Fe—Si]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2012. No. 4. P. 14—19.
11. Mondolfo L.F. Структура и свойства аlyuminievykh splavov [The structure and properties of aluminum alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1979.
12. Belov N.A., Aksenov A.A., Eskin D.G. Iron in aluminum alloys: impurity and alloying element. London: Francis and Taylor, 2002.
13. Sigli C. Zirconium solubility in aluminum alloys. In: *Proc. ICAA9* (Brisbane, August 2004). P. 1353—1358.
14. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminium. *J. Alloys Compd.* 2009. No. 470. P. 107—110.
15. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al—Zr and Al—Zr—Ti alloys during isothermal aging at 375—425 °C. *Acta Mater.* 2008. No. 56. P. 114—127.

References

1. Eentoni U.U., Eliot F.R., Boll M.D. Alyuminii. Svoistva i fizicheskoe metallovedenie [Aluminum. Properties and physical metallurgy]: Reference book under the editorship. Ed. J.E. Hatch. Moscow: Metallurgiya, 1989.
2. Belov N.A., Alabin A.N., Prohorov A.Ju. Vliyanie dobavki tsirkoniya na prochnost' i elektrosoprotivlenie kholodnokatanykh alyuminievykh listov [Effect of additives on the strength of zirconium, and cold-rolled aluminum sheet resistivity]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2009. No. 4. P. 42—47.
3. Uliasz P., Knych T., Mamala A., Smyrak B. Aluminium alloys. Eds. J. Hirsch, B. Skrotzki, G. Gottstein. Weinheim: WILEY-VCH, 2008. P. 248—255.
4. Zhou W.W., Cai B., Li W.J., Liu Z.X., Yang S. Heat-resistant Al—0.2Sc—0.04Zr electrical conductor. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. No. 552. P. 353—358.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ РУЛОННОЙ ЗАГОТОВКИ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОЙ БЕССЛИТКОВОЙ ПРОКАТКОЙ

© 2016 г. В.А. Михеев, Л.В. Журавель

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

Статья поступила в редакцию 10.06.15 г., доработана 25.11.15 г., подписана в печать 27.11.15 г.

При анализе структурных изменений ленты при обработке рулонной заготовки, полученной бесслитковой прокаткой из легких алюминиевых сплавов системы Al–Mn–Fe–Si, предложено идентифицировать текстуры по показателю обобщенной полюсной плотности и установить размеры структурных элементов в зависимости от области когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Соотнося полученные данные с фазами материала, а также оценивая согласование упрочнения с пластической деформацией при холодной прокатке, определено место отжига между проходами подбором, за счет сближения значения обобщенной полюсной плотности после его определения с помощью рентгенограммы образцов рулонной заготовки и ленты после каждого прохода.

Ключевые слова: рулонная заготовка, легкий алюминиевый сплав, проходы холодной прокатки, текстура и структура, обобщенная полюсная плотность.

Михеев В.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением Самарского университета (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: vamicheev@rambler.ru.

Журавель Л.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры физики твердого тела и неравновесных систем Самарского университета. E-mail: zhuravel.leonid@mail.ru.

Для цитирования: Михеев В.А., Журавель Л.В. Анализ структурных изменений при обработке рулонной заготовки из алюминиевого сплава, полученной бесслитковой прокаткой // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 56–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-56-64.

Mikheev V.A., Zhuravel L.V.

Analysis of structural changes when processing aluminum alloy roll billets produced by ingotless rolling

The paper reviews structural changes after processing the roll billet manufactured of lightweight Al–Mn–Fe–Si aluminum alloys by ingotless rolling. It was also proposed to identify the texture by the generalized pole density index and to set the structural element dimensions depending on the field of coherent X-rays scattering. Correlating the findings with the phases of the material, as well as evaluating the matching of hardening with the cold rolling plastic deformation, the place of annealing between the passes was defined by selection and due to convergence of the generalized pole density value after its determination by X-ray patterns of the roll billet samples and the strip after each pass.

Keywords: roll billet, lightweight aluminum alloy, cold rolling passes, texture and structure, generalized pole density.

Mikheev V.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of processing of metals by pressure, Samara University (443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: vamicheev@rambler.ru.

Zhuravel L.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of solid state physics and non-equilibrium systems, Samara University. E-mail: zhuravel.leonid@mail.ru.

Citation: Mikheev V.A., Zhuravel L.V. Analiz strukturnykh izmenenii pri obrabotke rulonnoi zagotovki iz alyuminievogo splava, poluchennoi besslitkovoi prokatkoi. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 56–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-56-64.

Введение

Рулонная заготовка, как полуфабрикат из легкого алюминиевого сплава 3307 системы Al–Mn–Fe–Si, традиционно получаемая прокаткой литого слитка на горячей линии прокатного стана до толщины 4,5 мм, при последующей холодной прокат-

ке раскатывается до ленты толщиной 0,1–0,25 мм с возможным промежуточным отжигом. Холодная пластическая деформация — единственный способ повысить прочность ленты из этого сплава для изготовления легких профилей различных

конструкций, так как при термической обработке он не упрочняется. Очень высокая пластичность сплава дает возможность значительно упрочнить его холодной деформацией.

Процесс бесслитковой прокатки рулонной заготовки существенно отличается от процесса получения горячекатаного полуфабриката из литого слитка. В первом случае в валках литейно-прокатного комплекса последовательно происходят процессы кристаллизации и деформации металла, тогда как во втором — эти два процесса осуществляются на разных агрегатах. Преимущество совмещения процессов литья и прокатки в единый технологический процесс при производстве рулонной заготовки заключается в том, что отпадает необходимость в заготовительных станах горячей прокатки, так как возможно получение заготовки толщиной 6 мм, наиболее целесообразной для дальнейшей прокатки ее в ленту. Совмещение указанных процессов позволяет исключить нагрев металла перед прокаткой, а следовательно, можно обойтись без нагревательных печей, которые расходуют много топлива и электроэнергии [1–3].

Однако существует проблема формирования регламентированной структуры и прочности изготавливаемой ленты. Макроструктура рулонного материала, полученного методом бесслитковой прокатки, состоит из двух четко разграниченных слоев. Это объясняется тем, что в момент соприкосновения жидкого металла с валками-кристаллизаторами на их поверхности образуются очаги (центры) кристаллизации, которые являются центрами «намораживания» металла как на верхнем, так и на нижнем валках. Образовавшиеся верхняя и нижняя «корочки» металла соединяются друг с другом в плоскости строго по оси прокатки и в результате горячей деформации металла прочно свариваются. Двухслойное строение может сохраняться и при последующей холодной прокатке. Однако при нагреве до 350–480 °С происходят рекристаллизация и исчезновение границы раздела двух слоев.

Кроме того, для расплава применяется шихта, в которую включают как первичный, так и вторичный алюминий. Изделия из алюминиевых сплавов, в зависимости от химического состава, имеют нестабильные свойства. При этом значительная часть дефектов наследуется именно от шихтовых материалов и зависит от схемы рафинирования и обработки расплава, технологических параметров совмещенного процесса (температурный режим,

величина деформации в активной зоне, скорость литья и т.д.). Поэтому для получения качественной алюминиевой рулонной заготовки за рубежом уделено особое внимание подготовке расплава к литью и разработке схем совмещенного процесса [4–7].

В процессе холодной прокатки рулонной заготовки видоизменяется ее текстура. Текстура литого состояния переходит в текстуру деформации, которая, как правило, является многокомпонентной и определяет поведение материала при пластической деформации. Текстура рекристаллизации, вследствие причинной связи с текстурой деформации, занимает особое положение, особенно у алюминиевых сплавов, полученных способом бесслитковой прокатки. Изменения текстуры деформации и появление кубической ориентировки рекристаллизации особенно хорошо видны на полюсных фигурах легких алюминиевых сплавов обычной чистоты после рекристаллизационного отжига [8].

Текстура рулонного материала из легких алюминиевых сплавов системы Al—Mn—Fe—Si крайне чувствительна к малейшим изменениям условий последующей холодной прокатки, так как изменение кристаллографической ориентировки может быть вызвано отличиями структур недеформированной рулонной заготовки, полученной слитковым и бесслитковым способами, а также вторичными соединениями либо примесными фазами. Предположение о том, что чистота сплава может влиять на тип текстуры рекристаллизации, подтверждено в зависимости от соотношения примесей Fe и Si во вторичном алюминии [9].

Для повышения эффективности работы предприятия, которое перешло на бесслитковый способ получения рулонного материала после установки на своем участке литейно-прокатного комплекса фирмы «Hanter Engineering» (США) и нереверсивного стана холодной прокатки MINO, необходимо поддерживать стабильность механических свойств готового изделия из легких алюминиевых сплавов 3307, имеющих следующий химический состав, %: 0,5–0,9 Mn; 0,8 Fe; 0,6 Si; 0,3 Cu; 0,3 Mg; 0,4 Zn; 0,1 Ti; 0,2 Cr (ГОСТ 4784-97). Промышленный сплав 3307 является многокомпонентным из-за наличия определенного количества железа и кремния. Следует отметить, что кремний сильно уменьшает растворимость марганца в алюминии. В чистом алюминии при $t = 500$ °С растворяется 0,4 % Mn, а в алюминии с 0,1 Fe и 0,65 Si — всего 0,05 % Mn.

Кроме того, соединение Al_6Mn может растворять в себе значительные количества железа. Этот раствор обозначают $Al_6(MnFe)$. С добавками кремния наряду с кристаллами Al_6Mn и Si может наблюдаться тройная фаза, представляющая собой твердый раствор на основе соединения $Al_{10}Mn_2Si$ (фаза T), которая образует скелетообразные кристаллы. При одновременном содержании железа и кремния в сплаве 3307 могут также образовываться фазы $\alpha(AlFeSi)$, $(AlMnSiFe)$.

Неоднородность данного сплава по химическому составу, в свою очередь, усиливает неравномерность деформации по объему металла. В итоге рекристаллизация начинается в небольшом числе центров, и зерна из этих центров успевают вырасти до больших размеров, прежде чем начнется рекристаллизация в остальных объемах. Величину рекристаллизованного зерна можно уменьшить быстрым нагревом нагретого материала до температуры рекристаллизации или гомогенизацией полуфабриката, выравнивающей распределение марганца по зерну.

Приведенные особенности промышленного сплава 3307 требуют выполнения анализа технологического процесса, включающего бесслитковую прокатку рулонной заготовки и стадии холодной прокатки при переработке ее в ленту. Такой анализ возможен при рассмотрении текстуры кристаллизации при бесслитковой прокатке, текстуры деформации и текстуры рекристаллизации при холодной прокатке. Изучение текстур приобретает практическое значение, если иметь представление о типе текстуры, которую дают обратные полюсные фигуры (ОПФ) [10].

Поэтому необходимо рассмотреть методы выявления текстур и получить экспериментальные результаты их определения по данным рентгенографического анализа с рекомендацией приближенных оценок полюсной плотности в отдельных точках ОПФ.

Методика исследований

Вследствие сложных особенностей воздействия при прокатке каждое зерно разбивается на разориентированные пачки скольжения (субзерна), так что текстура прокатки имеет многокомпонентный характер и ее рассеяние в пределах каждого зерна может быть значительным. Текстуру прокатки принято описывать миллеровскими индексами семейства плоскостей, преимущественно совпа-

дающих с плоскостью прокатки (hkl) и кристаллографическим направлением $[uvw]$, совпадающим с направлением прокатки [11].

Методы, позволяющие определить сложные текстуры в рулонной заготовке и холоднокатаной ленте, можно наглядно изобразить на полюсных фигурах, которые характеризуются тем, что при соответствующем вращении образца в гониометре рентгеновского дифрактометра все возможные в образце ориентировки плоскостей $\{hkl\}$ поочередно попадают в отражающее положение. При этом определяют интенсивности дифракционных пиков (I) и углы отражения (Θ), рассчитывая не только межплоскостные расстояния, но и текстуру по полюсной плотности с помощью ОПФ [12, 13]. Это стандартные проекции, которые представляют собой распределение ориентировки внешних осей в плоскости прокатки листа, например в направлении прокатки, относительно кристаллографических направлений в решетке.

Обратные полюсные фигуры строятся в области стереографического треугольника, выделенного из стандартной кубической проекции, вершинами которого являются три главных направления: $[001]$, $[110]$, $[111]$. Проводят рентгеновскую съемку плоских образцов для определения интенсивностей дифракционных линий образца ($I_{hkl}^{обп}$) и бестекстурного эталона ($I_{hkl}^{эт}$). Затем по формуле находят полюсную плотность: $P'_{hkl} = I_{hkl}^{обп} / I_{hkl}^{эт}$. Ненормированная плотность полюсов (hkl) (P'_{hkl}) отличается от истинной (P_{hkl}) на нормировочный множитель N , одинаковый для всех дифракционных пиков. Для исключения погрешности при вычислении полюсной плотности проводят операцию нормирования: $P_{hkl} = NP'_{hkl}$.

Расчет полюсной плотности рефлекса проведен методом, предусматривающим ее приближенную оценку в отдельных точках ОПФ. В этом случае используется формула

$$P_{hkl} = \frac{P'_{hkl}}{\sum_{hkl} (A_{hkl} P'_{hkl})},$$

где A_{hkl} — доля кристаллитов, рассеивающих рентгеновские лучи от определенных плоскостей; $\sum_{hkl} (A_{hkl} P'_{hkl})$ — обобщенная полюсная плотность. Значение A_{hkl} определяется долей площади поверхности стереографического треугольника вокруг нормали к плоскости (hkl), ограниченной большими кругами, делящими пополам угловые расстояния между соседними нормальными на стереографической проекции (рис. 1).

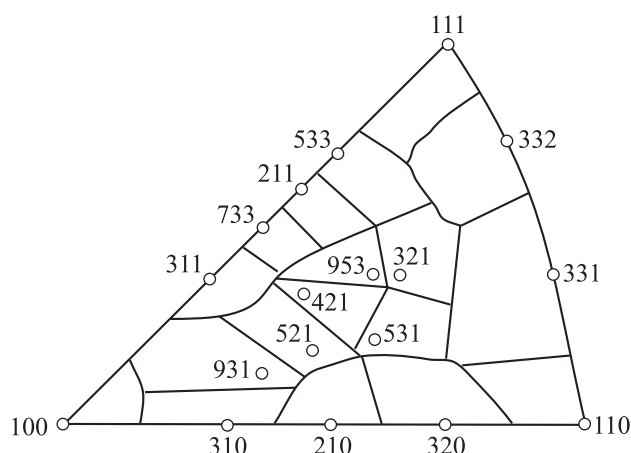


Рис. 1. Участки анализируемых нормалей в области стереографического треугольника, которые связаны с их ограниченным числом

Нормировочный множитель вычисляют по формуле

$$N = \frac{1}{\sum_{hkl} (A_{hkl} I_{hkl}^{\text{обп}} / I_{hkl}^{\text{эт}})}.$$

Суммирование в данном выражении проводят по всем дифракционным пикам. Данный метод характеризуется простотой обработки экспериментальных данных. При этом учитывается неравномерность распределения анализируемых нормалей в области стереографического треугольника, связанная с их определенным числом. Стереографический треугольник разбивают на участки, пропорциональные A_{hkl} — долям кристаллитов, рассеивающих рентгеновские лучи от плоскостей.

Характер текстуры определяется многими факторами, связанными с особенностями самой структуры материала и условиями деформирования. Кроме того, текстура рекристаллизации либо идентична текстуре деформации, либо отличается от нее. Характер текстуры рекристаллизации зависит от размера зерна, текстуры до деформации, наличия и дисперсности вторичных соединений и примесных фаз, способа получения текстуры деформации, условий нагрева и т.д. [14–18].

Изучение дифракционным методом размера зерен, частиц (или областей когерентного рассеяния) основано на изменении формы профиля дифракционного отражения при изменении размера зерен [19]. Рентгеноструктурным методом можно определить размер зерен, усредненный по исследуемому объему образца.

В общем случае, когда структурные элементы материала имеют произвольную форму, средний

размер зерен (субзерен) принято находить по формуле Дебая—Шеррера:

$$D = \frac{K_{hkl} \lambda}{W(2\Theta) \cos \Theta},$$

где λ — длина волны, для медного излучения равная $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$; $W(2\Theta)$ — интегральная ширина пиков, которая определяется шириной дифракционного пика на половине его высоты; Θ — угол Вульфа—Брэгга; K_{hkl} — постоянная Шеррера, значения которой для отражений с различными кристаллографическими плоскостями ГЦК-решетки следующие:

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
K_{hkl}	1,1547	1,0000	1,0606	1,1359	1,1547

Исследования легкого алюминиевого сплава системы Al—Mn—Fe—Si проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 при следующих параметрах: излучение — $\text{CuK}\alpha$; напряжение — 40 кВ; сила тока — 20 мА; фильтр — Ni; щель горизонтальная (трубка) — 6 мм; щель Соллера — 1,5°; щель вертикальная (трубка) — 2 мм; щель вертикальная (детектор) — 0,1 мм; щель горизонтальная регулируемая (детектор) — 10 мм; экспозиция — 2 с; шаг съемки — 0,02°.

Размеры субзерен рассчитывали по пикам интенсивностей дифрактограмм. Установлены связи между пределом текучести материала (σ_T) и размером субзерна на основании соотношения Холла—Петча: $\sigma_T = \sigma_0 + kD^{-1/2}$, где $\sigma_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} G$ — напряжение Пайерлса; k — коэффициент Петча; D — средний размер субзерна. Коэффициент Петча определяли по формуле

$$k = \frac{1,6G \sqrt{b\Theta^i}}{2\pi(1-\nu)},$$

где G — модуль сдвига ($G = 26500 \text{ МПа}$); b — модуль вектора Бюргерса ($4,02 \text{ \AA}$); Θ^i — угол разориентировки соседних субзерен (порядка 0,0523 рад); ν — коэффициент Пуассона ($\nu = 0,32$).

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 приведена дифрактограмма образца рулонной заготовки толщиной $S = 6 \text{ мм}$, полученной способом бесслитковой прокатки, а на рис. 3 — образцов ленты с соответствующими толщинами после различных проходов холодной прокатки (с полным отжигом на 7-м проходе). На основании

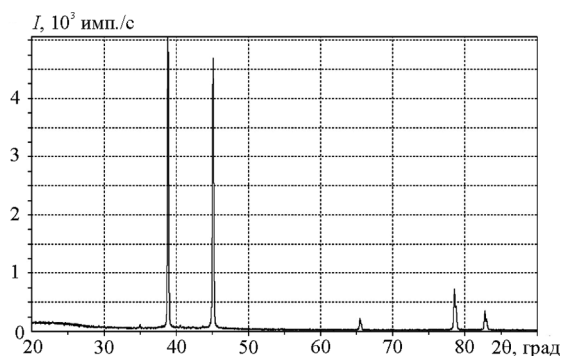
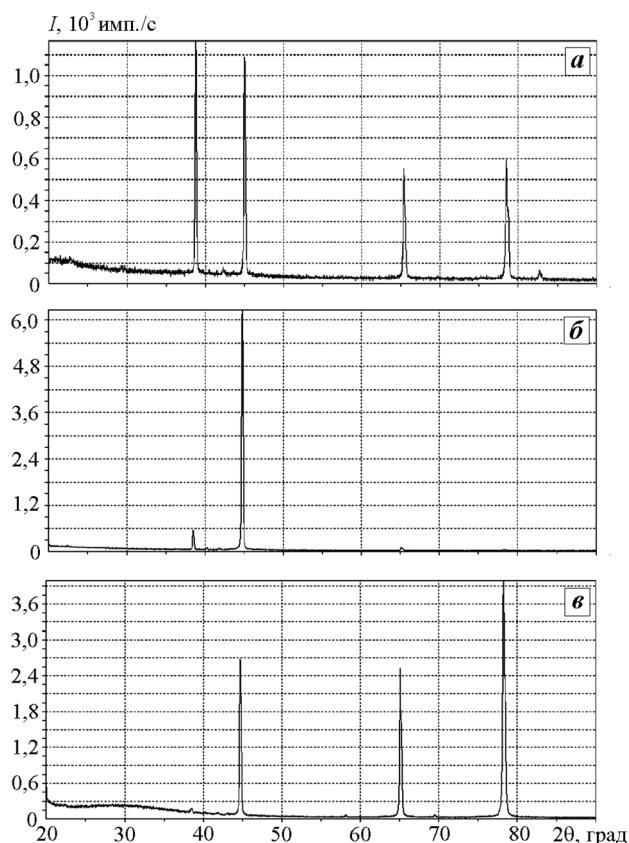


Рис. 2. Дифрактограмма образца рулонного материала толщиной 6 мм, полученного способом бесслитковой прокатки



информации с дифрактограмм, сведенной в табл. 1 и 2, определили:

- межплоскостное расстояние d и индексы интерференции hkl отражающих плоскостей, которые позволили рассчитать параметры элементарной ячейки кубической решетки матрицы алюминиевого сплава;

- перераспределение интенсивностей дифракционных пиков, которые указывают на наличие преимущественной кристаллографической ориентации. После каждого прохода прокатки дифракционные пики перераспределяются по интенсивности между кристаллографическими плос-

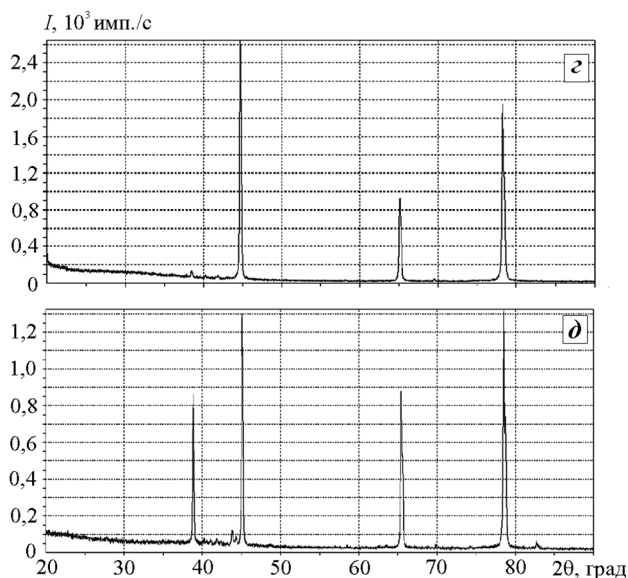


Рис. 3. Дифрактограммы образцов рулонного материала толщиной, мм: 4,0 (а), 0,72 (б), 0,50 (в), 0,26 (г) и 0,10 (д), полученных после 1-го (а), 6-го (б), 7-го с полным отжигом (в), 8-го (г) и 9-го (д) проходов холодной прокатки

Таблица 1

Данные расчета истинной и ненормированной плотностей полюсов (hkl) для образца толщиной 6 мм, полученного способом бесслитковой прокатки

(hkl)	$I_{обр}$, имп./с	2Θ , град	P'_{hkl}	$A_{hkl}P'_{hkl}$	P_{hkl}
(111)	5060	38,8570	50,600	6,072	1,263
(200)	4700	45,1076	114,634	7,336	2,862
(220)	201	65,5417	6,281	0,452	0,024
(311)	700	78,5589	23,333	6,346	0,582
(222)	320	82,7730	80,000	19,840	1,997
$\sum_{hkl} A_{hkl}P'_{hkl} = 40,046$					

Таблица 2

Данные расчета истинной и ненормированной плотностей полюсов (hkl) для образцов, полученных на различных проходах холодной прокатки

Толщина образца (<i>S</i>), мм	(<i>hkl</i>)	<i>I</i> _{обр} , имп./с	2Θ, град	<i>P</i> ' _{<i>hkl</i>}	<i>A</i> _{<i>hkl</i>} <i>P</i> ' _{<i>hkl</i>}	<i>P</i> _{<i>hkl</i>}
После 1-го прохода						
4,00	(111)	1110	38,8055	11,100	1,332	0,916
	(200)	1020	45,0366	24,878	1,592	2,054
	(220)	526	65,3901	16,437	1,183	1,357
	(311)	575	78,4925	19,166	5,213	1,582
	(222)	45	82,7151	11,250	2,790	0,928
$\sum_{hkl}(A_{hkl}P'_{hkl}) = 12,110$						
После 6-го прохода						
0,72	(111)	480	38,5114	4,800	0,576	0,406
	(200)	6049	44,7675	147,536	9,442	12,491
	(220)	90	65,1311	2,812	0,202	0,238
	(311)	32	78,2663	1,066	0,289	0,090
	(222)	21	82,4650	5,250	1,302	0,444
$\sum_{hkl}(A_{hkl}P'_{hkl}) = 11,811$						
После 7-го прохода и полного отжига (<i>t</i> = 350 °С, τ = 30 мин)						
0,50	(111)	70	38,5057	0,700	0,084	0,001
	(200)	2506	44,7500	61,121	3,911	0,023
	(220)	2355	65,1063	73,593	5,298	1,703
	(311)	3739	78,2414	124,633	33,900	2,885
	(222)	—	—	—	—	—
$\sum_{hkl}(A_{hkl}P'_{hkl}) = 43,193$						
После 8-го прохода						
0,26	(111)	68	38,5048	0,680	0,081	0,029
	(200)	2495	44,7559	60,853	3,894	2,643
	(220)	859	65,1074	26,843	1,932	1,166
	(311)	1804	78,2358	60,133	16,366	2,612
	(222)	12	82,4105	3,000	0,744	0,130
$\sum_{hkl}(A_{hkl}P'_{hkl}) = 23,017$						
После 9-го прохода						
0,10	(111)	850	38,8570	0,850	0,102	0,005
	(200)	1300	45,1076	31,707	0,020	0,001
	(220)	880	65,5417	27,50	1,980	0,115
	(311)	1310	78,5589	43,66	11,875	0,695
	(222)	50	82,7730	12,50	3,100	0,181
$\sum_{hkl}(A_{hkl}P'_{hkl}) = 17,077$						

костями, и от прохода к проходу прокатки это перераспределение все более заметно;

- перераспределение интенсивностей, наблюдаемое на рентгенограмме образца толщиной

0,50 мм (см. рис. 3, в) после обжатия на величину деформации 88 % и отжига ($t = 350^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин) по отношению к предыдущему образцу толщиной 0,72 мм (см. рис. 3, б). Место отжига между толщи-

Таблица 3

Углы отражения, индексы интерференций отражающих плоскостей, межплоскостные расстояния, интенсивности бестекстурного эталона и коэффициенты A_{hkl} алюминия

2 Θ , град	HKL	d , Å	$I_{hkl}^{эт}$, имс./с	A_{hkl}
38,50	111	2,336	100	0,120
44,80	200	2,021	41	0,064
65,10	220	1,432	32	0,072
78,30	311	1,220	30	0,272
82,50	222	1,168	4	0,248

нами 0,50 и 0,26 мм определено подбором за счет сближения значения обобщенной полюсной плотности ($\Sigma AP'_{hkl}$), вычисленного с помощью рентгенограммы образца толщиной 0,50 мм, со значением обобщенной полюсной плотности, найденным из рентгенограммы образца толщиной 6 мм. Такое сближение удалось осуществить после поочередного выполнения указанного отжига следующих образцов: толщиной $S = 4,0$ мм 1-го прохода холодной прокатки; с $S = 2,70$ мм 2-го прохода; $S = 1,95$ мм 3-го прохода; $S = 1,50$ мм 4-го прохода; $S = 1,20$ мм 5-го прохода; $S = 0,72$ мм 6-го прохода и, наконец, $S = 0,50$ мм 7-го прохода. В последнем случае достигли сближения со значением обобщенной полюсной плотности, полученным из рентгенограммы образца толщиной 6 мм. Это подтверждено соответствующими результатами расчета, приведенными в табл. 1 и 2;

Таблица 4

Результаты расчетов и механических испытаний

S , мм	D , Å	$D^{-1/2}$	k	σ_T , МПа	
				Расчет	Эксперимент
6,00	537,1984	0,043145	4555,44	203,17	104,77
4,00	540,0801	0,04303	4558,462	202,77	192,72
2,70	460,2203	0,046614	4557,557	219,07	259,1
1,95	527,9257	0,043522	4558,79	205,03	230,62
1,50	491,7121	0,045097	4567,006	212,58	229,95
1,20	492,5233	0,04506	4567,751	212,44	256,95
0,72	529,4315	0,043461	4568,225	205,16	157,56
0,50 (отжиг, $t = 350$ °С, $\tau = 30$ мин)	491,3062	0,045115	4568,659	212,74	129,76
0,262	583,0594	0,041414	4568,992	195,84	122,2
0,102	439,8031	0,042271	4569,709	267,61	224,92

• регламентируемая прочность ленты из данного сплава обеспечивается за счет последующих проходов холодной прокатки отожженной ленты толщиной 0,50 мм до $S = 0,26$ мм 8-го прохода и до $S = 0,10$ мм 9-го прохода. Это подтверждено данными, приведенными в табл. 4.

• принадлежность фаз, присутствующих в сплаве (фазы α -Al). Кроме того, на рентгенограммах обнаружены дополнительные дифракционные пики, не относящиеся к спектру α -Al, что свидетельствует о присутствии дополнительных фаз на основе алюминия (Al_6Mn либо примесные фазы из вторичного алюминия). Соединение Al_6Mn совместно с алюминием дают эвтектику, содержащую 1,95 % Mn.

Для алюминиевых сплавов можно воспользоваться данными об интенсивностях дифракционных пиков и коэффициентах A_{hkl} (табл. 3) и не проводить рентгеновской съемки эталона [20].

Полюсную плотность P_{hkl} при этом рассчитывают по приведенным формулам. Необходимые для расчета интенсивности бестекстурного эталона и значения A_{hkl} для дифракционных линий на рентгенограммах алюминия берут из табл. 3. Интенсивности, соответствующие углу отражения на дифрактограммах, и вычисленные значения полюсной плотности образцов различной толщины, отвечающей определенному проходу прокатки, занесены в табл. 1, 2.

Достаточно указать значения полюсной плотности около точки элементарного треугольника, соответствующей индексам (hkl). При этом сум-

ма $\sum (A_{hkl} P'_{hkl})$, соответствующая обобщенной полюсной плотности (суммирование проводят по всем дифракционным пикам, см. табл. 1, 2), определяет смену функции в отношении к толщине листа.

Результаты расчетов предела текучести (σ_T) по размерам субструктуры представлены в табл. 4. Проведена обработка экспериментальных значений σ_T с помощью программного комплекса «Minitab», в котором имеется процедура воспроизводимости для нормального распределения статистических данных.

Субзерна определяют малоугловую границу и смену состава системы скольжения деформируемого материала. В качестве постоянной разблокировки можем принять коэффициент Петча k , но рассматривать его только в границах определенного субструктурного диапазона.

Заключение

При прокатке возникает ячеистая субструктура деформируемого материала, которая характеризуется средним размером D (областью когерентного рассеяния рентгеновских лучей). Выделенные интервалы по толщине (S), определяющие проходы холодной прокатки по характеру изменения обобщенной полюсной плотности, указывают на наличие аккумулируемой пластической деформации, а их стык соответствует отжигу.

По результатам исследования было рекомендовано изменить максимальное обжатие листового полуфабриката с 95 до 88 %, что привело к введению отжига именно после 7-го прохода. Это позволило воспрепятствовать образованию микротрещин на кромках холоднокатаного рулона. Степень обжатия при прокатке выбирается не только в зависимости от пластичности материала, но и с учетом установленной текстурованности материала, определяемой толщиной ленты. Используя вышеуказанные данные, необходимо проводить полный отжиг между проходами холодной прокатки согласно текстуре и структуре материала.

Литература

1. Эрхард Г. Непрерывное литье / Пер. с нем. Под ред. В.И. Добаткина. М.: Metallurgizdat, 1961.
2. Черняк С.Н., Коваленко П.А., Симонов В.Н. Бесслитковая прокатка алюминиевой ленты. М.: Metallurgia, 1976.
3. Напалков В.И., Черепок Г.В., Махов С.В., Черновол Ю.М. Непрерывное литье алюминиевых сплавов. М.: Ин-термет Инжиниринг, 2005.
4. Slokyer M.Yun., Hunt J.D. Twin roll casting of aluminium alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2000. Vol. 280. P. 116–123.
5. Haga T., Takahashi R., Kawa M., Watari H. A vertical-type twin roll caster for aluminium alloy strips // Mater. Process. Technol. 2003. Vol. 140. P. 610–615.
6. Haga T., Suzuki S. Study on high-speed twin roll caster for aluminium alloys // Mater. Process. Technol. 2003. Vol. 143–144. P. 895–900.
7. Haga T., Suzuki S. Melt ejection twin roll caster for the strip casting of aluminium alloy // Mater. Process. Technol. 2003. Vol. 137. P. 92–95.
8. Арышенский В.Ю., Гречникова А.Ф., Ерисов Я.А. Влияние параметров текстуры и структуры на предельное формоизменение обшивочных листов при обтяжке // Вестн. СГАУ. 2012. No. 2. С. 117–124.
9. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд. М.: МИСиС, 2005.
10. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Распоргуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пос. 4-е изд., доп. и перераб. М.: МИСиС, 2002.
11. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / Пер. с англ. К.Н. Золотовой, Д.О. Чаркина. Под ред. В.П. Зломанова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
12. Бернштейн М.Л., Рахштадт А.Г. Металловедение и термическая обработка стали. В 3 т. Т. 1. Методы испытаний и исследования. В 2 кн. Кн. 2. М.: Металлургия, 1991.
13. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля: М.: Техносфера, 2004.
14. Гречников Ф.В. Деформирование анизотропных материалов (резервы интенсификации). М.: Машиностроение, 1998.
15. Sachdev A.K. Development of an aluminium sheet alloy with improved formability // Metall. Mater. Trans. 1990. Vol. 21A. P. 165–168.
16. Handbook of aluminium. Vol. 1. Physical metallurgy and processes. / Eds. G.E. Totten, D.S. MacKenzie. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 2003.
17. Черепок Г.В., Федоров М.В. Влияние наследственности на структуру и свойства слитков из алюминиевых деформируемых сплавов // Изв. Самарского науч. центра РАН. 1999. No. 2. С. 294–301.
18. Арышенский Е.В., Журавель Л.В., Арышенский В.Ю., Беглов Э.Д. Влияние разупрочнения на механические

свойства и штампуемость ленты из сплава 3140 // *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2014. No. 1. С. 13—16.

19. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., испр. М.: Физматлит, 2007.
20. Журавель Л.В., Неведов С.А. Рентгенография металлов: Учеб. пос. Самара: Изд-во «Самарский университет», 2012.

References

1. Erhard G. Nepreryvnoe lit'ye [Continuous casting]. Transl. german. Ed. V.I. Dobatkin. Moscow: Metallurgizdat, 1961.
2. Chernyak S.N., Kovalenko P.A., Simonov V.N. Besslitkovaya prokatka alyuminievoi lenty [Noningot rolling of aluminium strips]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
3. Napalkov V.I., Cherepok G.V., Makhov S.V., Chernovol Yu.M. Nepreryvnoye lit'ye alyuminievykh splavov [Continuous casting of aluminium alloys]. Moscow: Intermet Engineering, 2005.
4. Slokyer M.Yun., Hunt J.D. Twin roll casting of aluminium alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. Vol. 280. P. 116—123.
5. Haga T., Takahashi R., Kawa M., Watari H. A vertical-type twin roll caster for aluminium alloy strips. *Mater. Process. Technol.* 2003. Vol. 140. P. 610—615.
6. Haga T., Suzuki S. Study on high-speed twin roll caster for aluminium alloys. *Mater. Process. Technol.* 2003. Vol. 143—144. P. 895—900.
7. Haga T., Suzuki S. Melt ejection twin roll caster for the strip casting of aluminium alloy. *Mater. Process. Technol.* 2003. Vol. 137. P. 92—95.
8. Aryshensky V.Yu., Grechnikova A.F., Erisov Ya.A. Vliyanie parametrov tekstury i struktury na predel'noe formoizmenenie obshivochnykh listov pri obtyazhke [The influence of the texture and patterns on the marginal deformation of the cladding sheets at the wrapping]. *Vestnik SSAU*. 2012. No. 2. P. 117—124.
9. Gorelik S.S., Dobatkin S.V., Kaputkina L.M. Recrystallization of metals and alloys. 3 publ. Moscow: MISIS, 2005.
10. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. Rentgenograficheskiy i elektronnoopticheskiy analiz [X-ray and electron-optical analysis]. 4 publ. Moscow: MISIS, 2002.
11. Gottshain G. Fiziko-khimicheskie osnovy materialovedeniya [Physico-chemical basis of materials science]. Transl. engl. K.N. Zolotova, D.O. Charkin. Ed. V.P. Zlotmanov. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2009.
12. Bernshtein M.L., Rakhshadt A.G. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka stali. Vol. 1. Metody ispytaniy i issledovaniya [The materials science and heat treatment of steel. Vol. 1. Test methods and research]. Moscow: Metallurgiya, 1991.
13. Brandon D., Kaplan W. Mikrostruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolya [The microstructure of the materials. Methods of study and control]. Moscow: Tekhnosfera, 2004.
14. Grechnikov F.V. Deformirovanie anizotropnykh materialov (rezervy intensivifikatsii) [Deformation of anisotropic materials (reserves of intensification)]. Moscow: Mashinostroenie, 1998.
15. Sachdev A.K. Development of an aluminium sheet alloy with improved formability. *Metall. Mater. Trans.* 1990. Vol. 21A. P. 165—168.
16. Handbook of aluminium. Vol. 1. Physical metallurgy and processes. Eds. G.E. Totten, D.S. MacKenzie. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 2003.
17. Cherepok G.V., Fedorov M.V. Vliyanie nasledstvennosti na strukturu i svoystva slitkov iz alyuminievykh deformiruemyykh splavov [The influence of heredity on the structure and properties of ingots from wrought aluminium alloys]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 1999. No. 2. P. 294—301.
18. Aryshensky E.V., Zhuravel L.V., Aryshensky V.Yu., Beglov E.D. Vliyanie razuprochneniya na mekhanicheskie svoystva i shtampuemost' lenty iz splava 3140 [The effect of softening on the mechanical properties and stampability of the alloy ribbon 3140]. *Metallavedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2014. No. 1. P. 13—16.
19. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostруктуры, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow: Fizmatlit, 2007.
20. Zhuravel' L.V., Nefedov S.A. Rentgenografiya metallov [Radiography of metals]. Samara: Samarskii Universitet, 2012.

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК КАЛЬЦИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА МЛ5 (AZ91)

© 2016 г. И.В. Плисецкая, А.В. Колтыгин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.11.14 г., доработана 15.01.15 г., подписана в печать 19.01.15 г.

Исследовано влияние добавок кальция (от 0,1 до 1,0 мас.%) на фазовый состав и температуру солидуса магниевых сплавов МЛ5. Кальций в процессе кристаллизации сплава в присутствии алюминия переходит в интерметаллическое соединение переменного состава, содержащее Al (53,4–57,4 %), Ca (42,6–42,8 %), Mg (0,002–3,8 %), которое вырождается с понижением температуры в соединение Al_2Ca . Проанализировано влияние кальция на количество фаз $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_2Ca и его распределение в структуре литого и термообработанного сплава МЛ5. С помощью микроанализа выявлено, что кальций и алюминий концентрируются по границам твердого магниевого раствора. Показано, что для получения удовлетворительных механических свойств выплавку и заливку магниевых сплавов, содержащих кальций, необходимо проводить по технологическому процессу, предотвращающему загрязнение металла грубыми включениями. Установлено, что малые добавки кальция (до 1 мас.%) повышают температуру возгорания и снижают окисляемость сплава при повышенных температурах (до 715 °С). Определено влияние элегаза на угар кальция в процессе бесфлюсовой плавки.

Ключевые слова: магниевый сплав, кальций, ProCast, ThermoCalc, флюсовая плавка, бесфлюсовая плавка, макроструктура, микроструктура, угар кальция, литье магния.

Плисецкая И.В. — канд. техн. наук, инженер кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: inga.plisetskaya@gmail.com.

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

Для цитирования: Плисецкая И.В., Колтыгин А.В. Влияние малых добавок кальция на структуру и свойства сплава МЛ5 (AZ91) // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 65–74.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-65-74.

Plisetskaya I.V., Koltygin A.V.

Influence of small calcium additives on the structure and properties of ML5 (AZ91) alloy

The influence of calcium additives (from 0,1 to 1,0 wt.%) on the phase composition and the solidus temperature of ML5 magnesium alloy was studied. During the alloy crystallization in the presence of aluminum, calcium forms an intermetallic compound with a variable composition containing Al (53,4–57,4 %), Ca (42,6–42,8 %) and Mg (0,002–3,8 %). As the temperature decreases, this compound degenerates to Al_2Ca combination. The impact of calcium on the number of $Mg_{17}Al_{12}$ and Al_2Ca phases as well as its distribution in the structure of the cast and heat-treated ML5 alloy was analyzed. By means of the electron microprobe analysis, it was found that calcium and aluminum were concentrated along the boundaries of the solid magnesium solution. It was shown that satisfactory mechanical properties of magnesium alloys containing calcium could only be acquired by their smelting and casting according to the process preventing metal contamination with rough inclusions. It was found that small calcium additions (up to 1 wt.%) increased combustion temperature and reduced the oxidation of the alloy at elevated temperatures (up to 715 °C). The effect of sulfur hexafluoride on the loss of calcium in flux-free melting was found.

Keywords: magnesium alloy, calcium, ProCast, ThermoCalc, flux melting, flux-free melting, microstructure, loss of calcium, magnesium castings.

Plisetskaya I.V. — Cand. Sci. (Tech.), engineer, Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology «MISIS» (NITU «MISIS») (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: inga.plisetskaya@gmail.com.

Koltygin A.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate professor, Department of FT&MAW, NITU «MISIS». E-mail: misistlp@mail.ru.

Citation: Plisetskaya I.V., Koltygin A.V. Vliyanie malykh dobavok kal'tsiya na strukturu i svoystva splava ML5 (AZ91). Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2016. No. 3. P. 65–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-65-74.

Введение

В последние годы возросли производство и потребление магниевых сплавов, особенно в автомобильной промышленности зарубежных стран [1, 2].

Однако их применение в авто- и приборостроении сдерживалось высокой стоимостью магния и легирующих компонентов [3]. Магниевые спла-

вы рассматривали в основном как материалы для летательных аппаратов и других конструкций, в которых снижение массы имеет важнейшее значение. В этих случаях высокую стоимость сплавов считали оправданной даже тогда, когда в их состав для повышения прочности вводили дефицитные элементы — церий, неодим, иттрий, торий, цирконий и серебро [4, 5]. Для широкого использования в других областях стоимость магниевых сплавов должна быть более низкой, чтобы оправдать их выбор. Поэтому применение дорогих легирующих элементов нецелесообразно. Технология производства Mg-сплавов для новых областей использования также должна обеспечивать достаточно низкую стоимость готовых изделий [6].

Одной из главных причин возникновения брака в Mg-сплавах является высокая склонность магния к окислению и возгоранию, связанная, прежде всего, с недостаточными защитными свойствами оксидной пленки [7, 8], образующейся на поверхности расплава в процессе плавки и заливки металла. Поэтому одно из направлений, по которому совершенствуются Mg-сплавы, — это увеличение температуры возгорания на воздухе и снижение окисления при повышенных температурах в процессе приготовления и литья сплавов [9, 10]. Недостаточная защищенность магния от контакта с кислородом воздуха создает значительные проблемы и при эксплуатации изделий, повышая их пожароопасность. Использование разных добавок, улучшающих защитные свойства оксидной пленки, во многом позволяет решить проблему возгораемости Mg-сплавов или, по крайней мере, увеличить температуру их возгорания. Кальций является одним из элементов, который может повысить сопротивляемость магниевого сплава к окислению, а также участвовать в измельчении структурных составляющих литого металла [11, 12].

В нашей стране магниевые сплавы с добавками кальция еще не получили распространения из-за недостаточности данных о его влиянии на структуру и свойства сплавов. Плавка Mg-сплавов, содержащих кальций, традиционными способами ведет к его потерям, особенно при длительной выдержке расплава при высоких температурах [13], и загрязнению отливок грубыми неметаллическими включениями. С этим во многом связан тот факт, что Mg-сплавы с добавками Ca не применяются в промышленном производстве России. Однако мировой опыт показывает, что такие сплавы могут быть успешно использованы при производстве

отливок [10]. Весьма широкое распространение получили сплавы системы Mg—Al—Ca—X, применяемые в качестве замены традиционных сплавов типа МЛ5 (AZ91). В связи с этим возникла идея использования кальция в качестве дополнительного легирующего компонента сплава с целью улучшения его эксплуатационных свойств, в частности повышения температуры возгорания сплава в процессе плавки и литья. Тем не менее влияние Ca на структуру и свойства сплава МЛ5 (AZ91), равно как и поведение этого элемента в процессе плавки и литья, изучено недостаточно.

Целью данной работы было изучение поведения кальция в процессе литья в условиях бесфлюсовой и флюсовой плавки, а также его влияния на структуру и свойства сплава МЛ5 (AZ91).

Методика проведения исследований

Исследовали магниевый сплав МЛ5 (AZ91) с добавками кальция от 0,1 до 1,0 мас.%. Сплавы для исследования получали двумя стандартными способами плавки: бесфлюсовой (в атмосфере аргона с 0,5 % элегаза) и с применением флюса (ФЛ10 состава, мас.%: 20—35 MgCl_2 , 16—29 KCl , 8—12 BaCl_2 , 14—23 CaF_2 , 14—23 MgF_2 , 0,5—0,8 B_2O_3).

Кальций в расплав вводили лигатурой Mg—30%Ca, которую получали при помощи флюсовой плавки. В качестве шихтовых материалов применяли чушковый магний марки Мг95 и гранулированный кальций.

Химический состав всех образцов определяли спектральным методом на многоканальном оптическом эмиссионном спектрометре с цифровым генератором фирмы «Thermo Fisher Scientific» (Швейцария) модели ARL 4460 на базе программного обеспечения OXSAS.

Для измерения температуры возгорания магниевого сплава с различным содержанием кальция (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 %) были изготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 20 мм, которые помещали в алундовый тигель комнатной температуры. Затем тигель постепенно нагревали со скоростью 5 °С/мин в печи сопротивления до появления первых очагов возгорания на поверхности металла. Температуру образцов фиксировали с помощью хромель-алюмелевой термопары типа ТХА, подключенной к термоизмерителю.

Скорость выгорания кальция из магниевого расплава при бесфлюсовой плавке определяли металлографическим способом. Для этого в стальной

тигель помещали магниевый марки Мг95 и нагревали его в печи сопротивления в защитной атмосфере. Отбор расплава, нагретого до температуры 720—740 °С, осуществляли один раз до введения кальция и через каждые 20 мин после его введения в течение 2 ч. Кальций вводили в металлическом виде в количестве 2 % от массы расплава одновременно. Образцы отливали в формы из песчано-глинистой смеси. Угар кальция оценивали металлографическим методом по изменению структуры литого металла путем определения доли эвтектической составляющей в литой структуре двойного сплава Mg—Ca.

Исследования тепловых эффектов, возникающих при нагреве и охлаждении модифицированных Mg-сплавов, с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии проводили с использованием комплексной модульной установки для термического анализа «SETSYS evolution TG-DSC/DTA 1750» производства компании SETARAM (Франция). Экспериментальные образцы представляли собой выточенные металлические цилиндры, близкие по диаметру внутреннему диаметру тигля, массой 40—60 г. Нагрев осуществляли до температуры 650 °С со скоростью 10 °С/мин, охлаждение — со скоростями 5 и 40 °С/мин. Результаты диагностировались на участке нагрева и охлаждения образца.

Для определения механических свойств образцов проводили испытания на растяжение на универсальной испытательной машине «Z250 Zwick/Roell» (Германия). Были взяты отдельно отлитые цилиндрические образцы диаметром 12 мм и пятикратной расчетной длиной, которая составляла 60 мм. Скорость растяжения — 10 мм/мин, температура испытания — комнатная.

Моделирование теплофизических свойств исследуемых сплавов осуществляли с использованием термодинамической базы данных магниевых сплавов программного пакета «ProCast» и TCW5 (база TTMG3). Термодинамические расчеты взаимодействия сплава, содержащего кальций, с защитной атмосферой печи в процессе плавки проводили в программе «HSC Chemistry 6».

Результаты исследований и их обсуждение

Влияние добавок кальция на фазовый состав и температуру солидуса сплава МЛ5

Фазовый состав магниевых сплавов МЛ5 меняется при добавлении малого количества кальция

[14]. Расчетами в программе TCW5 показано, что кальций в процессе кристаллизации сплава в присутствии алюминия переходит в интерметаллическое соединение переменного состава, содержащее Al (53,4—57,4 %), Ca (42,6—42,8 %), Mg (0,002—3,8 %), имеющее в высокотемпературной области примерную химическую формулу $\text{Al}_{24}\text{Ca}_{13}\text{Mg}_2$. С понижением температуры, при равновесных условиях кристаллизации, эта фаза вырождается в соединение Al_2Ca .

Структурными составляющими сплавов системы Mg—Al—Zn—Mn при комнатной температуре являются первичные кристаллы α -(Mg), двойные соединения Al_2Ca , Al_4Mn и γ -фаза ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), образующиеся по эвтектической реакции $L \rightarrow \alpha$ -(Mg) + Al_4Mn + $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. При добавлении кальция в сплавы системы Mg—Al—Zn—Mn структурными составляющими полученных сплавов будут первичные кристаллы α -(Mg), двойные соединения Mg_2Ca (при доле кальция до 0,5 %) или Al_2Ca (при содержании кальция более 0,5 %), Al_4Mn и γ -фаза ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), образующиеся по эвтектической реакции $L \rightarrow \alpha$ -(Mg) + Al_2Ca + Al_4Mn + $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ в конце кристаллизации [15, 16].

Были рассчитаны температуры ликвидуса и солидуса сплавов МЛ5 и МЛ5+(0,2;0,5;1,0)%Ca при равновесной и неравновесной кристаллизации, затем полученные данные сравнивали с результатами DTA образцов сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Ca. Исходя из полученных данных было выявлено, что малые добавки кальция (до 0,2 %) влияют на интервал кристаллизации сплава МЛ5. При наличии кальция понижается температура солидуса при практически неизменном ликвидусе и, таким образом, увеличивается равновесный интервал кристаллизации сплава. Изменение интервала кристаллизации сплавов МЛ5 и МЛ5+(0,2; 0,5; 1,0)%Ca при равновесной и неравновесной кристаллизации показано на рис. 1.

Было установлено, что расчеты температуры ликвидуса в программах «ProCast» и «ThermoCalc» дают завышенные результаты по сравнению с теми, которые были получены с помощью DTA. Связано это с тем, что при $t \sim 610$ °С выделяется высокотемпературная фаза Al_8Mn_5 . Так как количество этой фазы очень мало (около 0,2 мас.%), температурой ликвидуса можно считать температуру начала кристаллизации твердого раствора на основе магния. Равновесная температура солидуса, рассчитанная в «ProCast», близка к полученной с помощью DTA.

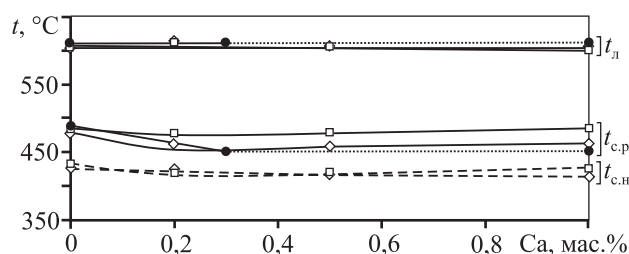


Рис. 1. Изменение температур ликвидуса и солидуса сплава МЛ5 при добавлении от 0,2 до 1,0 % Са по результатам моделирования и DTA

$t_{\text{л}}$ — температура ликвидуса сплава, $t_{\text{с.р}}$ — температура солидуса равновесная (расчетные данные), $t_{\text{с.н}}$ — температура солидуса неравновесная, рассчитанная по модели Шейла—Гулливера
 □ — моделирование «ProCast», ◇ — моделирование в «Thermo-Calc», ● — результаты измерений

Влияние кальция на количество фаз $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ и Al_2Ca и его распределение в структуре литого и термообработанного сплава МЛ5

Результаты расчетов в программе TCW5 показали, что с ростом содержания Са количество фазы Al_2Ca увеличивается, а фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ — уменьша-

ется (рис. 2). Для расчетов использовали средний состав сплава МЛ5 по ГОСТ 2856-79, %: Al — 8,5, Mn — 0,3, Zn — 0,6, ост. Mg. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в литературе [11].

Было изучено распределение фаз $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ и Al_2Ca в структуре сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Са в литом и термообработанном состояниях методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На рис. 3 представлены микроструктура сплава МЛ5 и распределение основных легирующих компонентов в нем. В сплаве МЛ5 по границам дендритных ячеек твердого раствора на основе магния расположена фаза $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Выделения фазы, содержащей марганец, имеют округлую компактную форму и распределены неравномерно по объему. Цинк распределен по всему объему образца с некоторым повышением концентрации в областях залегания интерметаллической фазы.

В литом образце сплава МЛ5+0,2%Са распределение легирующих компонентов сходно со сплавом МЛ5 (рис. 4). Кальций образует с алюминием

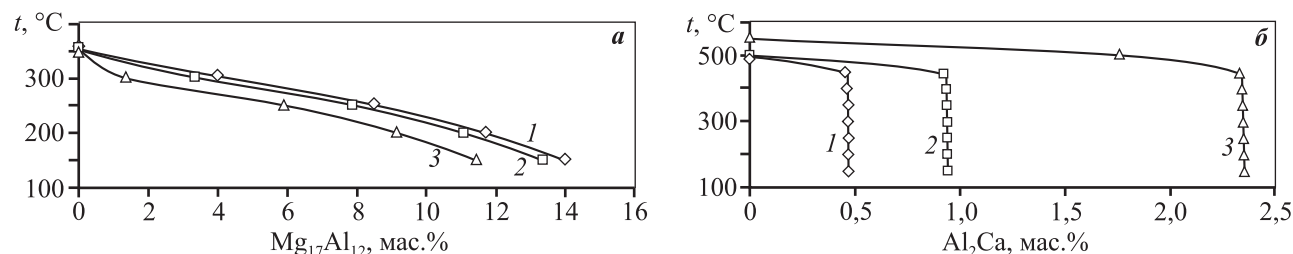


Рис. 2. Зависимость количества фаз $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (а) и Al_2Ca (б) от температуры при различном содержании кальция Са, мас. %: 0,2 (1), 0,4 (2), 1,0 (3)

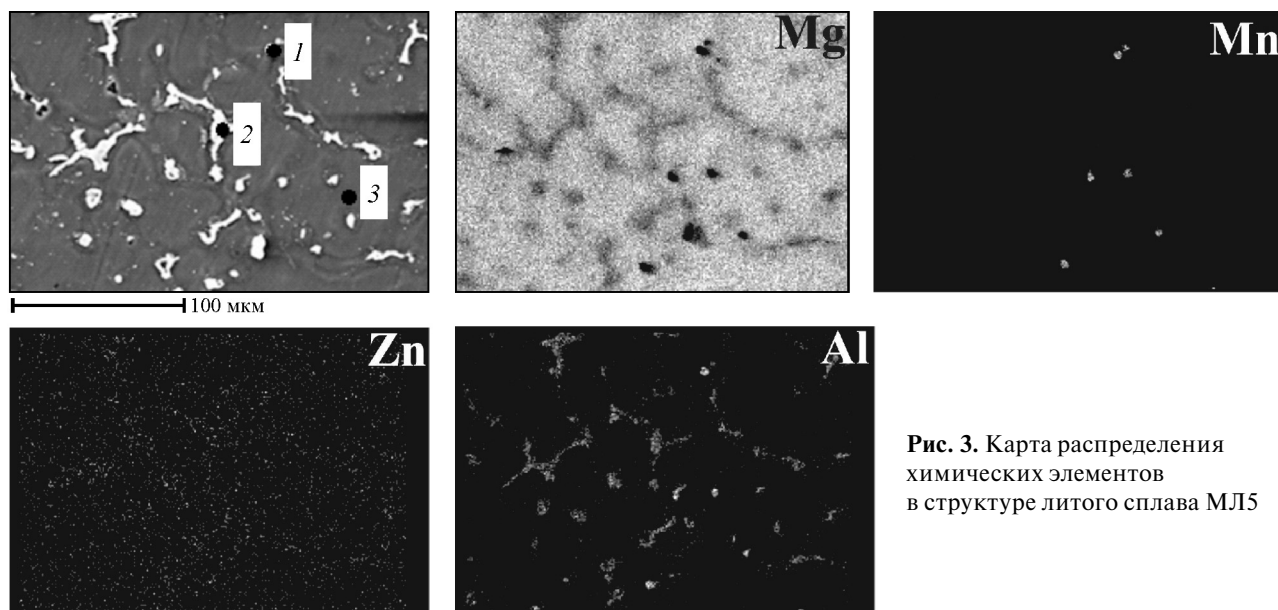


Рис. 3. Карта распределения химических элементов в структуре литого сплава МЛ5

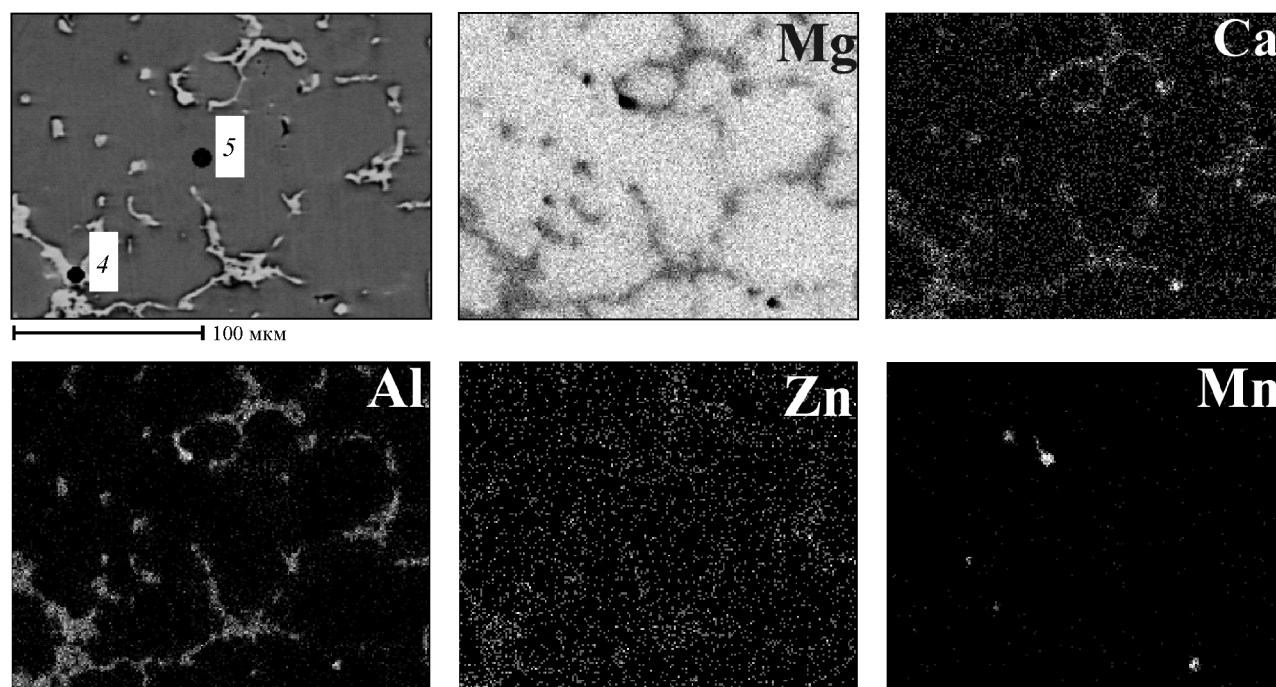


Рис. 4. Карта распределения химических элементов в структуре литого сплава МЛ5+0,2%Са

Таблица 1

Содержания элементов, % (мас./ат.), в различных областях структуры литого сплава МЛ5

Область (см. рис. 3 и 4)	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ca
1	1,3/2,1	37,7/54,2	—	58,2/41,1	0,9/1,2	1,8/1,2	—
2	64,8/68,8	30,7/29,4	4,3/1,7	—	—	—	—
3	94,8/95,4	4,9/4,5	0,2/0,1	—	—	—	—
4	58,9/63,5	34,0/33,0	4,5/1,8	—	—	—	2,4/1,6
5	95,1/95,6	4,9/4,4	—	—	—	—	—

соединение Al_2Ca , которое распределено по границам зерен в местах залегания фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Количество фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ уменьшается из-за расходования части алюминия на образование фазы Al_2Ca .

С помощью микрорентгеноспектрального анализа было проведено исследование химического состава фазовых составляющих образцов сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Са. Содержание элементов в этих сплавах в литом состоянии в отмеченных на рис. 3 и 4 областях представлено в табл. 1. В области 4 залегают интерметаллидная фаза $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ и фаза Al_2Ca , в которых также концентрируется Zn. Область 5 идентифицируется как твердый раствор легирующих компонентов в магнии.

Также были исследованы сплавы МЛ5 и МЛ5+0,2%Са после прохождения термической

обработки (ТО), которая способствует растворению избыточных фаз и повышению пластичности и прочности сплава [17]. Литейные магниевые сплавы, содержащие кальций, подвергались ТО по режиму Т4 (ГОСТ 2856-79). На рис. 5 представлена микроструктура сплава МЛ5 после ТО. Можно заметить, что фаза $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ растворилась, остались только мелкие включения алюминиево-марганцевой фазы.

На рис. 6 показана микроструктура термообработанного сплава МЛ5 с 0,2 % Са. Заметно, что кальций и алюминий сконцентрированы по границам твердого раствора и не до конца растворились в твердом растворе на основе магния в процессе ТО.

В табл. 2 приведены содержания элементов в отмеченных на рис. 5 и 6 областях. Область 8 иден-

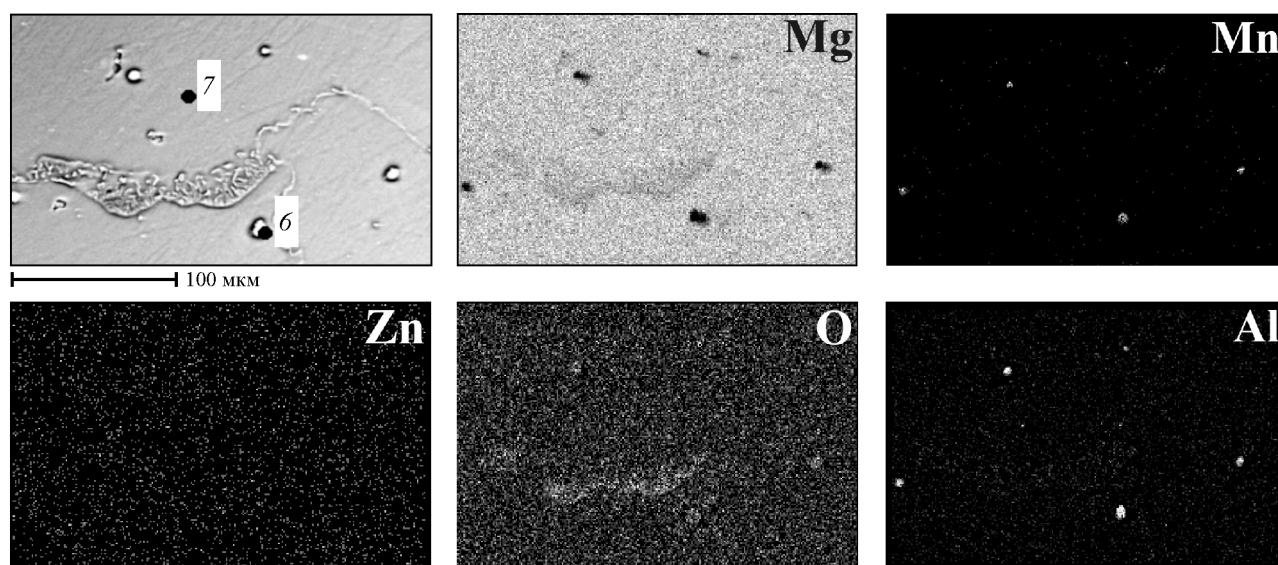


Рис. 5. Карта распределения элементов в термообработанном сплаве МЛ5
Видно включение оксидной пленки

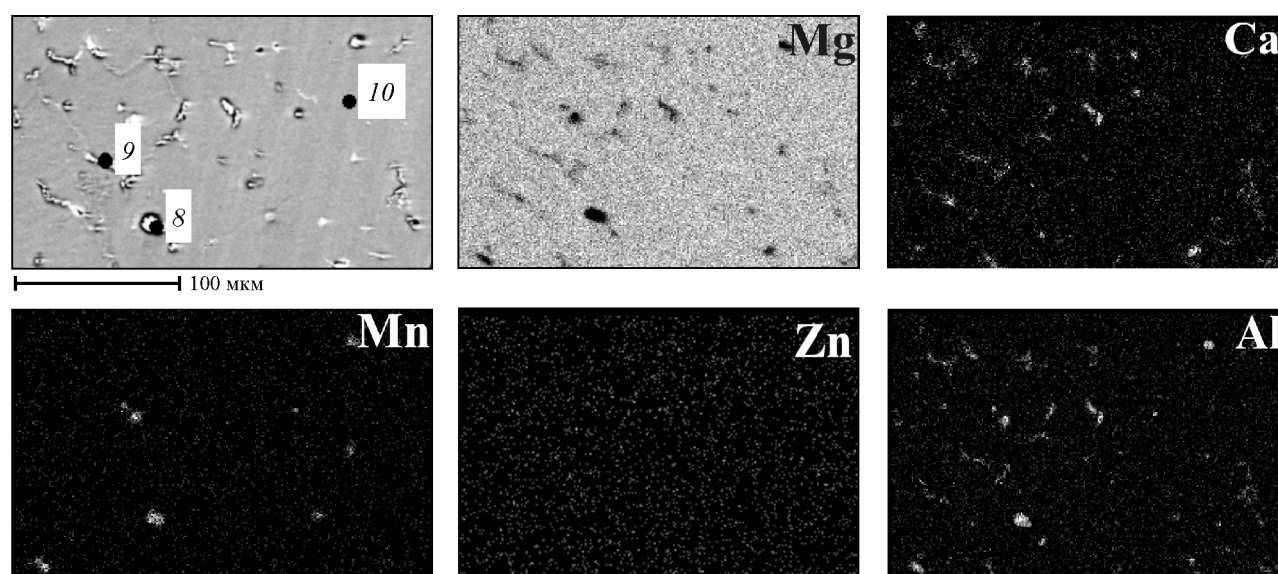


Рис. 6. Карта распределения элементов в термообработанном сплаве МЛ5+0,2%Ca

Таблица 2

**Содержания элементов, % (мас./ат.),
в различных областях термообработанных сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Ca**

Области (см. рис. 5 и 6)	Mg	Al	Zn	Mn	Ca	Fe
6	7,8/10,6	53,7/66,1	—	36,6/22,1	—	1,8/1,0
7	90,2/91,1	9,7/8,8	—	—	—	—
8	2,6/3,7	54,7/69,6	—	41,6/26,0	—	0,9/0,6
9	71,9/76,5	19,0/18,3	2,7/1,0	—	6,4/4,1	—
10	91,2/91,9	8,8/8,0	—	—	—	—

тифицируется как алюминиево-марганцевая фаза Al_4Mn ; 9 — фаза, содержащая Mg, Al, Zn и Ca; 10 — твердый раствор легирующих компонентов в магнии.

Из проведенного анализа структур сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Ca можно утверждать, что кальций в кристаллизующемся сплаве концентрируется по границам дендритных ячеек и зерен. Было установлено [18], что это является причиной ограничения их роста при кристаллизации и, соответственно, приводит к измельчению литой структуры металла.

Влияние кальция на механические свойства сплава МЛ5

Измельчение структурных составляющих литого металла должно способствовать улучшению механических свойств полученного изделия, однако в магниевом сплаве, содержащем кальций,

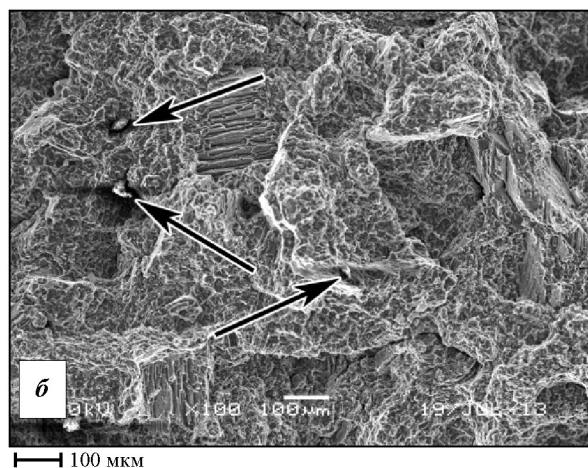
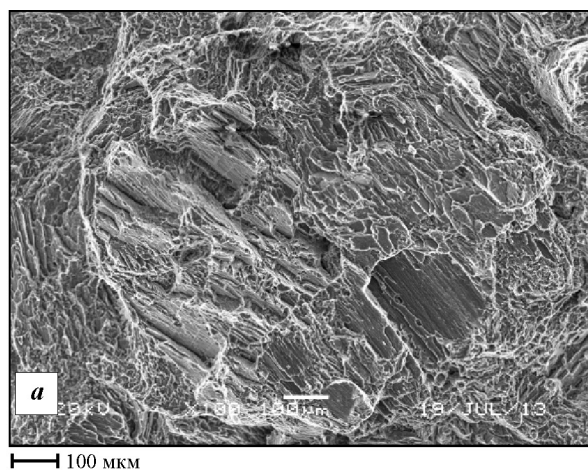


Рис. 7. Структура излома сплавов МЛ5 (а) и МЛ5+0,2%Ca (б)
Стрелками показаны неметаллические включения

этого не происходит, поскольку в процессе плавки часто наблюдается загрязнение расплава неметаллическими включениями, в основном оксидами кальция. При сравнении структуры изломов образцов, полученных в одинаковых условиях из сплавов МЛ5 и МЛ5+Ca, можно отметить увеличение количества и размера неметаллических включений в сплаве с кальцием (рис. 7). Поэтому выплавка и литье сплавов, содержащих кальций, требуют изменения технологического процесса для предотвращения загрязнения металла грубыми включениями.

Влияние кальция на окисляемость литейного магниевых сплава МЛ5

Было исследовано влияние добавок кальция на склонность сплава МЛ5 к окислению и возгоранию на воздухе. Установлено, что малые добавки кальция (до 1 мас.%) повышают температуру возгорания и снижают окисляемость сплава при повышенных температурах (до 715 °С). Это происходит за счет улучшения защитных свойств поверхностной пленки, в которой накапливаются оксиды кальция.

На рис. 8 представлена зависимость температуры возгорания сплава типа МЛ5 от количества кальция.

Образцы из сплава МЛ5, не содержащего кальция, начинали активно окисляться уже при $t = 450-480$ °С, не достигнув температуры солидуса. Образец еще находился в твердом состоянии, когда его поверхность была полностью покрыта очагами интенсивного окисления, и при $t = 590$ °С началось активное горение.

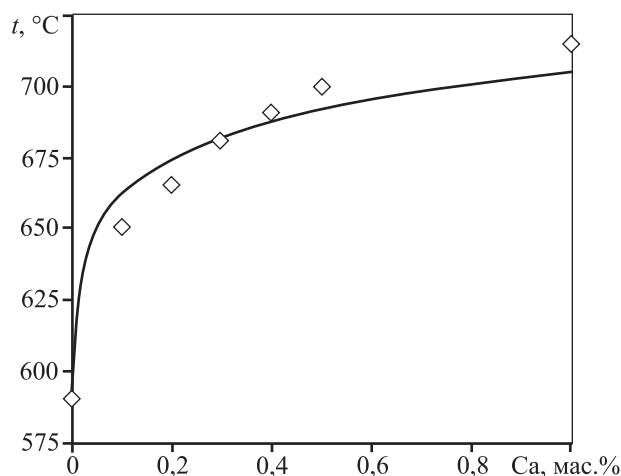
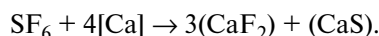


Рис. 8. Зависимость температуры возгорания сплава типа МЛ5 от содержания кальция

Все образцы, имеющие в составе кальций от 0,1 мас.%, были в твердо-жидком либо жидком состоянии, когда начинали появляться очаги окисления и возгорания. Также у сплавов с добавками кальция наблюдалось меньшее количество очагов возгорания по сравнению с образцами из сплава МЛ5 без кальция. Сплав, содержащий 1,0 % Ca, был устойчив к возгоранию при $t = 715^\circ\text{C}$ в течение 20 мин.

В ранних работах была затронута проблема потери кальция при плавке [19]. С помощью термодинамических расчетов в программе «HSC Chemistry 6» были рассчитаны вероятные продукты взаимодействия компонентов магниевых сплавов, содержащих кальций, с защитной атмосферой в печи, состоящей из аргона, элегаза, кислорода и азота. Вероятно, процесс угара кальция происходит по следующей реакции:



На рис. 9 представлены расчетные данные по количеству образующихся соединений в процессе бесфлюсовой плавки в среде аргона и элегаза из расчета на 1 кг расплава.

Логарифмы константы равновесия для реакций взаимодействия магния и кальция с элегазом соответственно равны 124,51 и 148,51 при температуре 700°C .

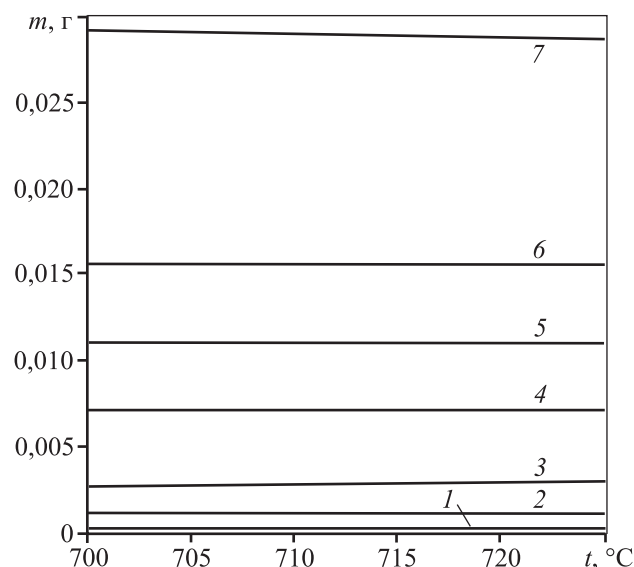


Рис. 9. Термодинамический расчет в программе «HSC Chemistry 6» вероятных продуктов взаимодействия магниевых сплавов МЛ5+0,2%Ca с защитной атмосферой, состоящей из аргона с добавкой (%) 0,5 SF_6 , 0,5 O_2 и 0,5 N_2
1 – MgS , 2 – Ca , 3 – MgF_2 , 4 – MgO , 5 – CaS , 6 – Mg_3N_2 , 7 – CaF_2

Очевидно, что угар кальция связан с его взаимодействием с элегазом. Поэтому для обеспечения приемлемого угара кальция в магниевом сплаве под защитной атмосферой, содержащей элегаз, требуется наличие минимально необходимой для образования защитной пленки концентрации SF_6 в газовой смеси [20].

Наблюдение за процессом разлива расплава, приготовленного в условиях бесфлюсовой плавки, показало, что магниевый сплав склонен к возгоранию на воздухе при разливе и затвердевании. Кальций при добавлении в магний значительно уменьшает вероятность возгорания металла. При этом при заполнении формы металлом на его поверхности образуется достаточно плотная оксидная пленка желтоватого оттенка, защищающая металл от контакта с воздухом. Однако при увеличении длительности выдержки металла в печи перед заливкой плотность этой пленки значительно снижается из-за угара кальция, что визуально различимо.

Выводы

1. Методами энергодисперсионной спектроскопии и расчетами в программе «ThermoCalc» установлено, что в структуре сплава типа МЛ5 кальций по большей части концентрируется в эвтектике в виде фазы переменного состава, которая при понижении температуры вырождается в соединение Al_2Ca , концентрирующееся по границам дендритов твердого раствора на основе магния.

2. Кальций препятствует растворению интерметаллической фазы при повышенной температуре, что ведет к необходимости увеличения времени термообработки сплавов.

3. Термические исследования и расчеты в программах «ProCast» и «ThermoCalc» показали, что при добавлении кальция в количестве 0,2–1,0 % в сплав МЛ5 увеличивается его равновесный и неравновесный интервал кристаллизации на величину от 5 до 37°C .

4. В процессе бесфлюсовой плавки наблюдается угар кальция, связанный с его активным взаимодействием с SF_6 . Поэтому при длительной выдержке металла в печи требуется подшихтовка его кальцием. Необходимо ограничивать концентрацию SF_6 количеством, минимально необходимым для образования защитной пленки (~0,5 об.%), и уменьшать время плавки.

Литература

1. Рохлин Л.Л. Актуальные проблемы в области применения магниевых сплавов // Цвет. металлы. 2006. No. 5. С. 62—66.
2. Рохлин Л.Л. Будущее магния и магниевых сплавов // Технол. легких сплавов. 2004. No. 3. С. 55—60.
3. Hossein Bayani, Ehsan Saebnoori. Effect of rare earth elements addition on thermal fatigue behaviors of AZ91 magnesium alloy // J. Rare Earths. 2009. Vol. 2. No. 27. P. 255—258.
4. Rzychoń T., Kielbus A. Effect of rare earth elements on the microstructure of Mg—Al alloys // J. Achiev. Mater. Manufact. Eng. 2006. No. 17. P. 149—152.
5. Moreno I.P., Nandy T.K., Jones J.W., Allison J.E., Pollock T.M. Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys // Scr. Mater. 2003. No. 48. P. 1029—1034.
6. Alan A. Luo. Magnesium casting technology for structural applications // J. Magn. Alloys. 2013. No. 1. P. 2—22.
7. Fan Jianfeng, Yang Changlin, Xu Bingshe. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of magnesium alloys at high temperatures // J. Rare Earths. 2012. No. 30. P. 497—502.
8. Cheng Su-ling, Yang Gen-cang, Fan Jian-feng, Li You-jie, Zhou Yao-he. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of AZ91 alloy at elevated temperatures // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2009. Vol. 19. P. 299—304.
9. Cho J., Kim R., Lee K.-W., Son Ch. Low-voltage characteristics of MgO—CaO films as a protective layer for AC plasma display panels by e-beam vaporation // J. Mater. Sci. 1999. No. 34. P. 5055—5059.
10. Полмеар А.С. Легкие сплавы от традиционных до нанокристаллов. М.: Просвещение, 2009. С. 264—327.
11. Kondori B., Mahmudi R. Effect of Ca additions on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of a cast AM60 magnesium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2010. No. 527. P. 2014—2021.
12. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972. С. 16—17.
13. Ravi Kumar N.V., Blandin J.J., Suery M., Grosjean E. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys // Scr. Mater. 2003. No. 49. P. 225—230.
14. You B.-S., Park W.-W., Chung I.-S. The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys // Scr. Mater. 2000. No. 42. P. 1089—1094.
15. Aljarraha M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Denes G. Experimental investigation of the MgAlCa system // J. Alloys Compd. 2007. No. 436. P. 131—141.
16. Cao H., Zhang C., Zhu J., Cao G., Kou S., Schmid-Fetzer R.,

Chang Y.A. A computational/directional solidification method to establish saddle points on the Mg—Al—Ca liquidus // Scr. Mater. 2008. No. 58. P. 397—400.

17. Manping Liu, Qudong Wang, Zili Liu, Guangyin Yuan, Guohua Wu, Yanping Zhu, Wenjiang Ding. Behavior of Mg—Al—Ca alloy during solution heat treatment at 415 °C // J. Mater. Sci. Lett. 2002. No. 21. P. 1281—1283.
18. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. О поведении кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg—Al—Zn—Mn // Литейн. пр-во. 2010. No. 8. С. 2—6.
19. Колтыгин А.В., Базлова Т.А., Плисецкая И.В. Влияние кальция на процесс получения и структуру магния, выплавленного в условиях бесфлюсовой плавки // Metallovedeniye i term. obrab. metallor. 2012. No. 10(688). С. 50—54.
20. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Перспективы развития магниевых литейных сплавов, связанные с применением кальция в качестве легирующей добавки // Литейщик России. 2012. No. 1. С. 38—41.

References

1. Rokhlin L.L. Aktual'nye problemy v oblasti primeneniya magnievyykh splavov [Current problems in the application of magnesium alloys]. *Tsvetnye metally*. 2006. No. 5. P. 62—66.
2. Rokhlin L.L. Budushchee magniya i magnievyykh splavov [Future of magnesium and magnesium alloys]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2004. No. 3. P. 55—60.
3. Hossein Bayani, Ehsan Saebnoori. Effect of rare earth elements addition on thermal fatigue behaviors of AZ91 magnesium alloy. *J. Rare Earths*. 2009. Vol. 2. No. 27. P. 255—258.
4. Rzychoń T., Kielbus A. Effect of rare earth elements on the microstructure of Mg—Al alloys. *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng*. 2006. No. 17. P. 149—152.
5. Moreno I.P., Nandy T.K., Jones J.W., Allison J.E., Pollock T.M. Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys. *Scr. Mater*. 2003. No. 48. P. 1029—1034.
6. Alan A. Luo. Magnesium casting technology for structural applications. *J. Magn. Alloys*. 2013. No. 1. P. 2—22.
7. Fan Jianfeng, Yang Changlin, Xu Bingshe. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of magnesium alloys at high temperatures. *J. Rare Earths*. 2012. No. 30. P. 497—502.
8. Cheng Su-ling, Yang Gen-cang, Fan Jian-feng, Li You-jie, Zhou Yao-he. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of AZ91 alloy at elevated temperatures. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2009. No. 19. P. 299—304.
9. Cho J., Kim R., Lee K.-W., Son Ch. Low-voltage charac-

- teristics of MgO—CaO films as a protective layer for AC plasma display panels by e-beam vaporation. *J. Mater. Sci.* 1999. No. 34. P. 5055—5059.
10. Polmear A.S. Legkie splavy ot traditsionnykh do nanokristallov [Light alloys from traditional to nanocrystals]. Moscow: Prosveshchenie, 2009. P. 264—327.
11. Kondori B., Mahmudi R. Effect of Ca additions on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of a cast AM60 magnesium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. No. 527. P. 2014—2021.
12. Chukhrov M.V. Modifitsirovanie magnievykh splavov [Modification of magnesium alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1972. P. 16—17.
13. Ravi Kumar N.V., Blandin J.J., Suery M., Grosjean E. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys. *Scr. Mater.* 2003. No. 49. P. 225—230.
14. You B.-S., Park W.-W., Chung I.-S. The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys. *Scr. Mater.* 2000. No. 42. P. 1089—1094.
15. Aljarraha M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Denes G. Experimental investigation of the MgAlCa system. *J. Alloys Compd.* 2007. No. 436. P. 131—141.
16. Cao H., Zhang C., Zhu J., Cao G., Kou S., Schmid-Fetzer R., Chang Y.A. A computational/directional solidification method to establish saddle points on the Mg—Al—Ca liquidus. *Scr. Mater.* 2008. No. 58. P. 397—400.
17. Manping Liu, Qudong Wang, Zili Liu, Guangyin Yuan, Guohua Wu, Yanping Zhu, Wenjiang Ding. Behavior of Mg—Al—Ca alloy during solution heat treatment at 415 °C. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. No. 21. P. 1281—1283.
18. Koltygin A.V., Plisetskaya I.V. O povedenii kal'tsiya v liteinykh magnievykh splavakh sistemy Mg—Al—Zn—Mn [The behavior of calcium in casting magnesium alloys of the Mg—Al—Zn—Mn]. *Liteinoe proizvodstvo.* 2010. No. 8. P. 2—6.
19. Koltygin A.V., Bazlova T.A., Plisetskaya I.V. Vliyanie kal'tsiya na protsess polucheniya i strukturu magniya, vypavlennogo v usloviyakh besflyusovoi plavki [Effect of calcium on the process of production and structure of magnesium melted by flux-free method]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2012. No. 10(688). P. 50—54.
20. Koltygin A.V., Plisetskaya I.V. Perspektivy razvitiya magnievykh liteinykh splavov, svyazannye s primeneniem kal'tsiya v kachestve legiruyushchei dobavki [Development prospects of magnesium casting alloys connected with application of calcium as an alloying element]. *Liteishchik Rossii.* 2012. No. 1. P. 38—41.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ЗОЛОШЛАКОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

© 2016 г. В.И. Мулявко, Т.А. Олейник, В.И. Ляшенко, А.М. Кириченко, С.Н. Панова, Л.В. Скляр

Криворожский национальный университет (КНУ), г. Кривой Рог, Украина

ГП «УкрНИПИИпромтехнологии», г. Желтые Воды, Украина

Статья поступила в редакцию 15.04.14 г., доработана 11.11.15 г., подписана в печать 21.12.15 г.

Приведены основные научные и практические результаты исследований новых технологий и технических средств для утилизации золошлаков тепловых электростанций. Рассмотрены вопросы обеспечения экологической безопасности районов расположения тепловых электростанций и предложены технологии по магнитному извлечению из их золошлаков ценных металлов. Полученные данные реализованы в методических документах, технических средствах и внедрены в промышленность с экономическим эффектом.

Ключевые слова: природоохранные технологии, технические средства, утилизации золошлаков, магнитное извлечение, ценные металлы.

Мулявко В.И. — докт. техн. наук, профессор кафедры физики КНУ (50027, Украина, Днепропетровская обл., г. Кривой Рог, ул. XXII Партсъезда, 11). E-mail: muwali2012@bk.ru.

Олейник Т.А. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой обогащения полезных ископаемых КНУ. E-mail: taoliynik@gmail.com.

Ляшенко В.И. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр., нач. отдела ГП «УкрНИПИИпромтехнологии» (52204, Украина, Днепропетровская обл., г. Желтые Воды, ул. Петровского, 37). E-mail: vi_lyashenko@mail.ru.

Кириченко А.М. — канд. техн. наук, доцент кафедры экологии КНУ. E-mail: legus_1984@mail.ru.

Панова С.Н. — канд. техн. наук, доцент кафедры экологии КНУ. E-mail: gef_knu@ukr.net.

Скляр Л.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых КНУ. E-mail: lyuda.cuclina@yandex.ua.

Для цитирования: Мулявко В.И., Олейник Т.А., Ляшенко В.И., Кириченко А.М., Панова С.Н., Скляр Л.В. Новые технологии и технические средства для утилизации золошлаков тепловых электростанций // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 75–82. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-75-82.

Mulyavko V.I., Oliiynik T.A., Lyashenko V.I., Kirichenko A.M., Panova S.N., Sklyar L.V.

New technologies and technical facilities for disposal of ash and slag waste produced by thermal power plants

The study describes main scientific and practical results obtained when researching new technologies and technical facilities for disposal of ash and slag wastes produced by thermal power plants. The issues of environmental safety provision in the area of thermal power plants are discussed and technologies for magnetic recovery of precious metals from ash and slag wastes are proposed. The data obtained is implemented in methodological documents, technical facilities and introduced into the industry with an economic effect.

Keywords: environmental technologies, technical facilities, disposal of ash and slag wastes, magnetic recovery, precious metals.

Mulyavko V.I. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of physics, Kryvyi Rih National University (KRNU)

(50027, Ukraine, Dnipropetrovsk region, Krivoy Rog, str. of XXII Party Congress, 11). E-mail: muwali2012@bk.ru.

Oliiynik T.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof., head of Department of mineral processing, KRNU. E-mail: taoliynik@gmail.com.

Lyashenko V.I. — Cand. Sci. (Tech.), State enterprise «Ukrainian scientific-research and design Institute of industrial technology» (52204, Ukraine, Dnipropetrovsk region, Yellow Water, Petrovsky str., 37). E-mail: vi_lyashenko@mail.ru.

Kirichenko A.M. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of ecology, KRNU. E-mail: legus_1984@mail.ru.

Panova S.N. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of ecology, KRNU. E-mail: gef_knu@ukr.net.

Sklyar L.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., head of Department of mineral processing, KRNU.

E-mail: lyuda.cuclina@yandex.ua.

Citation: Mulyavko V.I., Oliiynik T.A., Lyashenko V.I., Kirichenko A.M., Panova S.N., Sklyar L.V. Novye tekhnologii i tekhnicheskie sredstva dlya utilizatsii zoloshlakov teplovykh elektrostantsii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 75–82. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-75-82.

Введение

Тепловые электростанции (ТЭС) Украины вырабатывают до 40 % электроэнергии. Концентрируясь в промышленных центрах или близко к ним, они загрязняют окружающую среду и формируют

техногенные геохимические аномалии. Кроме того, на ТЭС отсутствуют системы пыле- и газоочистки выбросов в атмосферу от твердых частиц, оксидов серы, азота и других вредных газов.

На Криворожской ТЭС в среднем ежегодно формируется более 500 тыс. т золошлаков. Вследствие их гидравлического удаления происходит интенсивное загрязнение воды солями тяжелых металлов, образующихся при сжигании углей. При этом общий ежегодный объем сбрасываемой воды в открытые водоемы колеблется от 6,5 до 7,5 млн м³. Основные негативные воздействия золоотвала на окружающую среду состоят в фильтрационных утечках воды из чаши сооружения и пылении подсыхающих отложений, занимающих площадь около 430 га. Поэтому разработка и внедрение новых технологий и технических средств для утилизации золошлаков тепловых электростанций на основе изучения особенностей поведения частиц при магнитном и гравитационном извлечении из них ценных металлов, а также за счет использования точных и надежных средств контроля, обеспечения непрерывности процесса разделения и упрощения конструкции — важная научная, практическая и социальная задача, требующая неотлагательного решения.

Обсуждение и оценка результатов исследований

Был проведен анализ существующего состояния в решении рассматриваемой проблемы с учетом мирового опыта [1—4].

Золоотвал является мощным источником влияния на уровневый режим и качество подземных вод прилегающей территории. На его площадь подается значительный объем воды, часть которой фильтруется через золошлаковые отложения к пруду-осветлителю и затем используется в технологическом цикле. Другая часть воды через гидравлические окна в основании золоотвала, а также путем перетока через слабопроницаемые отложения основания поступает в подземные водоносные горизонты, приводя к развитию процессов подтопления и вытеснению природных подземных вод водами золоотвала с изменением их гидродинамического и гидрохимического режимов. Частично фильтрационные воды перехватываются дренажными сооружениями. Учитывая, что качество дренажного стока не соответствует требованиям, предъявляемым к водам, сбрасываемым в поверхностные водоемы, отбираемые дренажные воды направляют в золоотвал. Зона их влияния на подземные воды, определяемая по результатам режимных наблюдений, охватывает

значительные площади с максимальным радиусом в 2—3 км от границ сооружения по направлению распространения подземного потока (в сторону базиса разгрузки — р. Ингулец, Украина).

Почвенно-экологические исследования вокруг золоотвала Криворожской ТЭС как источника загрязнения окружающей среды показали, что основные загрязняющие вещества зольных отложений — это тяжелые металлы. Опасными составляющими отходов производства, потенциальными загрязнителями воды являются в первую очередь Pb, Zn, Mg, Cu, Cd, Cr, Ni и Ti. Загрязнение подземных вод выше ПДК составляет: по Li — в 1,17 раза, Ba — в 6,6, Ti — в 6,4, Mn — 7,7 раза, поверхностных вод по Cr — в 1,32 раза. Поступление фильтрационных вод золоотвала в подземные водоносные горизонты приводит к метаморфизации их химического состава и ухудшению условий водопользования населения, проживающего как вблизи сооружения, так и в зоне его влияния (п. Великая Костромка, с. Добрянка, с. Потемкино, п. Высокополье, Украина). Объем фильтрационных потерь из чаши золоотвала в подземные водоносные горизонты определен как расходная статья водного баланса сооружения и составляет более 1,0 млн м³ в год. Ущерб, нанесенный природным подземным водам в результате хозяйственной деятельности, должен быть компенсирован в соответствии с действующим природоохранным законодательством.

В золоотвале Криворожской ТЭС накоплено более 43,5 млн т золошлаков. Резерв первоначальной емкости отвала практически исчерпан. Дальнейшее наращивание сооружения может привести к нарушению устойчивости ограждающих дамб либо переливу через гребень дамбы воды с последующим ее разрушением и выносом золошлаковой смеси. Химический состав золошлаков Криворожской ТЭС (содержание, %: SiO₂ — 45,7, Al₂O₃ — 19,8, Fe₂O₃ + FeO — 13,67, CaO — 2,0, MgO — 1,57, TiO₂ — 0,8, K₂O — 0,49, SO₃ — 0,4, P₂O₅ — 0,15, прочие — 14,27) показал, что они являются не только сырьем для строительной индустрии, но и ценным источником соединений железа и алюминия. На основании результатов химического состава золошлаков, а также детального технико-экономического обоснования возможна организация перерабатывающего производства на базе нижеприведенных технологических схем, разработанных авторами.

Недостатками известных сепараторов является их малая производительность, большая энерго-

емкость и низкая эксплуатационная надежность при обогащении тонкоизмельченного материала, в состав которого входят как сильно-, так и слабомагнитные продукты, а также необходимость периодически выполнять регенерацию магнитных полюсов. Для их использования требуются дополнительные производственные помещения и финансовые затраты.

Для максимального извлечения полезных компонентов из твердой составляющей пульпы, текущей по трубам гидротранспорта в его начальной части, нами предлагается магнитный сепаратор с неподвижным рабочим барабаном, изготовленным из немагнитного материала, и внешней магнитной системой, медленно вращающейся вокруг горизонтально расположенного барабана (рис. 1) [5]. Магнитный сепаратор имеет рабочую камеру 1 из немагнитного материала, размещенную в середине магнитной системы 2 коаксиально с ней, в которой закреплены устройства 3 для выделения магнитного продукта (ловушки), имеющие вид изогнутой в противоположные стороны трубы из немагнитного металла. Во внутренней части этих труб выполнены продольные щели 4 разной длины, которые открыты в сторону, обратную движению магнитной системы 2, и имеют такую же длину, как и созданное магнитное поле. Магнитные системы сепаратора состоят из ферромагнитного цилиндрического кожуха 2, на внутренней поверхности которого закреплены полоски постоянного магнита 5 и 6 (с чередующимися полюсами), создающие в рабочей зоне аппарата соответственно слабое и сильное магнитные поля. Магнитные системы коаксиально закреплены на корпусе 1 аппарата с помощью подшипников 7. Медленное вращение магнитных систем обеспечивается редуктором и двигателем через ролики 8. Движение жидкостного носителя 9 в камере 1 осуществляется с глубиной h . Изъятые магнитные продукты удаляются из сепаратора через патрубки 3. Конструкция сепаратора позволяет последовательно удалять из материала, который сепарируется, сначала сильномагнитный, а затем слабомагнитный продукт и в конце процесса получить немагнитный продукт.

Питание аппарата материалом сепарации осуществляется согласно рис. 1, б. Сильномагнитные частицы материала оседают на нижнюю часть поверхности камеры 1 против полюсов магнитов 5, где градиент поля имеет наибольшее значение, и создают на ней агрегаты в виде нитей, которые мед-

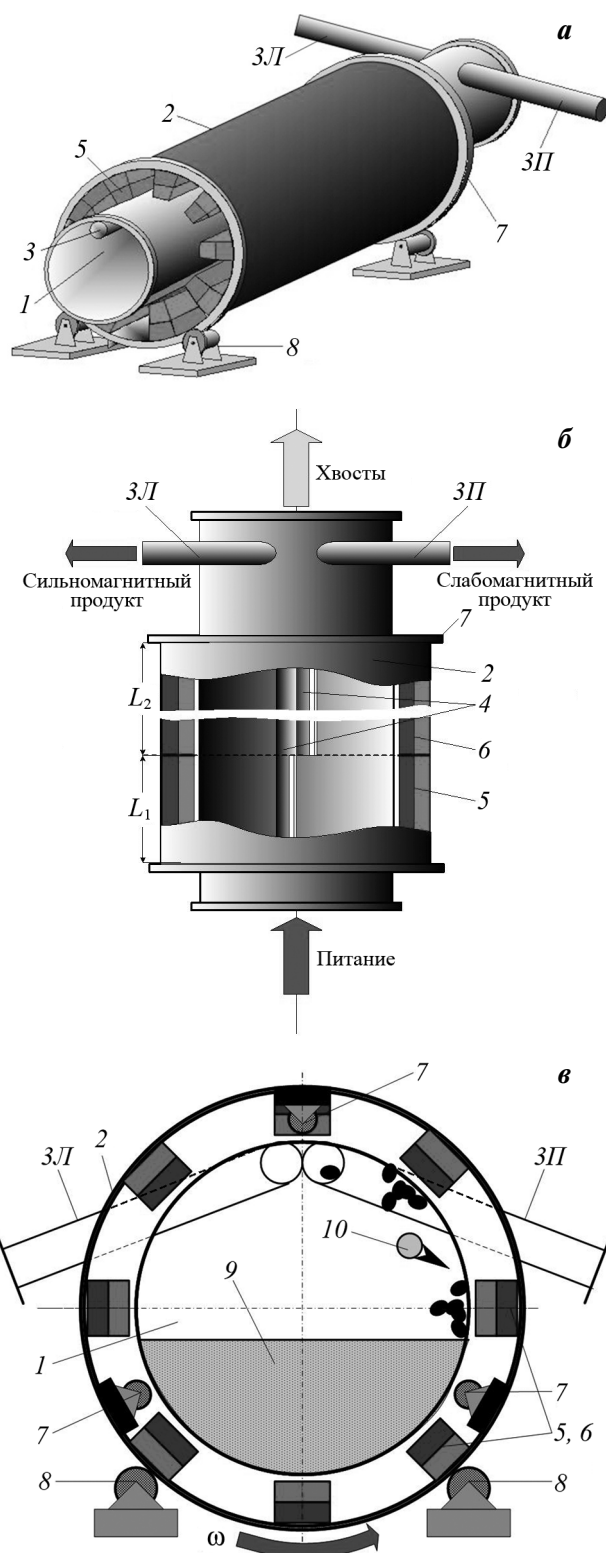


Рис. 1. Магнитный сепаратор

а – общий вид; б – поперечный разрез; в – вид сверху
1 – рабочая камера; 2 – магнитная система; 3 – ловушки (3П, 3Л – соответственно правая и левая); 4 – продольные щели; 5, 6 – полоски постоянного магнита с чередующимися полюсами; 7 – подшипники; 8 – ролики; 9 – жидкостной носитель; 10 – форсунки

ленно движутся за полюсами в сторону магнитных ловушек 3. Во время этого движения на частицы, которые осели, действует разрушающая гидродинамическая сила потока носителя и воды из форсунок 11, что обеспечивает извлечение из их среды слабомагнитных и немагнитных частиц. Частицы продукта, которые попали в ловушки, удаляются через левый патрубок 3Л (например, гибким шнеком). Поток частиц материала, что остались, поступает в рабочую зону, в которой магнитами 6 создано максимально интенсивное магнитное поле. В этой части аппарата повторяется уже описанный процесс. Отличие заключается в том, что изымаются из потока все слабомагнитные частицы материала, которые попадают в ловушку, а из нее удаляются через правый патрубок 3П. Неизвлеченные немагнитные частицы выводятся потоком из аппарата в хвостовой его части.

Методы математического моделирования

Расчет количества полюсов магнитов, которые составляют магнитные системы аппарата, и промежутков между ними, а также частоты вращения магнитной системы можно выполнить следующим образом. Для определения шага полюсов пользуются расчетами или измерениями значений средней проекции силы, которая должна действовать на магнитную частицу в данной точке поля, и строят график ее зависимости от расстояния до полюса магнита (рис. 2). Полученная кривая всегда близка к экспоненте, поэтому ее можно аппроксимировать уравнением [6]

$$F_x = F_0 e^{-2Cx}, \quad (1)$$

где F_0 — сила у поверхности полюса; C — относительный градиент поля, результат от деления градиента поля на его напряженность:

$$C = \frac{\partial H}{\partial x} H^{-1}. \quad (2)$$

Величину C еще называют коэффициентом неоднородности поля. Для полюсов магнитов, расположенных по цилиндрической поверхности, он равен

$$C = \frac{\pi}{S} + \frac{1}{R}. \quad (3)$$

Пример расчета среднего значения удельной магнитной силы по методу наименьших квадратов дает выражение вида

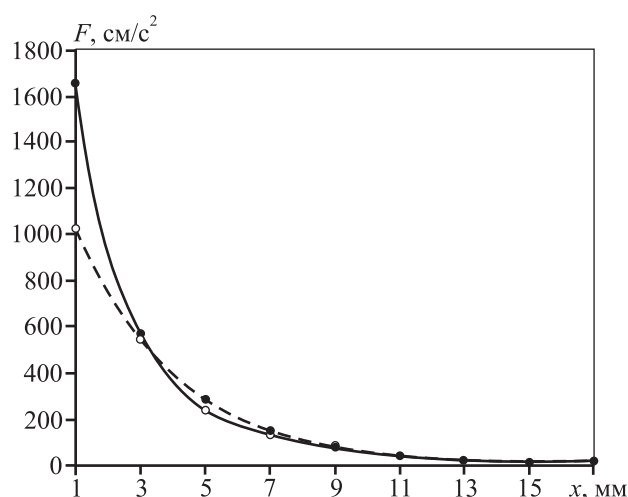


Рис. 2. Зависимость магнитной силы, действующей на частицу, от расстояния до полюса магнита
Штриховая кривая — расчет по формуле (1)

$$F_x = 1640 \exp(-0,268x).$$

Здесь величина x измеряется в мм (см. рис. 2). Тогда $C = 0,134 \text{ мм}^{-1}$ для магнитов, индукция поля которых на поверхности полюса равна $B = 0,1 \text{ Тл}$, что подходит для первой магнитной системы. Подстановкой в выражение (3) значений C и $R = 200 \text{ мм}$ (радиус установки) получим шаг полюсов $S = 0,0244 \text{ м}$.

Для магнитов с другой индукцией поля (B_H) на поверхности полюса значение коэффициента C_H определяется по формуле

$$C_H = 0,134 B / B_H. \quad (4)$$

Отношение шага полюсов к ширине полюса равно

$$\xi = S / (2b) = 2,44. \quad (5)$$

Поскольку стоит задача не только удерживать магнитные частицы на внутренней поверхности корпуса 1, но и осуществить их движение за полюсом магнита, величину отношения (5) нужно увеличить на 15—20 %, что позволит избежать переноса частиц с одного полюса на следующий за ним, т.е. остановки их движения к устройству для извлечения магнитной фракции. Если определен шаг полюсов S (или ширина полюса $2b$) и известен радиус магнитной системы, то можно вычислить количество полюсов делением длины круга магнитной системы на величину S . Магнитная система 2 благодаря приводу 8 медленно вращается вокруг корпуса с частотой, которая устанавливается

из следующих соображений. Сильномагнитные частицы сепарируемого материала, оседая на поверхность аппарата против магнитных полюсов, ослабляют энергию магнитного поля. Это может привести к тому, что очередные магнитные частицы материала не смогут удержаться на полюсе магнита, т.е. магнитная система будет работать не в полную силу. В предлагаемом сепараторе ряды магнитов, которые медленно движутся, заводят частицы продукта, что осели против полюсов магнитов, в щель ловушки. Поскольку каналы ловушек открыты только с одной стороны, магнит затем остается чистым, готовым извлекать новую партию частиц.

Из графика зависимости силы, действующей на магнитную частичку в неоднородном магнитном поле, от расстояния до полюса магнита ($B = 0,1$ Тл) видно, что толщина слоя магнитного продукта, который осел на полюс магнита, не должна превышать $\alpha = 3$ мм, поскольку на таком расстоянии магнитная сила, действующая на частицу, уменьшится в 2 раза (см. рис. 2). Поэтому такой магнит надо очищать. Массу продукта плотностью ρ , который удержится на полюсе одного магнита, можно рассчитать по формуле

$$m_i = 6\alpha b\rho L \text{ [г]}, \quad (6)$$

где ρ — плотность материала, г/см³; L — длина магнита, см.

Количество рядов магнитов, которые ежедневно должны находиться в рабочей зоне аппарата, можно определить по формуле

$$n = \frac{c\gamma EQ}{6\rho\alpha b} 10^3 \text{ [с}^{-1}\text{]}, \quad (7)$$

где Q — производительность аппарата, см³/с; c — концентрация сепарируемого материала в носителе (например, воздухе), г/см³; γ — содержание магнитного продукта; E — эффективность извлечения частиц данным аппаратом.

Если известны количество рядов магнитов (n) и шаг полюсов (S), то можно найти необходимую частоту вращения магнитной системы. Длину магнитных полюсов устанавливаем из следующих соображений: за время движения пульпы вдоль магнитного полюса магнитные частицы должны достичь дна корпуса аппарата; при этом на частицу действуют сила притяжения, магнитная сила и, в обратном направлении, сила сопротивления водной среды, которая для мелких частиц подчиняется закону Аллена, а для крупных — закону

Стокса; в первом случае скорость оседания частиц составляет [7]

$$v_{m1} = 0,26 d_m \sqrt{[(\mu_0 \chi_T H \text{grad} H + g) \rho_m / \sqrt{\eta \Delta_{\Pi}}]^2}, \quad (8)$$

а во втором случае — равна

$$v_{m2} = [d_m^2 \rho_m / (18\eta)] (\mu_0 \chi_T H \text{grad} H + g), \quad (9)$$

где d_m — размер магнитных частиц (или флюкул), м; $\mu_0 = 4 \cdot 10^{-7} \pi$ — магнитная постоянная, Гн/м; χ_T — удельная магнитная восприимчивость тела, м³/кг; H — напряженность магнитного поля, А/м; $g = 9,81$ м/с²; ρ_m — плотность материала, кг/м³; η — динамическая вязкость носителя (воды), Па·с; Δ_{Π} — плотность материала питания, кг/м³. Тогда

$$L = u_n h / v_m. \quad (10)$$

Здесь h — максимальная толщина слоя носителя в аппарате, м; u_n — скорость течения носителя, м/с².

Для упрощения расчета определим отношение длин сильномагнитной части рабочей зоны сепаратора (L_2) и слабомагнитной (L_1), считая что толщина носителя и его скорость остаются неизменными:

$$\frac{L_2}{L_1} = \frac{v_{m2}}{v_{m1}} = \frac{d_m \sqrt{\rho_m (a + g) \Delta_{\Pi}}}{0,26 \cdot 18 \sqrt{\eta}}, \quad (11)$$

где a — ускорение частицы, которое создается магнитными силами, м/с².

Методика и результаты внедрения

Считаем, что $a = g$, средний размер частиц материала $d_m = 50 \cdot 10^{-6}$ м, их плотность $\rho_m = 5 \cdot 10^3$ кг/м³, $\Delta_{\Pi} = 200$ кг/м³, $\eta = 0,001$ Па·с.

Если в уравнение (10) подставить значение скорости сначала из (9), а затем из (8) и найти отношение L_2/L_1 , то получим, что длина магнитной системы для извлечения слабомагнитных частиц должна быть в 1,5–2,0 раза больше, чем у магнитной системы для извлечения сильномагнитных частиц сепарируемого материала.

Второй сепаратор позволяет извлекать магнитные частицы из бункера-накопителя вакуумнасоса гидротранспорта [8]. Предлагаемое устройство для магнитной очистки жидкостей и газов показано на рис. 3. Оно имеет корпус 1, входной патрубок 2 (с распределительным коллектором), патрубки для извлечения магнитной фракции 3 и выпускной патрубок 7. В середине корпуса 1 размещены магнитные сепараторы 4 для выделения магнитного продукта, попарно закрепленные на приемном бун-

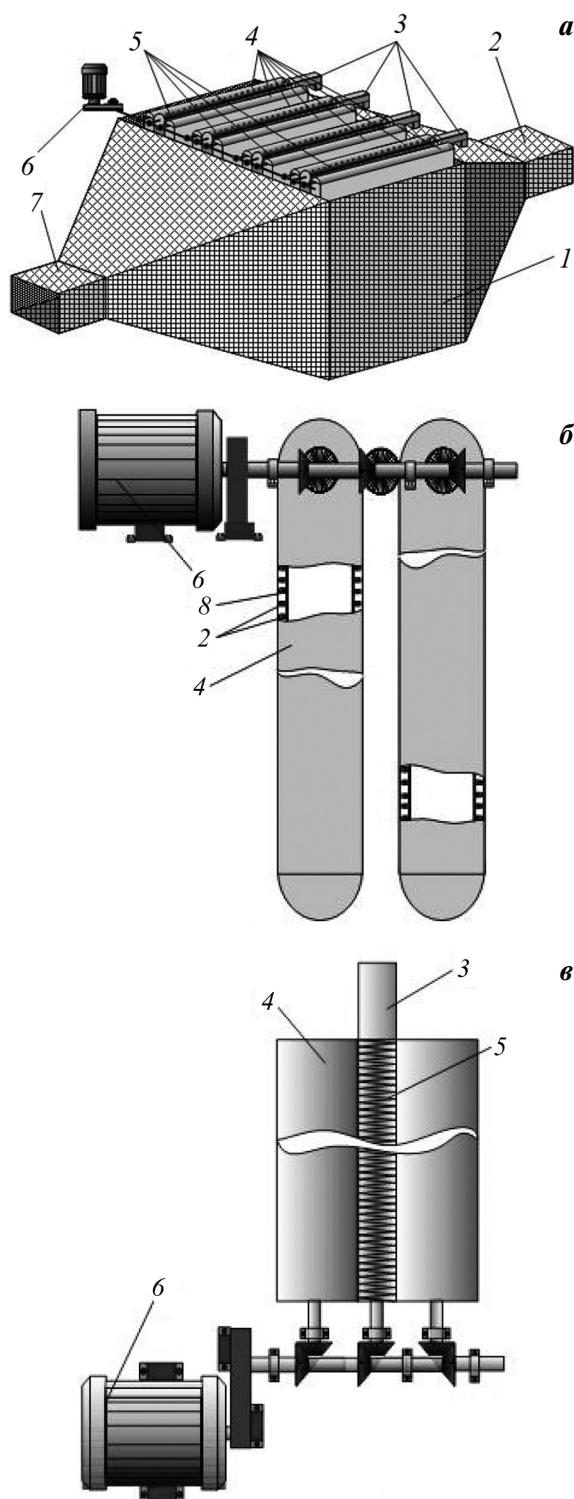


Рис. 3. Устройство для магнитной очистки жидкостей и газов

а — общий вид; **б** — фрагмент строения сепараторов; **в** — вид сверху
1 — корпус; **2, 3, 7** — соответственно патрубок входной, для извлечения магнитной фракции и выпускной;
4 — магнитные сепараторы; **5** — винтовые конвейеры (шнеки);
6 — механизм для создания вращательного движения шнеков и магнитных систем, в состав которого входят двигатель и конусные шестерни; **8** — постоянные магниты

кере транспортирующего магнитную фракцию механизма **5**, который заканчивается в патрубке **3** (все эти элементы и коробчатый корпус сепараторов **4** изготавливаются из немагнитного материала). Вращательное движение конвейеров и магнитных цепей систем осуществляется приводом **6**, в состав которого входят электродвигатель и конические шестерни. Магнитная система набрана из постоянных магнитов, закрепленных на металлических полосах, соединенных с цепным элеватором.

Устройство работает следующим образом. Питание корпуса аппарата **1** материалом сепарации осуществляется через патрубок **2** и равномерно распределяется по всей его ширине. На частицы, движущиеся вдоль поверхности сепараторов **4**, действует высокоградиентное магнитное поле постоянных магнитов. Благодаря этому магнитные частицы оседают на поверхность сепараторов **4** напротив магнитных полюсов, которые, медленно двигаясь, транспортируют их к шнекам **5**. Извлеченная магнитная фракция попадает в патрубки **3**, а очищенная жидкость (или газ) выпускается через патрубок **7**. Расчет количества полюсов магнитов, которые составляют магнитные системы аппарата, и промежутков между ними, а также частоты вращения привода магнитной системы можно выполнить вышеописанным способом. Для определения шага полюсов можно воспользоваться расчетами, приведенными выше (см. ф-лу (3)). Принимая, что $R \rightarrow \infty$, $C = 0,134 \text{ мм}^{-1}$, получаем

$$C = \frac{\pi}{S} + \frac{1}{\infty} = \frac{\pi}{S}, \quad S = \frac{\pi}{C} = 23,4 \text{ мм.} \quad (12)$$

Отношение шага полюсов к его ширине определяем из выражения (5). Зная величину S (или $2b$), можно найти количество полюсов. Для этого длину цепи магнитной системы делим на шаг полюсов. Определив по формуле (7) количество рядов магнитов (n), которые каждую секунду должны находиться в рабочей зоне аппарата, находим частоту вращения магнитных систем:

$$v = Z/n, \quad (13)$$

где Z — высота магнитной системы.

Рассмотрим движение частиц и действующие на них силы во время сухой проточной магнитной сепарации в режиме извлечения, когда дисперсный поток движется горизонтально со скоростью v_0 вдоль магнитов сепаратора (вертикальным смещением частиц под действием силы тяжести и вязкостью воздуха пренебрегаем). Время, за кото-

рое частичка пройдет всю длину магнитного полюса, будет равно [9]

$$t = L/v_0. \quad (14)$$

За время t частица должна пройти половину расстояния между соседними сепараторами. Если считать ее движение равноускоренным, то

$$z = at^2/2 = \langle F_x \rangle t^2/(2m), \quad (15)$$

где m — масса частицы; $\langle F_x \rangle$ — среднее значение магнитной силы, которое можно считать равным

$$\langle F_x \rangle = 0,5F_0. \quad (16)$$

Совместным решением уравнений (14) и (15) относительно длины магнитного полюса получим

$$L = 2v_0 \sqrt{mz/F_0}. \quad (17)$$

Анализ (17) показывает, что уменьшение расстояния между сепараторами ($2z$) и увеличение магнитной силы позволят делать короткими полюса магнитов. Особенностью динамики удаления частиц во время мокрого обогащения является то, что в вязкой среде, которой является водная суспензия, кроме магнитной силы на движущуюся частицу действует сила сопротивления (для мелких частиц — это сила Аллена, для тонких — Стокса). Предположим, что движение частицы к полюсу магнита равноускоренно, тогда с учетом зависимости (14) получим выражение для максимального значения скорости этого движения:

$$v = (2z/L)v_0, \quad (18)$$

а ускорение составит

$$a = (2z/L^2)v_0^2. \quad (19)$$

Тогда формула закона Ньютона принимает вид

$$ma = F_x - F_c, \quad m(2z/L^2)v_0^2 = 0,5F_0 - 3\pi\eta vd. \quad (20)$$

Решая это квадратное уравнение относительно длины полюса магнита, получим

$$L = \left(\sqrt{\frac{9\pi^2\eta^2}{4m^2} + \frac{4F_0}{mzv_0^2}} - \frac{3\pi\eta}{2m} \right)^{-1}. \quad (21)$$

Из формулы (21) вытекают перечисленные ранее зависимости, а также видно заметное влияние на длину полюса магнита вязкости жидкости (носителя твердой фракции). Для снижения диссипативных сил надо уменьшить скорость потока v_0 и расстояние между соседними сепараторами. Первый продукт после сгущения может быть использован как стро-

ительный материал или складироваться совместно с пустой породой. Второй продукт нуждается в грохочении на тонких ситах с целью извлечения из него сростков магнитной и немагнитной фракций для последующего измельчения. Мелкая же фракция, в зависимости от содержания в ней железа, может использоваться после брикетирования, например, как аглоруда или концентрат [10–13].

Выводы

1. Обосновано, что длина магнитной системы для извлечения слабомангнитных частиц должна быть в 1,5–2,0 раза больше длины магнитной системы для извлечения сильномагнитных частичек сепарируемого материала.

2. Установлено, что реализация предлагаемой технологии для утилизации золошлаков в условиях Криворожской ТЭС позволит получить товарную продукцию в виде металлического лома (50–70 тыс. т/год) и обеспечит экологическую безопасность в районе расположения золоотвала, уменьшит загрязнение окружающей среды и платежи за ущерб, нанесенный деятельностью станции, а также сэкономит капитальные затраты на строительство (расширение) отвала и энергоресурсы, затрачиваемые на гидротранспорт золошлаков и осветление воды, возвращаемой в оборотный цикл ТЭС.

3. Разработаны многопродуктовый магнитный сепаратор [11] и устройство для магнитной очистки жидкостей и газов [12] применение которых на промышленных предприятиях позволит повысить производительность и эффективность сепарации, уменьшить количество материала, подлежащего транспортировке в хвостохранилища, т.е. улучшит состояние окружающей среды.

4. Доказано, что увеличение эффективности работы сепаратора во время обогащения пылевидного магнитного материала достигается за счет извлечения сильномагнитного продукта и снижения интенсивности магнитного поля в объеме магнитных ловушек.

Работа выполнена по материалам докладов с участием авторов на 14-й международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» [14,15].

Литература

1. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / Пер. с англ. Е.М. Диянова. Под ред. Н.А. Ирисовой. М.: Мир, 1964.

2. Jagannadham S. The method of ash disposal of large thermal power plants HES in India // *Irrig. Power J.* 1993. Vol. 50. No. 3. P. 33—42.
3. Vassilev S.V. Some elements in the ash wastes HES in Bulgarian // *Fuel.* 1994. Vol. 73. No. 3. P. 367—374.
4. Ri Jong. Nat. Characteristics of fly ash thermal power plants in North Korea // *Bull. Acad. Sci. DPR Koreu.* 1998. No. 1. P. 33—37.
5. Шинкоренко С.Ф. Справочник по обогащению руд черных металлов. М.: Недра, 1980.
6. Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы / Под ред. О.С. Богданова, В.И. Ревнивцева. М.: Недра, 1983.
7. Кармазин В.И., Кармазин В.В. Магнитные методы обогащения. М.: Недра, 1978.
8. Невзлин Б.И., Загирняк М.В. Устройство для магнитного разделения материалов: А.с. 946677 (СССР). 1982.
9. Хоров Л.Т., Фавстрицкий В.С., Кузин Н.В. Сепаратор для извлечения ферромагнитных частиц из потока сыпучего материала: А.с. 927314 (СССР). 1982.
10. Деркач В.Г. Специальные методы обогащения полезных ископаемых. М.: Недра, 1966.
11. Мулявко В.И., Олейник Т.А., Кириченко А.М. Многопродуктовый магнитный сепаратор: Пат. 68638 (Укр.). 2012.
12. Мулявко В.И., Олейник Т.А., Кириченко А.М. Устройство для магнитной очистки жидкостей и газов: Пат. 67185 (Укр.). 2012.
13. Гурин А.А., Мулявко В.И., Ляшенко В.И. Инновационные технологии пылеулавливания на горно-обогачительных предприятиях // Безопасность труда в промышленности. 2013. No. 9. С. 54—59.
14. Ляшенко В.И., Чекушина Е.В., Олейник М.О., Бондуривская О.И. Развитие технологий и технических средств обогащения титаносодержащих руд // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Матер. 14-й междунар. конф. (г. Бишкек, Кыргызстан, 14—20 сент. 2015 г.). М.: РУДН, 2015. Ч. 2. С. 193—195.
15. Воробьев А.Е., Мулявко В.И., Ляшенко В.И. Научно-технические основы экологических технологий обогащения железной руды // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Матер. 14-й междунар. конф. (г. Бишкек, Кыргызстан, 14—20 сент. 2015 г.). М.: РУДН, 2015. Ч. 2. С. 195—198.
3. Vassilev S.V. Some elements in the ash wastes HES in Bulgarian. *Fuel.* 1994. Vol. 73. No. 3. P. 367—374.
4. Ri Jong. Nat. Characteristics of fly ash thermal power plants in North Korea. *Bull. Acad. Sci. DPR Koreu.* 1998. No. 1. P. 33—37.
5. Shinkorenko S.F. Spravochnik po obogashcheniyu rud chernykh metallov [Directory enrichment of ferrous metals]. Moscow: Nedra, 1980.
6. Spravochnik po obogashcheniyu rud. Spetsial'nye i vspomogatel'nye protsessy [Directory of enrichment of ores. Special and supporting processes]. Eds. O.S. Bogdanov, V.I. Revnitshev. Moscow: Nedra, 1983.
7. Karmazin V.I., Karmazin V.V. Magnitnye metody obogashcheniya [Magnetic methods of enrichment]. Moscow: Nedra, 1978.
8. Nevzlin B.I., Zagirnyak M.V. Ustroistvo dlya magnitnogo razdeleniya materialov [The device for magnetic separation of materials]: A.s. 946677 (USSR). 1982.
9. Horov L.T., Favstritsky V.S., Kuzin N.V. Separator dlya izvlecheniya ferromagnitnykh chastits iz potoka syuchego materiala [The separator for extraction of ferromagnetic particles from a stream of bulk material]: A.s. 927314 (USSR). 1982.
10. Derkach V.G. Spetsialnye metody obogashcheniya poleznykh iskopaemykh [Special methods of mineral processing]. Moscow: Nedra, 1966.
11. Mulyavko V.I., Oliinyk T.A., Kirichenko A.M. Mnogoproduktovyi magnitnyi separator [Multiproduct magnetic separator]: Pat. 68638 (Ukr.). 2012.
12. Mulyavko V.I., Oliinyk T.A., Kirichenko A.M. Ustroistvo dlya magnitnoi ochistki zhidkostey i gazov [Device for magnetic treatment of liquids and gases]: Pat. 67185 (Ukr.). 2012.
13. Gurin A.A., Mulyavko V.I., Lyashenko V.I. Innovatsionnye tekhnologii pyeulavlaniya na gorno-obogatitelnykh predpriyatiyakh [Innovative technologies dust at mining and processing enterprises]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti.* 2013. No. 9. P. 54—59.
14. Lyashenko V.I., Chekushina E.V., Oleynik M.O., Bondurivskaya O.I. Razvitiye tekhnologii i tekhnicheskikh sredstv obogashcheniya titanosoderzhashchikh rud [Development of technologies and means of enrichment of titanium ores]. In: *Resursovosproizvodyashchie, malootkhodnye i prirodookhrannye tekhnologii osvoeniya rud* [Resursovosproducing, low-waste and environmental technology development of mineral resources]: Mater. 14-th Intern. conf. (Bishkek, Kyrgyzstan, 14—20 Sept. 2015). Moscow: RUDN, 2015. Part 2. P. 193—195.
15. Vorob'ev A.E., Mulyavko V.I., Lyashenko V.I. Nauchno-tekhnicheskie osnovy ekologicheskikh tekhnologii obogashcheniya zheleznoi rudy [Scientific-technical basis for environmental technologies iron ore beneficiation]. In: *Resursovosproizvodyashchie, malootkhodnye i prirodookhrannye tekhnologii osvoeniya nedr* [Resursovosproducing, low-waste and environmental technology development of mineral resources]: Mater. 14-th Intern. conf. (Bishkek, Kyrgyzstan, 14—20 Sept. 2015). Moscow: RUDN, 2015. Part 2. P. 195—198.

References

1. Louson K. Infrakrasnye spektry pogloshcheniya neorganicheskikh veshchestv [Infrared absorption spectra of inorganic compounds]. Transl. E.M. Diyanov. Ed. N.A. Irisova Moscow: Mir, 1964.
2. Jagannadham S. The method of ash disposal of large thermal power plants HES in India. *Irrig. Power J.* 1993. Vol. 50. No. 3. P. 33—42.