

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

4 • 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) ВИНТИ.

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

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

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

#### Редакция журнала

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

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

**Тел./факс:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

**Интернет:** <http://cvmet.misis.ru>

**Ведущий редактор** Кудинова А.А.

**Дизайн и верстка** Легкая Е.А.

#### Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» – индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 38610

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайте: <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 15.07.2016 г. Подписано в печать 15.08.2016 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

**Лешов 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., ИРНТУ, 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., СПГУ, 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

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

# TSVETNAYA METALLURGIYA

# 4 • 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](mailto:izv.vuz@misis.ru)

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

**Staff editor** Kudinova A.A.

**Layout designer** Legkaya E.A.

### Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog  
(subscription index 38610)

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 10,25  
Signed print 15.08.2016

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.** – Prof., Dr. 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.L.** – 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 Мелик-Гайказян В.И., Титов В.С., Емельянова Н.П., Долженков Д.В.**  
Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть четвертая. Растекающиеся нанопузырьки – природные фракталы

### Металлургия цветных металлов

- 13 Жуков В.П.**  
Математическое моделирование кинетики раскисления жидкой черновой меди углеродом
- 17 Маракушина Е.Н., Фризоргер В.К., Пингин В.В., Андрейков Е.И.**  
Получение и промышленные испытания компаундного нефтенаугольного связующего в ОАО «РУСАЛ Красноярск»

### Металлургия редких и благородных металлов

- 23 Королев Ю.М.**  
Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований
- 34 Юрасова О.В., Харламова Т.А., Семенов А.А., Василенко С.А., Гасанов А.А., Алафердов А.Ф., Добрынина Т.В., Федулова Т.В.**  
Исследования по извлечению церия из растворов концентратов редкоземельных металлов электрохимическим и экстракционным методами

### Литейное производство

- 42 Герасимов С.П., Мухамедова А.А., Титов А.Ю., Палачев В.А., Коновалов А.Н.**  
Особенности поведения кремния при его введении в окисленный медный расплав

### Обработка металлов давлением

- 47 Березин И.М., Поляков А.П.**  
Математическое моделирование процесса волочения прутков, полученных из титановой губки, с учетом порообразования
- 58 Добров И.В.**  
Развитие энергетического метода расчета силовых параметров процесса волочения полосы в монолитной волоке

### Металловедение и термическая обработка

- 67 Сергевнин В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О., Крупин Ю.А., Черногор А.В.**  
Твердость, адгезионная прочность и трибологические свойства адаптивных наноструктурных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al)N–Mo<sub>2</sub>N
- 76 Чикова О.А., Сакун Г.В., Цепелев В.С.**  
О получении сплавов Cu–Pb путем гомогенизации жидкого металла

## CONTENTS

### Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V.**  
Effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth flotation. Part four. Spreading nanobubbles – natural fractals

### Metallurgy of Nonferrous Metals

- 13 Zhukov V.P.**  
Mathematical simulation of liquid blister copper carbon deoxidation kinetics
- 17 Marakushina E.N., Frizorger V.K., Pingin V.V., Andreikov E.I.**  
Production and industrial tests of the coal tar/petroleum compound binder pitch at JSC «RUSAL Krasnoyarsk»

### Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 23 Korolyov Yu.M.**  
Optimization of tungsten powder fluorination with fluoride in a fixed bed reactor, while ensuring environmental requirements
- 34 Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Semyonov A.A., Vasilenko S.A., Gasanov A.A., Alaferdov A.F., Dobrynina T.V., Fedulova T.V.**  
Research on extraction of cerium from rare-earth metals concentrate solutions by electrochemical and extraction methods

### Foundry

- 42 Gerasimov S.P., Mukhamedova A.A., Titov A.Yu., Palachev V.A., Konovalov A.N.**  
Features of silicon behavior when introduced into oxidized copper melt

### Pressure Treatment of Metals

- 47 Berezin I.M., Polyakov A.P.**  
Mathematical modeling of the drawing process for bars made of titanium sponge taking into account cavitation
- 58 Dobrov I.V.**  
Development of energy method for calculation of one-piece die strip drawing power parameters

### Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 67 Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskii A.O., Krupin Yu.A., Chernogor A.V.**  
Hardness, adhesion strength and tribological properties of adaptive nanostructured plasma-ion vacuum-arc coatings (Ti, Al)N–Mo<sub>2</sub>N
- 76 Chikova O.A., Sakun G.V., Tsepelev V.S.**  
On production of Cu–Pb alloys by liquid metal homogenization

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

## Часть четвертая<sup>1</sup>. Растекающиеся нанопузырьки – природные фракталы

© 2016 г. В.И. Мелик-Гайказян, В.С. Титов, Н.П. Емельянова, Д.В. Долженков

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

Статья поступила в редакцию 02.06.15 г., подписана в печать 14.12.15 г.

Рассматривается специфическое свойство нанопузырьков – самопроизвольное растекание по прилипшей к ним твердой гидрофобной подложке-частице, которое обусловлено высоким капиллярным давлением газа в нанопузырьках ( $P_k > 10^6$  Н/м<sup>2</sup>). Рассмотрен принцип расчета кривых растекания пузырьков и введен параметр  $X$ , характеризующий его интенсивность. Зависимость  $X(a)$  ( $a$  – диаметр основания пузырька) представлена бимодальной кривой, подтверждающей, что процесс растекания нанопузырьков энергетически обеспечивается двумя последовательно действующими независимыми источниками. Первый обусловлен сокращением (примерно на 11 %) площади криволинейной поверхности нанопузырька на начальном этапе растекания, а второй – работой расширения газа, вызванного падением  $P_k$  при растекании пузырька. Величина параметра  $X$  характеризуется значительно большим наклоном зависимости  $X(a)$  на первом этапе растекания по сравнению со вторым. Обнаруженное свойство, как оказалось теперь, определяющее эффективность промышленных флотационных процессов в прошлом, после его распознавания вновь обретает перспективу применения. Поскольку оно проявляется в ограниченном диапазоне размеров пузырьков, его предложено отнести к естественному, или природному, фракталу по аналогии с броуновским движением, проявляющимся в определенном интервале размеров частиц. Показано влияние поверхностной активности флотореагентов на форму кривых растекания пузырьков.

**Ключевые слова:** нанопузырьки, пузырьки зародышевого размера, капиллярное давление, кривые растекания пузырьков, пенная флотация, природные фракталы, фрактальные свойства реагентов.

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

**Титов В.С.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой вычислительной техники ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. Челюскинцев, 19/2). E-mail: titov-kstu@rambler.ru.

**Емельянова Н.П.** – канд. хим. наук, доцент, сотрудник лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ.

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

**Для цитирования:** Мелик-Гайказян В.И., Титов В.С., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть четвертая. Растекающиеся нанопузырьки – природные фракталы // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 4–12.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12.

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

### Effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth flotation. Part Four. Spreading nanobubbles – natural fractals

The article covers a specific property of nanobubbles – spontaneous spreading over a solid hydrophobic substrate-particle adhered to them due to high capillary gas pressure in nanobubbles ( $P_k > 10^6$  N/m<sup>2</sup>). The calculation principle of bubble spreading curves was considered and the parameter  $X$  responsible for intensity was introduced. The relation  $X(a)$  ( $a$  – bubble base diameter) was represented by a bimodal curve confirming that the process of nanobubble spreading was energetically supported by two independent sources acting sequentially. The first source was conditioned by reduction (approximately by 11 %) of nanobubble curvilinear surface area at the initial stage of spreading, and the second one was conditioned by the work of gas expansion due to a drop in  $P_k$  during the bubble spreading. The parameter  $X$  value was characterized by a significantly larger slope of the relation  $X(a)$  at the initial stage of spreading as compared to the second stage. As it turned out, the property which was found to determine the efficiency of industrial flotation processes in the past, now regains its application perspective. Due to the fact that this property becomes apparent in a limited range of bubble sizes, it was suggested to be labeled as a physical (or natural) fractal by analogy with Brownian motion which becomes

<sup>1</sup> Часть первая опубликована в [1], часть вторая – в [2], часть третья – в [3].

apparent in a certain range of particle sizes. The influence of flotation agent surface activity on the shape of bubble spreading curves was demonstrated.

**Keywords:** nanobubbles, embryo-sized bubbles, capillary pressure, bubble spreading curves, froth flotation, natural fractals, fractal properties of flotation agents.

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

**Titov V.S.** — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of computer science, SWSU (305040, Russia, Kursk, Chelyuskintsev str., 19/2). E-mail: titov-kstu@rambler.ru.

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

**Dolzhenkov D.V.** — Graduate Student, Department of computer science, SWSU. E-mail: dmitridolz@mail.ru.

**Citation:** Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' chetvertaya. Rastekayushchiesya nanopuzyr'ki — prirodnye fraktaly. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 4–12.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12.

## 8. К растеканию пузырька по твердой поверхности

### 8.1. Ключевое свойство нанопузырьков, активирующих флотацию

При растекании пузырька его форма плавно удаляется от сферы, растет мантисса формы ( $\beta$ ), увеличивается диаметр ( $a$ ) периметра основания пузырька, падает кривизна поверхности и понижается капиллярное давление ( $P_k$ ) газа в пузырьке. Растекание пузырька по твердой поверхности является процессом необратимым, односторонним, часто малозаметным, а иногда и весьма значимым.

Проведенные ранее исследования [1–3] показали, что препятствовать растеканию может трудноподвижность периметра пузырька. Это вполне реально на поверхности частиц, природно шероховатых или полученных при измельчении более крупных кусков. Способствовать растеканию может высокое давление газа в пузырьке. Чем меньше размер пузырька  $d_e$  и выше давление  $P_k$ , тем легче пузырек может растечься по подложке-частице и преодолеть явление трудноподвижности или гистерезиса смачивания.

Элементарный расчет [4] показывает, что даже небольшое увеличение диаметра  $a$  во много раз повышает объем ( $V$ ) транспортного пузырька, который может закрепиться на периметре растекшегося микропузырька и заметно повысить вероятность флотации частиц.

Возможность селективного разделения минеральных частиц пузырьками зародышевого размера ретроспективно подтверждается следующими процессами, применявшимися в промышленности в Германии, Англии и Австралии на заре раз-

вития пенной флотации в конце XIX и начале XX вв. [5, 6]:

- пузырьки пара, образующиеся в кипящей воде в процессе братьев Бессель (с 1886 г.);
- пузырьки воздуха, выделяющиеся из воды в вакуумном процессе Эльмора (с 1898 г.);
- пузырьки  $\text{CO}_2$ , возникающие в результате химической реакции в кислотном процессе Поттера—Дельпра (с 1902 г.);
- пузырьки газа, выделяющиеся при электролизе в процессе Эльмора (с 1904 г.).

Во всех этих процессах, весьма разных по своему конструктивному оформлению, общим являлось использование пузырьков зародышевого размера, массово создаваемых в воде и приводивших к селекции минералов. Механизм процесса ни тогда, ни впоследствии не был установлен, хотя отдельные попытки к этому предпринимались. Так, английский физик Э. Эдсер [7], в 1922 г. исследуя процесс Поттера—Дельпра, установил особые свойства получающейся безреагентной пены. Поскольку реагенты, способствующие разделению частиц разных минералов, тогда еще не были открыты, то очевидно, что селекция осуществлялась микропузырьками в результате того, что на поверхности частиц одного из разделяемых минералов происходило растекание прилипших микропузырьков. Это избирательно резко повышало флотоактивность частиц, и они преимущественно извлекались в пенный продукт.

### 8.2. Принцип расчета кривых растекания пузырьков

В основе расчета кривых растекания лежат два обстоятельства.

1. Все параметры пузырька строго связаны меж-

ду собой в каждой из безразмерных таблиц Башфорта и Адамса (ТБА), характеризующих коэффициентом формы ( $\beta$ ) пузырька [8, 9]. Некоторое число новых ТБА для флотационных пузырьков приведено в Приложении в работе [10].

2. При растекании пузырька падает капиллярное давление ( $P_k$ ) газа в нем и, как следствие, растет его объем ( $V$ ). Это важно, поскольку размерное значение  $V$  при расчете является связующим звеном между растущими безразмерными мантиссами форм  $\beta$  растекающегося пузырька.

В связи с изложенным оценить изменение какого-либо параметра пузырька при его растекании и прохождении его контура через ряд форм  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$  не составляет какой-либо трудности.

Расчет и пояснения к нему рационально провести пошагово.

На рис. 1, а приведены зависимости, связанные с растеканием пузырька  $M$  с начальным экваториальным диаметром  $d_e = 20$  нм и формой  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$ , прилипшего к гидрофобной подложке. В первом приближении рассмотрим именно такую подложку как наиболее простую для расчета.

Из-за малости нанопузырьков, для которых рассчитываются кривые растекания, используются 12-значные ТБА. В итоговую табл. 1 рассчитанные параметры внесены с меньшим числом значащих цифр, чтобы, не увеличивая ее объем, сосредоточить в ней возможно большее число параметров, необходимых для построения кривых растекания и проведения некоторых последующих расчетов, характеризующих изменения в растекающемся пузырьке. Каждая точка на кривых рис. 1 отвечает своему параметру формы  $\beta$  и номерам строк в табл. 1.

По ряду причин за начальную точку в расчете рационально принять первый уровень над точкой перегиба на меридиональном контуре пузырька в ТБА. Следует заметить, что у точки перегиба крайовой угол  $\theta$  у основания пузырька имеет минимальное значение, при котором пузырек данного объема может устойчиво закрепиться на подложке. С этого уровня из ТБА выписываются безразмерные значения объема пузырька  $V/b^3$ , площади криволинейной поверхности  $\Pi/b^2$  и диаметра периметра контакта пузырька с подложкой  $a/b = 2x/b$ . Умножением на масштаб  $b$ , рассчитанный для данного  $\beta$  и ТБА и взятый в соответствующей степени ( $b^3, b^2$  и  $b$ ), эти безразмерные параметры переводятся в размерную форму и вносятся в первую строку табл. 1 в графы 4, 8 и 12. Это первый шаг расчета.

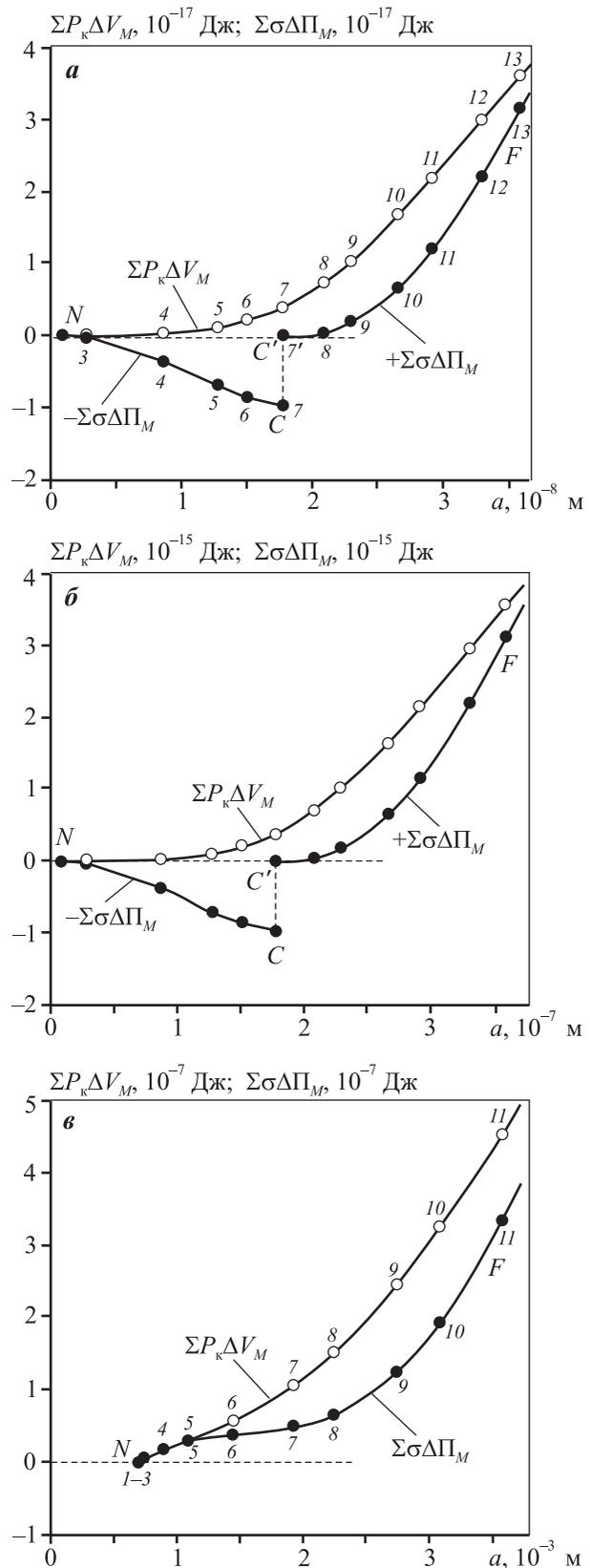


Рис. 1. Кривые растекания, рассчитанные для пузырьков разной крупности  
 а – начальный  $d_e = 20$  нм и  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$ ;  
 б –  $d_e = 200$  нм и  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-9}$ ; в –  $d_e = 2$  мм и  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-1}$

Таблица 1

Вычисление параметров кривой растекания пузырька  $M$  с начальной формой  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$  и  $d_e = 20$  нм при  $\sigma = 0,070$  Н/м

№ п/п	$-\beta \cdot 10^{11}$	$P_{кМ},$ Н/м <sup>2</sup>	$V_M,$ 10 <sup>-24</sup> м <sup>3</sup>	$\Delta V_M,$ м <sup>3</sup>	$P_{кМ}\Delta V_M,$ Дж	$\Sigma P_{кМ}\Delta V_M,$ 10 <sup>-17</sup> Дж	$\Pi_M,$ 10 <sup>-15</sup> м <sup>2</sup>	$\Delta \Pi_M,$ м <sup>2</sup>	$\sigma \Delta \Pi_M,$ Дж	$\Sigma \sigma \Delta \Pi_M,$ 10 <sup>-17</sup> Дж	$a,$ 10 <sup>-8</sup> м	$\theta,$ град
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Нисходящая ветвь $NC$												
1	1,4	14000000	4,18879				1,25664				0,00001	0,0003716
2	1,40001	13999995	4,18879	$1,49600 \cdot 10^{-30}$	$2,09439 \cdot 10^{-23}$	0,000002	1,25605	$-5,8898 \cdot 10^{-19}$	$-4,12285 \cdot 10^{-20}$	-0,00412	0,08602	2,465
3	1,4001	13999500	4,18894	$1,48101 \cdot 10^{-28}$	$2,07334 \cdot 10^{-21}$	0,00209	1,25060	$-5,4433 \cdot 10^{-18}$	$-3,81030 \cdot 10^{-19}$	-0,04223	0,27825	7,997
4	1,41	13950266	4,20372	$1,47837 \cdot 10^{-26}$	$2,06237 \cdot 10^{-19}$	0,02083	1,20309	$-4,7517 \cdot 10^{-17}$	$-3,32618 \cdot 10^{-18}$	-0,37484	0,86972	25,68
5	1,45	13756503	4,26293	$5,92103 \cdot 10^{-26}$	$8,14527 \cdot 10^{-19}$	0,10229	1,15650	$-4,6590 \cdot 10^{-17}$	$-3,26132 \cdot 10^{-18}$	-0,70098	1,28087	39,00
6	1,5	13525285	4,33581	$7,28759 \cdot 10^{-26}$	$9,85668 \cdot 10^{-19}$	0,20085	1,13427	$-2,2227 \cdot 10^{-17}$	$-1,55591 \cdot 10^{-18}$	-0,85657	1,50832	46,77
7	1,6	13095801	4,47801	$1,42195 \cdot 10^{-25}$	$1,86216 \cdot 10^{-18}$	0,38707	1,11869	$-1,5576 \cdot 10^{-17}$	$-1,09031 \cdot 10^{-18}$	-0,96560	1,77436	56,09
Восходящая ветвь $C'F$												
7	1,6	13095801	4,47801				1,11869				1,77436	56,09
8	1,8	12346839	4,74964	$2,71637 \cdot 10^{-25}$	$3,35385 \cdot 10^{-18}$	0,72245	1,12323	$4,5317 \cdot 10^{-18}$	$0,31722 \cdot 10^{-18}$	0,03172	2,08706	67,01
9	2,0	11713240	5,00656	$2,56920 \cdot 10^{-25}$	$3,00937 \cdot 10^{-18}$	1,02339	1,14310	$1,9876 \cdot 10^{-17}$	$1,39129 \cdot 10^{-18}$	0,17085	2,29918	74,13
10	2,5	10476641	5,59751	$5,90944 \cdot 10^{-25}$	$6,19111 \cdot 10^{-18}$	1,64250	1,21196	$6,8854 \cdot 10^{-17}$	$4,81976 \cdot 10^{-18}$	0,65283	2,66394	85,40
11	3,0	9563821	6,13176	$5,34255 \cdot 10^{-25}$	$5,10952 \cdot 10^{-18}$	2,15345	1,28648	$7,4524 \cdot 10^{-17}$	$5,21668 \cdot 10^{-18}$	1,17450	2,92389	92,55
12	4,0	8282512	7,08035	$9,48587 \cdot 10^{-25}$	$7,85668 \cdot 10^{-18}$	2,93912	1,43031	$1,4383 \cdot 10^{-16}$	$1,00683 \cdot 10^{-17}$	2,18132	3,30617	101,7
13	5,0	7408104	7,91607	$8,35722 \cdot 10^{-25}$	$6,19111 \cdot 10^{-18}$	3,55823	1,56471	$1,3440 \cdot 10^{-16}$	$9,40812 \cdot 10^{-18}$	3,12213	3,60135	107,6
Примечание. Для построения кривых растекания на рис. 1, а для пузырька $M$ с начальным $d_e = 20$ нм, прилипшего к гидрофобной подложке, используются данные граф 7, 11 и 12.												

Следующим шагом является т. 2 на рис. 1, а и вторая строка в табл. 1, в которой фигурирует объем  $V_{M2}$  растекающегося пузырька.

Величина  $V_{M2}$  вычисляется посредством закона Бойля-Мариотта (Б—М) по соотношению

$$V_{M2} = (P_{к1}/P_{к2})V_{M1}.$$

Правомерность применения закона Б—М при  $P_k = 1,4 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> (140 атм) основывается на экспериментальных данных, полученных французским физиком Э. Амага в 70-х годах XIX столетия [11, с. 20—21; 12, с. 203—207]. Он приравнял константу в законе Б—М к единице, т.е.  $PV = 1,0000$  при давлении  $P = 1$  атм, а обнаруженное в эксперименте несоответствие закону, например для азота при  $P = 100$  или 200 атм, выразил в виде чисел 0,9910 или 1,0390 соответственно, т.е. отклонение составило примерно  $-0,9\%$  или  $+3,9\%$ . По-видимому, для первых расчетов такую погрешность можно считать приемлемой, но при необходимости ее можно учесть, чтобы уточнить результаты.

Чтобы найти значения  $\Pi_{M2}$  и  $a_2$ , соответствующие рассчитанному объему  $V_{M2}$ , нужно его вели-

чину перевести в безразмерный вид, поделив ее на  $b_2^3$ , и обратиться к ТБА, соответствующей  $\beta_2$ . По этой таблице интерполированием следует найти уровень для  $V_{M2}/b_2^3$  и для него также интерполированием определить соответствующие значения  $\Pi_{M2}/b_2^2$  и  $x_2/b_2$ . Затем, переведя их в размерный вид, поместить  $\Pi_{M2}$  и  $a_2$  во вторую строку табл. 1 в графы 4, 8 и 12. Это второй шаг расчета.

Аналогичным образом рассчитываются параметры третьей строки табл. 1, по данным которой наносят т. 3 на рис. 1, а, и т.д.

Таким образом, на рис. 1, а приведены 3 зависимости, построенные по данным табл. 1:

1)  $\Sigma P_k \Delta V_M(a)$  выражает работу, совершенную расширяющимся газом в пузырьке  $M$  при его растекании;

2)  $-\sigma \Delta \Pi_M(a)$  описывает выделившуюся энергию, связанную с сокращением площади криволинейной поверхности пузырька на 11 % при его растекании между точками 1 и 7 на нисходящей ветви  $NC$  кривой;

3)  $+\sigma \Delta \Pi_M(a)$  выражает поглощенную энергию, связанную с дальнейшим растеканием пузырька

$M$  между точками 7' и 13 и ростом площади боковой поверхности пузырька от ее минимума на 40 % на восходящей ветви  $C'F$  кривой растекания.

По-видимому, энергетическое обеспечение процесса растекания на ветви  $NC$  происходит из-за сокращения площади боковой поверхности пузырька, а на ветви  $C'F$  — за счет работы расширения газа в растекающемся пузырьке.

Все это поясняет смысл и научное значение кривых растекания.

Падение капиллярного давления  $P_k$  в пузырьке с начальным  $d_e = 20$  нм в результате его растекания происходит от  $1,4 \cdot 10^7$  до  $7,4 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>. Более наглядно этот диапазон выглядит в атмосферах: от 140 до 74 атм.

На рис. 1, б построены зависимости, связанные с растеканием пузырька с начальным  $d_e = 200$  нм и  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-9}$ , которые внешне практически тождественны приведенным на рис. 1, а. Падение  $P_k$  при растекании в этом случае составляет от  $1,4 \cdot 10^6$  до  $7,4 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> (от 14 до 7,4 атм), т.е. на порядок ниже, чем для пузырька с  $d_e = 20$  нм.

Такие же кривые, как на рис. 1, а и б, были получены и при  $d_e = 2$  мкм и  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-7}$  (на рис. 1 не приводятся). Снижение  $P_k$  при растекании колеблется от  $1,4 \cdot 10^5$  до  $7,4 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup> (от 1,4 до 0,74 атм), т.е. на 2 порядка ниже, чем в случае с  $d_e = 20$  нм.

В разд. 8.1 было отмечено, что трудноподвижность периметра пузырька может исключить растекание, хотя энергетически, как показывает расчет, оно возможно. Возможность или невозможность растекания и достаточность или недостаточность величины капиллярного давления в пузырьке пока можно оценить только косвенно. Поясним это ниже.

В 1902 г. итальянский исследователь А. Фроммент получил патент [5, с. 25—26] на повышение эффективности процесса типа Поттера—Дельпра путем добавления в пульпу небольшого количества масла, при котором в пенный продукт поднимается дополнительное количество частиц. Известно, что масло понижает эффект трудноподвижности периметра контакта [3], и возможно, что пузырьки, в которых  $P_k$  недостаточно, не растекаются без этой добавки масла, которая расширяет диапазон селективности действия более крупных пузырьков.

Таким образом, расширение селективного действия на пузырьки размером более 20 нм, например на 200 нм и 2 мкм, свидетельствует о том, что

давление  $P_k$  в них недостаточно для самостоятельного преодоления трудноподвижности периметра контакта пузырька, которое возможно только при введении в процесс масла, как это сделал А. Фроммент.

На рис. 1, в приведены зависимости, рассчитанные аналогичным образом для пузырьков с начальным  $d_e = 2$  мм и  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-1}$ . Кривая растекания заметно отличается от полученных ранее для более мелких пузырьков. Падение  $P_k$  при растекании в этом случае может быть от 140 до 95,6 Н/м<sup>2</sup> (от 0,0014 до 0,00096 атм), т.е. растекание может реализоваться практически только при полном отсутствии гистерезиса смачивания.

Таким образом, в естественных условиях самопроизвольное растекание может произойти только в случае пузырька с диаметром  $d_e = 20$  нм.

В связи с изложенным из трех зависимостей, приведенных на рис. 1, реальными могут быть только кривые, изображенные на рис. 1, а, а остальные могут иметь место лишь в случае отсутствия явления гистерезиса смачивания или при подаче в процесс масла.

### 8.3. К расчету параметра $X$ , характеризующего интенсивность растекания нанопузырька

Практика флотации и расчеты перехода исходного пузырька  $A$  в прилипший  $M$  показали, что самопроизвольное растекание нанопузырька по твердой подложке возможно, когда  $P_k > 10^6$  Н/м<sup>2</sup>.

При растекании пузырька  $M$  меняются его объем ( $V_M$ ), площадь боковой поверхности ( $\Pi_M$ ), диаметр его основания ( $a$ ) и их приращения ( $\Delta V_M$ ,  $\Delta \Pi_M$  и  $\Delta a$ ). Учитывая скоротечность процессов, происходящих при пенной флотации, важно оценить, что влияет на растекание прежде всего. Поэтому при расчете параметра  $X$  рационально выбрать те характеристики пузырька, которые больше всего изменяются при его растекании в начале процесса. Согласно данным рис. 1, а таковыми являются  $a$  и  $\Pi_M$ . Поэтому для определения  $X$  примем выражение

$$X = \ln(\Delta \Pi_M / \Pi_M) / \ln(\Delta a / a).$$

В табл. 2 приведены результаты расчета параметра  $X$  для растекающегося пузырька  $M$  с начальными  $d_e = 20$  нм и  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$  по всему диапазону  $\beta$ , принятому ранее в табл. 1. Аналогичные вычисления выполнены также и для пузырьков с  $d_e = 50$  и 100 нм.

Таблица 2

Расчет параметра  $X$  для точек кривой растекания нанопузырька с начальным  $d_e = 20$  нм и  $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$

№ п/п	$-\beta \cdot 10^{11}$	$a, \text{ м}$	$\Delta a, 10^{-9} \text{ м}$	$\Delta a/a$	$\ln(\Delta a/a)$	$\Pi_M, 10^{-15} \text{ м}^2$	$ \Delta \Pi_M , \text{ м}^2$	$ \Delta \Pi_M /\Pi_M$	$\ln( \Delta \Pi_M /\Pi_M)$	$X = (10)/(6)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,4	$7,30723 \cdot 10^{-14}$				1,25664				
2	1,400001	$8,60228 \cdot 10^{-10}$	0,860155	0,999915	-0,00008	1,25605	$5,88979 \cdot 10^{-19}$	2132,59	-7,66509	90232
3	1,4001	$2,78251 \cdot 10^{-9}$	1,92228	0,690844	-0,36984	1,25060	$5,44328 \cdot 10^{-18}$	229,752	-5,43700	14,701
4	1,41	$8,69717 \cdot 10^{-9}$	5,91466	0,680067	-0,38556	1,20309	$4,75168 \cdot 10^{-17}$	25,3192	-3,23156	8,381
5	1,45	$1,28087 \cdot 10^{-8}$	4,11155	0,320996	-1,13633	1,15650	$4,65903 \cdot 10^{-17}$	24,8227	-3,21176	2,826
6	1,5	$1,50832 \cdot 10^{-8}$	2,27444	0,150794	-1,89184	1,13427	$2,22273 \cdot 10^{-17}$	51,0304	-3,93242	2,079
7	1,6	$1,77436 \cdot 10^{-8}$	2,66042	0,149937	-1,89754	1,11869	$1,55759 \cdot 10^{-17}$	71,8221	-4,27419	2,252
8	1,8	$2,08706 \cdot 10^{-8}$	3,12701	0,149828	-1,89826	1,12323	$4,53172 \cdot 10^{-18}$	247,859	-5,51286	2,904
9	2,0	$2,29918 \cdot 10^{-8}$	2,12118	0,0922582	-2,38316	1,14310	$1,98756 \cdot 10^{-17}$	57,5128	-4,05201	1,700
10	2,5	$2,66394 \cdot 10^{-8}$	3,64762	0,136926	-1,98832	1,21196	$6,88537 \cdot 10^{-17}$	17,6019	-2,86801	1,447
11	3,0	$2,92389 \cdot 10^{-8}$	2,59947	0,0889048	-2,42019	1,28648	$7,45240 \cdot 10^{-17}$	17,2626	-2,84854	1,177
12	4,0	$3,30617 \cdot 10^{-8}$	3,82282	0,115627	-2,15739	1,43031	$1,43832 \cdot 10^{-16}$	9,94430	-2,29700	1,065
13	5,0	$3,60135 \cdot 10^{-8}$	2,95182	0,0819641	-2,50147	1,56471	$1,34402 \cdot 10^{-16}$	11,6421	-2,45462	0,981

Примечание. Название графы 11 « $X = (10)/(6)$ » означает  $X = [\ln(|\Delta \Pi_M|/\Pi_M)/\ln(\Delta a/a)]$ .

На рис. 2 представлены зависимости  $X(a)$  для нанопузырьков трех указанных размеров.

По полученным данным можно сделать следующие общие выводы.

**8.3.1.** При растекании «стремление» к нему у пузырьков заметно убывает. То есть основное растекание пузырька происходит в первые мгновения процесса.

**8.3.2.** Зависимости  $X(a)$  имеют две ветви и, как кривые растекания на рис. 1,  $a$ , количественно выражают, что на первой стадии, соответствующей нисходящей ветви  $NC$  на рис. 1,  $a$ , стремление к

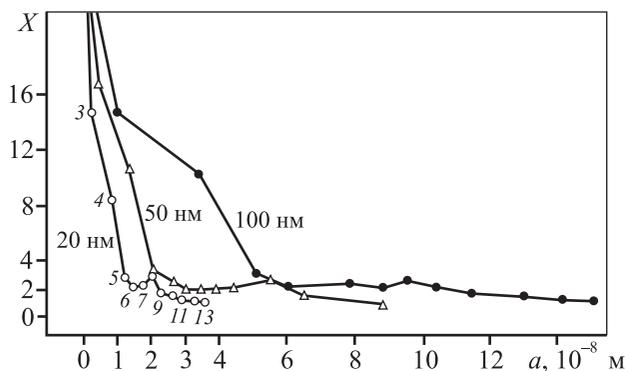


Рис. 2. Зависимости  $X(a)$ , построенные для пузырьков с начальными экваториальными диаметрами  $d_e = 20$ , 50 и 100 нм.

Наклон кривых характеризует интенсивность растекания пузырьков

растеканию в несколько раз интенсивнее, чем на восходящей ветви  $CF$ , чего по приведенным зависимостям обнаружить невозможно. То есть наклон кривой  $X(a)$ , по-видимому, характеризует стремление пузырька к растеканию.

**8.3.3.** Падение наклона кривой  $X(a)$  с ростом крупности пузырьков, при которой величина  $P_K$  в них падает, по-видимому, подтверждает вывод, что наклон кривой  $X(a)$  может характеризовать стремление пузырька к растеканию.

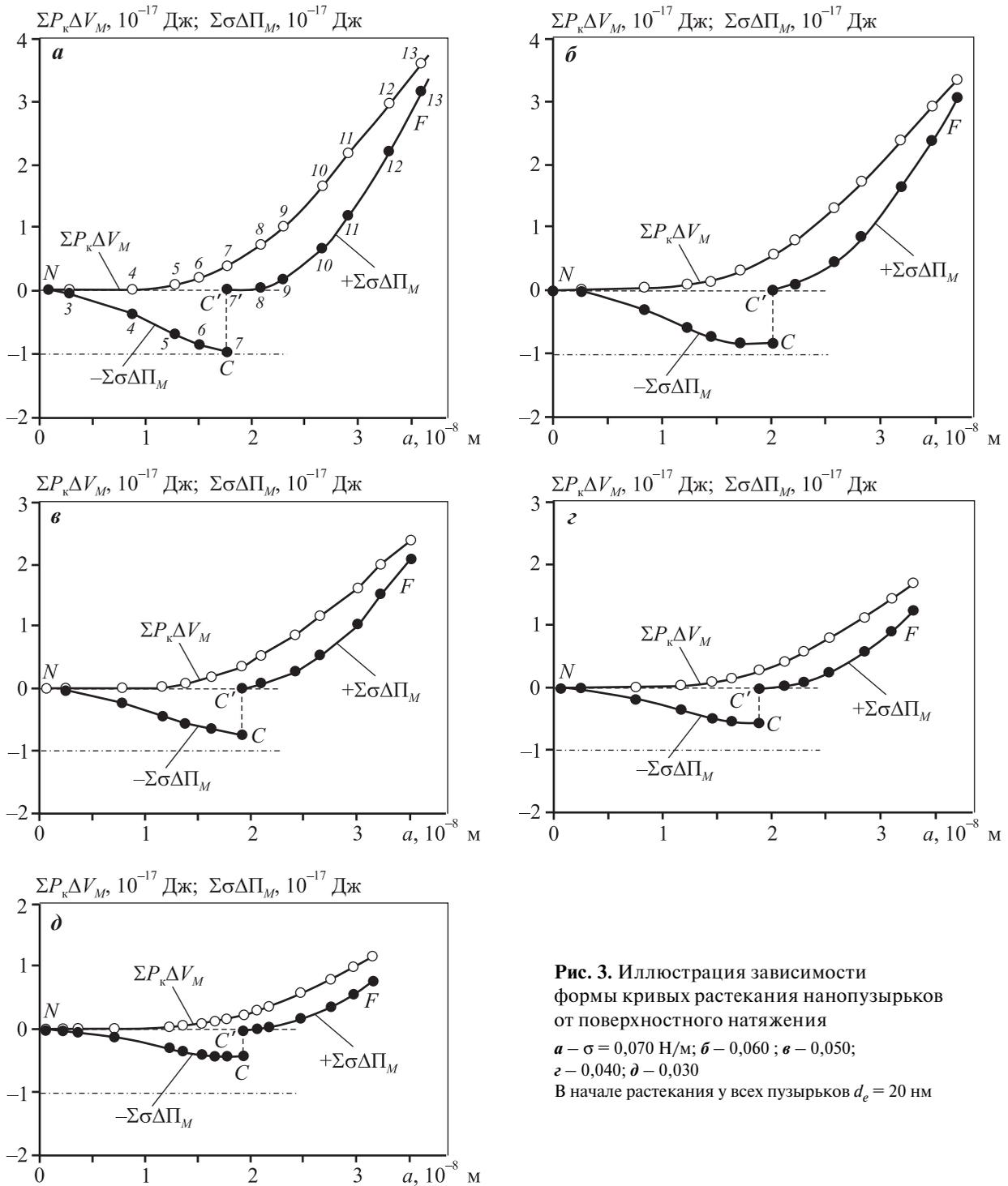
Косвенным подтверждением сказанного могут быть фотографии нанопузырьков, сделанные в Мельбурнском университете в 2007 г. проф. В. Даккером (W. Ducker) с коллегами [13]. Это были пузырьки  $\text{CO}_2$  диаметром от 5 до 80 нм, прилипшие к гидрофобной подложке. На фотографии они имеют несколько уплощенный, или растекшийся, вид, что указывает на высокое капиллярное давление в них в начале процесса. «Нулевое» давление, которое В. Даккер обнаружил в пузырьках, по-видимому, обусловлено тем, что их поверхность к моменту фотографирования была покрыта плотным слоем ПАВ, следы которых оказались в экспериментальной ячейке.

Нанопузырьки диаметром 18–22 нм, создаваемые в аппарате К. Гольджи в клетках живых организмов, были обнаружены биохимиками раньше В. Даккера. Это рибосомы, в которых под влиянием ферментов синтезируются белки [14]. Рибосо-

мы покрыты мембраной, и в них тоже нулевое давление. В камере же первых флотационных машин [5, 6] нанопузырьки производились в больших количествах, и загрязнений на всех не хватало, поэтому в них и было высокое капиллярное давление, что обеспечивало их успешное флотационное действие.

### 8.4. К возможности считать природным фракталом свойство нанопузырьков растекаться по твердой поверхности

Это специфическое свойство было обнаружено в результате прецизионных расчетов возможности перехода свободного пузырька *A* нанометро-



**Рис. 3.** Иллюстрация зависимости формы кривых растекания нанопузырьков от поверхностного натяжения  
*a* –  $\sigma = 0,070$  Н/м; *б* –  $0,060$ ; *в* –  $0,050$ ;  
*г* –  $0,040$ ; *д* –  $0,030$   
 В начале растекания у всех пузырьков  $d_e = 20$  нм

вого размера в прилипший пузырек  $M$ , т.е.  $A \rightarrow M$  (ПАМ), на подложках с неполной смачиваемостью [3, рис. 2]. Оно явилось причиной успеха первых флотационных процессов, использовавшихся в промышленности на заре возникновения и развития пенной флотации (см. разд. 8.1).

Это свойство проявляется в определенном интервале размеров у пузырьков с высоким капиллярным давлением аналогично тому, как броуновское движение наблюдается в определенном интервале размеров частиц, которое основатель теории фракталов Б. Мандельброт [15, с. 18] назвал «естественным, или природным, фракталом». В связи с этим самопроизвольно растекающиеся нанопузырьки также предлагается назвать «природным фракталом». Согласно устоявшимся понятиям теории фракталов они должны обладать самоподобием и дробной размерностью, однако для природных фракталов это не обязательно [15, с. 32, 238, 334].

### 8.5. К влиянию поверхностной активности флотореагентов на свойства нанопузырьков

На рис. 3 приведены кривые растекания, рассчитанные для нанопузырьков с начальным диаметром 20 нм и различным поверхностным натяжением ( $\sigma$ ) на их поверхности. Форма полученных кривых оказалась зависимой от величины  $\sigma$ .

Малое снижение  $\sigma$  (от 0,070 до 0,060 Н/м, см. рис. 3, *a* и *b*) соответствует действию ионогенных реагентов, а большое (от 0,050 до 0,030 Н/м на рис. 3, *в—d*) отвечает случаю использования при флотации сочетания ионогенных и аполярных реагентов. Впервые столь сильное падение  $\sigma$  на поверхности воды, покрытой монослоем молекул масла, было обнаружено в 1891 г. немецкой исследовательницей А. Поккельс (А. Pockels) [16] и впоследствии подтверждено многими выдающимися учеными, усовершенствовавшими ее метод [17—20]. Существо перечисленных работ с соответствующими схемами изложено в [21, с. 76—79].

Кривые растекания, приведенные на рис. 3, пока, по-видимому, являются единственными, которые могут быть использованы для исследования флотационных свойств нанопузырьков и влияния на них флотореагентов.

### Заключение

Рассмотрена методика расчета кривой самопроизвольного растекания пузырька, прилипше-

го к гидрофобной подложке-частице. Показана ее информативность и полезность, в частности — зависимость формы кривой от размера растекающегося пузырька и величины поверхностного натяжения на его поверхности.

Поскольку специфическое и весьма важное для флотации свойство нанопузырьков самопроизвольно растекаться по твердой поверхности проявляется только в ограниченном диапазоне размеров пузырьков, предложено (по аналогии с броуновским движением, согласно Б. Мандельброту) отнести это свойство к естественному, или природному, фракталу.

### Литература

1. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть первая // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 1. С. 3—12.
2. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть вторая // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 3. С. 7—12.
3. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть третья // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 3. С. 3—10.
4. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Козлов П.С., Юшина Т.И., Липная Е.Н. К исследованию процесса пенной флотации и подбору реагентов на основе механизма их действия. Сообщение 1. Обоснование выбранных методов исследования процесса // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2009. No. 2. С. 7—18.
5. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
6. Сазерленд К.Л., Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Металлургиздат, 1958.
7. Edser E. The concentration of minerals by flotation // Fourth report on colloid chemistry and its general and industrial applications. London: Majesty's Stationery Office, 1922. P. 263—326.
8. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluids. Cambridge: University Press, 1883.
9. Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А., Классен В.И., Мелик-Гайказян В.И., Рябой В.И., Соложенкин П.М., Чантурия В.А. Физико-химические основы теории флотации. М.: Наука, 1983.

10. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Методы решения задач теории и практики флотации: Учеб. пос. М.: Горная книга, 2013.
11. Раковский А.В. Курс физической химии. М.: Гостехиздат, 1939.
12. Папалекси Н.Д., Андреев Н.Н., Ржевский С.Н., Горелик Г.С. Курс физики. Т. 1. М.-Л.: ОГИЗ, 1948.
13. Nanobubbles exist, and are more stable than previously thought. URL: <http://www.physorg.com/news94728858.html> (дата обращения: 27.05.2015).
14. Ленинджер А.Л. Основы биохимии. В 3 т. / Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
15. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. Москва—Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2002.
16. Pockels A.T. Surface tension // *Nature*. 1891. Vol. 43. No. 1115. P. 437—439.
17. Devaux H.E. Oil films on water and on mercury // *Annual Rep. Smithson. Inst.* 1913. P. 261—273.
18. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids // *J. Amer. Chem. Soc.* 1917. Vol. XXXIX. No. 9. P. 1848—1906.
19. George L., Gaines JR. The history of Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films (Int. J. Sci. Technol. Thin Thick Films)*. 1983. Vol. 99. No. 1/2/3. P. 9—13.
20. Адам Н.К. Физикохимия поверхностей. М.-Л.: Гостехиздат, 1947.
21. Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б., Авдохин В.М., Соложенкин П.М. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра. 1990.
22. Metodov issledovaniya protsessa [To research of process of foamy flotation and selection of reagents on the basis of the mechanism of their action. Message 1. Justification of the chosen process research methods]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2009. No. 2. P. 7—18.
23. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
24. Sazerlend K.L., Uork I.V. Printsipy flotatsii [Principles of flotation]. Moscow: Metallurgizdat, 1958.
25. Edser E. The concentration of minerals by flotation // fourth report on colloid chemistry and its general and industrial applications. London: Majesty's Stationery Office, 1922. P. 263—326.
26. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluids. Cambridge: University Press, 1883.
27. Bogdanov O.S., Gol'man A.M., Kakovskii I.A., Klassen V.I., Melik-Gaikazjan V.I., Rjaboi V.I., Solozhenkin P.M., Chanturija V.A. Fiziko-khimicheskie osnovy teorii flotatsii [Physical and chemical bases of the theory of flotation]. Moscow: Nauka, 1983.
28. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Metody resheniya zadach teorii i praktiki flotatsii [Methods of the solution of tasks of the theory and practice of flotation]. Moscow: Gornaya kniga, 2013.
29. Rakovskii A.V. Kurs fizicheskoi khimii [Course of physical chemistry]. Moscow: Gostekhizdat, 1939.
30. Papaleksi N.D., Andreev N.N., Rzhevskii S.N., Gorelik G.S. Kurs fiziki [Physics course]. Vol. 1. Moscow-Leningrad: OGIЗ, 1948.
31. Nanobubbles exist, and are more stable than previously thought. URL: <http://www.physorg.com/news94728858.html> (accessed 28.04.2015).
32. Lenindzher A.L. Osnovy biokhimii [Fundamentals of biochemistry]. Moscow: Mir, 1985.
33. Mandel'brot B. Fraktal'naya geometriya prirody. Moscow—Izhevsk: Institute of computer science, 2002.
34. Pockels A.T. Surface tension. *Nature*. 1891. Vol. 43. No. 1115. P. 437—439.
35. Devaux H.E. Oil films on water and on mercury. *Annual Rep. Smithson. Inst.* 1913. P. 261—273.
36. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Amer. Chem. Soc.* 1917. Vol. XXXIX. No. 9. P. 1848—1906.
37. George L., Gaines JR. The history of Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films (Int. J. Sci. Technol. Thin Thick Films)*. 1983. Vol. 99. No. 1/2/3. P. 9—13.
38. Adam N.K. Fizikokhimiya poverkhnostei [Physical chemistry of surfaces]. Moscow-Leningrad: Gostekhizdat, 1947.
39. Melik-Gaikazyan V.I., Abramov A.A., Rubinshtein Yu.B., Avdohin V.M., Solozhenkin P.M. Metody issledovaniya flotatsionnogo protsessa [Methods of research of floatation process]. Moscow: Nedra, 1990.

## References

1. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' pervaya [Influence of capillary pressure in bubbles upon their sticking to particles at foamy flotation. Pt. 1]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2013. No. 1. P. 3—12.
2. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' vtoraya [Influence of capillary pressure in bubbles upon their sticking to particles at foamy flotation. Pt. 2]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2013. No. 3. P. 7—12.
3. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' tret'ya [Influence of capillary pressure in bubbles upon their sticking to particles at foamy flotation. Pt. 3]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2014. No. 3. P. 3—10.
4. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P., Kozlov P.S., Yushina T.I., Lipnaya E.N. K issledovaniyu protsessa pennoi flotatsii i podboru reagentov na osnove mekhanizma ikh deistviya. Soobshchenie 1. Obosnovanie vybrannykh

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСКИСЛЕНИЯ ЖИДКОЙ ЧЕРНОВОЙ МЕДИ УГЛЕРОДОМ

© 2016 г. **В.П. Жуков**

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

*Статья поступила в редакцию 30.09.14 г., доработана 16.11.14 г., подписана в печать 03.12.14 г.*

Применительно к восстановительной стадии огневого рафинирования черновой меди выполнено математическое описание различных этапов кинетики раскисления меди древесным углем. Показано, что скорость процесса контролируется массоотдачей углерода в объеме расплава и восстановление кислорода металла осуществляется по 2-стадийной схеме. Для интенсификации раскисления меди признано целесообразным вдувание мелкодисперсного угля непосредственно в объем жидкого металла инертным или природным газом.

**Ключевые слова:** углерод, раскисление, массоотдача, нестационарная диффузия, анодная плавка.

**Жуков В.П.** – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: zhukov.v.p@mail.ru.

**Для цитирования:** Жуков В.П. Математическое моделирование кинетики раскисления жидкой черновой меди углеродом // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 13–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-13-16.

*Zhukov V.P.*

### **Mathematical simulation of liquid blister copper carbon deoxidation kinetics**

Various stages of copper charcoal deoxidation kinetics were mathematically described with regard to the reduction stage of blister copper fire refining. It was demonstrated that the process rate was controlled by carbon mass transfer in the melt volume with metal oxygen recovery occurring to a 2-stage scheme. In order to intensify copper deoxidation it was considered reasonable to blow-in fine coal directly into the molten metal volume with inert or natural gas.

**Keywords:** carbon, deoxidation, mass transfer, unsteady diffusion, anodic smelting.

**Zhukov V.P.** – Dr. Sci. (Eng.), Professor at the Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals, Ural Federal University named after first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: zhukov.v.p@mail.ru.

**Citation:** Zhukov V.P. Matematicheskoe modelirovanie kinetiki raskisleniya zhidkoi chernovoi medi uglerodom. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 13–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-13-16.

## **Введение**

Операция восстановления расплава меди является одной из заключительных стадий процесса огневого рафинирования чернового металла и во многом определяет технико-экономические показатели процесса [1–4]. При анодной плавке, осуществляемой в стационарных печах, преимущественно используют дорогостоящий мазут [2, 3], поэтому сокращение его расхода, полная или частичная замена более дешевыми альтернативными восстановителями представляют интерес для теории и практики медеаффинировочного производства.

Ранее в работах [5, 6] были исследованы кинетические закономерности раскисления меди про-

дуктами неполного сгорания природного газа и мазутом и показано, что скорость процесса лимитируется массоотдачей кислорода в объеме расплава. Твердые углеродсодержащие восстановители (графит, кокс, угольная пыль, древесный уголь) наиболее часто используются для глубокого раскисления жидкой меди [7, 8]. Особенностью применения таких реагентов является более низкая газонасыщенность металла, что положительно влияет на качество анодов.

Известные результаты исследований кинетики восстановления кислородсодержащей меди твердым углеродом [9] относятся к начальной концентрации кислорода в расплаве  $\sim(3+4)\cdot 10^{-3}$ , что

значительно ниже, чем в практике огневого рафинирования меди, когда операцию раскисления осуществляют при исходном содержании кислорода 0,4 и выше. В этом случае следует ожидать и несколько другие кинетические закономерности процесса.

Целью настоящей работы является математическое описание основных стадий процесса восстановления кислорода меди твердым углеродом на основе экспериментальных данных, полученных в одинаковых с раскислением мазутом условиях эксперимента [6].

### Разработка математической модели раскисления меди твердым углеродом

При моделировании рассматривали возможность протекания в расплаве следующих основных этапов кинетики восстановления меди.

**Массоотдача кислорода в объеме жидкой фазы.** Полагая, что процесс восстановления оксида меди (I) твердым углеродом на границе раздела фаз описывается законом нестационарной диффузии, расчет массы переносимого кислорода осуществляли по уравнению нестационарной диффузии:

$$\frac{dM_{[O]_{Cu}}}{d\tau} = \sqrt{\frac{D_O}{\pi\tau}} F \frac{m_0}{V}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — время контакта, с;  $m_0 = 5,59$  г — начальная масса кислорода в навеске меди (1700 г);  $D_O = 6,51 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (1423 К) — коэффициент диффузии кислорода в расплаве меди [10];  $F = 41,83$  см<sup>2</sup>,  $V = 204$  см<sup>3</sup> — поверхность контакта с восстановителем и объем расплава по условиям эксперимента соответственно.

В результате интегрирования уравнения (1) от начальной массы кислорода ( $m_0$ ) до текущего ее значения ( $m_i$ ) за время восстановления от 0 до  $t_i$  получаем интегральную величину

$$m_i = m_0 - 1,12 \sqrt{D_O t_i} F m_0 / V. \quad (2)$$

Разбивая общее время восстановления 4800 с на 16 шагов ( $n$ ) с продолжительностью каждого  $\Delta t = 300$  с и принимая  $t_i = \Delta t = 300$  с, выводим общее выражение для массоотдачи кислорода:

$$m_{i_n} = m_0 - \sum_{i=1}^n 1,12 \sqrt{D_O t_i} F m_{i_{n-1}} / V. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются результирующими формулами, по которым осуществлялось численное моделирование. Текущие значения экспе-

риментальной массы кислорода в расплаве по ходу раскисления рассчитывали по уравнению

$$M_{i_n} = M_{Cu}[O]_{Cu} / 100, \quad (4)$$

где  $[O]_{Cu}$  — фактическая концентрация кислорода в расплаве меди по результатам измерений, мас. %.

**Массоотдача углерода в объеме расплава.** Количественную оценку этой величины осуществляли по аналогичному ранее использованному уравнению (3)

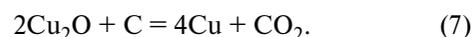
$$m_{i(C)_n} = m_{n(C)} - \sum_{i=1}^n 1,12 \sqrt{D_C t_i} F m_{i(C)_{n-1}} / V, \quad (5)$$

где  $m_{i(C)_n}$  — текущая масса углерода в расплаве за  $n$  шагов;  $m_{n(C)}$  — его количество, соответствующее концентрации насыщенного раствора, равное  $6,54 \cdot 10^{-4}$  г;  $D_C = 2,0 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (1423 К) — коэффициент диффузии углерода в меди [10].

Массу удаляемого кислорода определяли по формуле

$$\Delta m_i = 32 m_{i(C)_n} / 12, \quad (6)$$

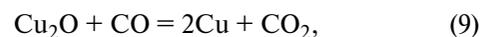
где 32 и 12 — молярные массы кислорода и углерода в CO<sub>2</sub>, образующемся по брутто-реакции



Изменение экспериментальной массы кислорода на  $i$ -м шаге определяли как

$$m_{i_n} = m_0 - \Delta m_i. \quad (8)$$

**Химическая реакция.** Полагаем, что взаимодействие твердого или растворенного в меди углерода с оксидом меди (I) осуществляется по 2-стадийной схеме:



В этом случае общее дифференциальное уравнение динамики процесса может быть выведено следующим образом. Допуская наличие только монооксида и диоксида углерода в газовой фазе, для любого момента времени выполняется условие

$$C_{CO} + C_{CO_2} = 1, \quad (11)$$

и тогда скорость образования диоксида углерода зависит от констант скоростей соответствующих реакций по уравнению

$$\begin{aligned} dC_{CO_2}/dt = & K_{(9)} - 2K_{(9)}C_{CO_2} - \\ & - 3K_{(10)}C_{CO_2} + 2K_{(10)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Обозначая

$$2K_{(9)} - 3K_{(10)} = a, \quad (13)$$

$$2K_{(10)} - K_{(9)} = b,$$

окончательно имеем

$$dC_{CO_2}/dt = b - aC_{CO_2}. \quad (14)$$

После интегрирования получаем

$$C_{CO_2}^i = \frac{b}{a} (1 - e^{-at}). \quad (15)$$

Принимаем степень восстановления меди

$$\alpha = C_{CO_2}^i / C_{CO_2}^k, \quad (16)$$

где  $C_{CO_2}^i$  и  $C_{CO_2}^k$  — текущая и конечная концентрации  $CO_2$  в газовой фазе, которая ожидается при бесконечно длительной продолжительности восстановления ( $t \rightarrow \infty$ ). В этом случае  $C_{CO_2}^k \rightarrow b/a$ , и тогда

$$\alpha = C_{CO_2}^i / C_{CO_2}^k = 1 - e^{-at}. \quad (17)$$

Математическая обработка экспериментальных данных показывает (см. рисунок), что функция  $\ln(1 - \alpha)$  от времени  $t$  достаточно хорошо описывается прямой линией, что свидетельствует о возможности применения уравнения (17) для описания кинетики процесса и является косвенным подтверждением 2-стадийной схемы раскисления.

Реакция взаимодействия углерода с оксидом металлов изучалась во многих работах. По результатам многочисленных исследований процесс углеродотермического восстановления оксидов наиболее часто лимитируется реакцией газификации углерода [11–14], и для описания ее кинетики может быть использовано уравнение [15]

$$v_{(10)} = 6,94 \cdot 10^6 \exp(-22236/T) P_{CO_2} x_C^s, \quad (18)$$

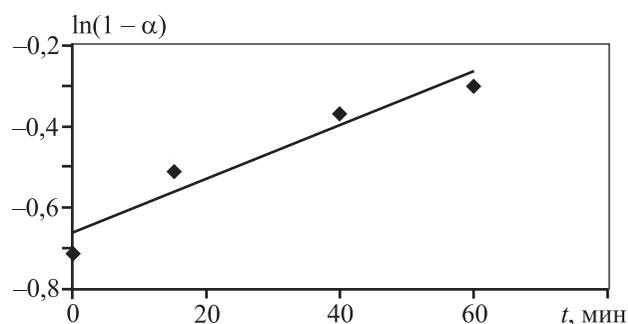
где  $P_{CO_2} = 0,01$  атм (1423 К) — парциальное давление диоксида углерода в газовой фазе;  $x_C^s = 3,6 \cdot 10^{-5} \%$  — поверхностная концентрация углерода, соответствующая насыщенному раствору [10].

Рассматривая  $v_{(10)}$  как  $dm_C/dt$  и выполнив интегрирование, приходим к выражению для расчета убыли массы углерода за время  $t_i$ :

$$\Delta m_{iC} = 6,94 \cdot 10^6 \exp(-22236/T) P_{CO_2} x_C^s t_i. \quad (19)$$

Текущая масса кислорода рассчитана по формуле

$$m_{in} = m_0 - \frac{32}{12} \Delta m_{iC}. \quad (20)$$



Зависимость экспериментальной степени раскисления  $\alpha$  от продолжительности восстановления

## Результаты и их обсуждение

При проведении укрупненно-лабораторных экспериментов навеску меди массой 1700 г с исходным содержанием кислорода 0,35 мас.% расплавили в инертной атмосфере, после чего монослоем на поверхность расплава порциями по 30 г загружали древесный уголь (всего 150 г), содержащий 94 мас.% углерода.

В таблице представлены результаты экспериментов и расчетов остаточной массы кислорода в расплаве меди. Видно, что в наибольшей степени совпадение теоретических и эмпирических данных наблюдается для модели, соответствующей лимитирующей стадии диффузии углерода в объеме расплава меди.

Выводом, имеющим практическое значение для снижения диффузионных затруднений в массообмене углерода, может являться организация его вдувания в объем расплава с помощью нейтральных газов или диспергация восстановителя природным газом. В последнем случае газ не только является носителем импульсов для принуди-

### Результаты расчетов и экспериментальные данные по оценке остаточной массы кислорода в расплаве меди

n	$t_i$ , мин	$M_3$ , г	Значения $m_{in}$ (г), определенные по уравнению		
			(3)	(5)	(20)
0	0	5,95	5,95	<b>5,95</b>	5,95
2	10	4,42	5,54	<b>4,85</b>	5,90
4	20	3,06	4,99	<b>3,74</b>	5,87
7	35	2,38	4,49	<b>2,62</b>	5,80
12	60	1,87	3,90	<b>1,49</b>	5,70
16	80	1,53	3,40	<b>0,35</b>	5,62

тельной конвекции меди, но и участвует в процессе раскисления металла.

## Заключение

В результате математического описания кинетики различных этапов процесса раскисления меди твердым углеродом древесного угля показано, что скорость процесса, вероятнее всего, лимитируется массоотдачей углерода в объеме расплава. При этом углеродотермическое восстановление протекает по 2-стадийной схеме. Для снижения диффузионных затруднений и интенсификации процесса удаления кислорода представляется целесообразным вдувание мелкодисперсного восстановителя в жидкую медь с помощью инертных газов или природного газа.

## Литература

1. *Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K.* Extractive metallurgy of copper, fourth edition. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2002.
2. *Вольхин А.И., Елисеев Е.И., Смирнов Б.Н.* Анодная и катодная медь. Челябинск: Книга, 2001.
3. *Biswas A.K., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of copper. Oxford: Pergamon, 1996.
4. *Козлов В.А., Набойченко С.С., Смирнов Б.Н.* Рафинирование меди. М.: Metallurgiya, 1992.
5. *Жуков В.П., Новокрещенов С.А., Агеев Н.Г.* Математическое моделирование кинетики восстановления оксида меди (1) продуктами неполного сгорания природного газа // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 3. С. 58—62.
6. *Жуков В.П., Агеев Н.Г., Попов А.И., Яхнев М.А.* Математическое моделирование процессов массоотдачи в расплаве при раскислении меди мазутом // Цвет. металлы. 2013. No. 8. С. 71—74.
7. *Ватрушкин Л.С., Осинцев В.Г., Козырев А.С.* Бескислородная медь. М.: Metallurgiya, 1982.
8. *Чурсин В.М.* Плавка медных сплавов. М.: Metallurgiya, 1982.
9. *Тен Э.Б., Бадмажатова И.Б., Киманов Б.М.* Кинетика раскисления жидкой меди углеродом // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2008. No. 7. С. 41—45.
10. *Жуков В.П., Спитченко В.С., Новокрещенов С.А., Холод С.И.* Рафинирование меди. Екатеринбург: УрФУ, 2013.
11. *Книсс В.А.* Углеродотермическая плавка оксидов кобальта в дуговой печи постоянного тока. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
12. *Warrczok A., Torstein A.* Rate of reactions between carbon dioxide and graphite // Steel Res. 2000. Vol. 71. No. 8. P. 277—280.
13. *Лобухова Н. В., Карпович Н.Ф.* Углетермическое восстановление оксидов меди, никеля, кобальта // Неорган. матер. 2008. Т. 44. No. 8. С. 1003—1006.
14. *Higman C., Van der Burgt M.* Gasification. 2-nd ed. Elsevier, 2008.
15. *Охотский В.Б.* Восстановление оксидов углеродом // Металлы. 1997. No. 6. С. 14—18.

## References

1. *Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K.* Extractive metallurgy of copper, fourth edition. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2002.
2. *Volkhin A. I., Eliseev E. I., Smirnov B.N.* Anodnaja i katodnaja med [The anode and cathode copper]. Chelyabinsk: Kniga, 2001.
3. *Biswas A.K., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of copper. Oxford: Pergamon, 1996.
4. *Kozlov V.A., Naboychenko S.S., Smirnov B.N.* Rafinirovanie medi [The refining of copper]. Moscow: Metallurgiya, 1992.
5. *Zhukov V.P., Novokreschenov S.A., Ageev N.G.* Matematicheskoe modelirovanie kinetiki vosstanovktnja oksida medi (1) productami nepolnogo sgoranja prirodnogo gaza [Mathematical modeling of the kinetics of copper oxide reduction (1) products of incomplete combustion of natural gas]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2013. No. 3. P. 58—62.
6. *Zhukov V.P., Ageev N.G., Popov A.I., Jahnew M.A.* Matematicheskoe modelirovanie prozessov massootdachi pri raskislenii medi mazutom [Mathematical modeling of mass transfer in the melt during the deoxidizing of copper with fuel oil]. *Tsvetnye metalii*. 2013. No. 8. P. 71—74.
7. *Vatruchkin L.S., Osintcev V.G., Kozyrev A.S.* Beskislordnaja med [Oxygen-free copper]. Moscow: Metallurgiya, 1982.
8. *Chursin V.* Plavka mednih splavov [Melting copper alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1982.
9. *Ten E.B., Badmajatova I.B., Kamanov B.M.* Kinetika raskislenija gidkoi medi uglerodom [Kinetics of deoxidation of liquid copper with carbon]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgiya*. 2008. No. 7. P. 41—45.
10. *Zhukov V.P., Spitchenko V.S., Novokreshchenov S.A., Holod S.I.* Rafinirovanie medi [Refining of copper]. Ekaterinburg: Ural Federal University, 2013.
11. *Kniss V.A.* Uglerodotermicheskaja plavka v dugovoj pechi postojannogo toka [Smelting of oxides of cobalt with carbon in an arc furnace DC]. Ekaterinburg: Ural branch of RAS, 2012.
12. *Warrczok A., Torstein A.* Rate of reactions between carbon dioxide and graphite. *Steel Res*. 2000. Vol. 71. No. 8. P. 277—280.
13. *Lobukhova N.V., Karpovich N.F.* Ugletermicheskoe vosstanovlenie oksidov medi, nikelija, kobalta [Carbothermic recovery of oxides of copper, nickel, cobalt]. *Neorganicheskie materialy*. 2008. Vol. 44. No. 8. P. 1003—1006.
14. *Higman C., Van der Burgt M.* Gasification. 2-nd ed. Elsevier, 2008.
15. *Okhotsky V.B.* Vosstanovlenie oksidov uglerodom [Recovery of oxides by carbon]. *Metally*. 1997. No. 6. P. 14—18.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПАУНДНОГО НЕФТЕКАМЕННОУГОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ОАО «РУСАЛ КРАСНОЯРСК»

© 2016 г. **Е.Н. Маракушина, В.К. Фризоргер, В.В. Пингин, Е.И. Андрейков**

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск

Институт органического синтеза (ИОС) им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург

АО «ВУХИН», г. Екатеринбург

*Статья поступила в редакцию 03.06.14 г., доработана 21.10.14 г., подписана в печать 27.10.14 г.*

Разработанная в лабораторных условиях технология компаундирования каменноугольной смолы и продукта нефтепереработки с последующей дистилляцией была опробована в промышленных условиях. Выпущенная опытно-промышленная партия компаундного пека имела меньшее содержание бенз(а)пирена, чем обычный каменноугольный пек, что должно снизить выбросы вредных веществ при производстве алюминия. Опытная партия компаундного пека была использована при производстве подштыревой анодной массы. Было отмечено, что перестановка токоподводящих штырей на анодах Содерберга на опытной подштыревой анодной массе проходила в штатном режиме, технологический ход электролизеров – нормальный, нарушения на аноде отсутствуют.

**Ключевые слова:** нефтекаменноугольный пек, тяжелый каталитический газойль, каменноугольная смола, алюминий, электролизер, анодная масса, расход электроэнергии, угольная пена.

**Маракушина Е.Н.** – менеджер ООО «РУСАЛ ИТЦ» (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 37, стр. 1).

E-mail: elena.marakushina@rusal.com.

**Фризоргер В.К.** – руководитель проекта ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: vladimir.frizorger@rusal.com.

**Пингин В.В.** – директор ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: vitaliy.pingin@rusal.com.

**Андрейков Е.И.** – докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории органических материалов

ИОС УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ГСП-147, ул. С. Ковалевской, 22/Академическая, 20)

и АО «ВУХИН» (620990, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 14). E-mail: cc@ios.uran.ru.

**Для цитирования:** Маракушина Е.Н., Фризоргер В.К., Пингин В.В., Андрейков Е.И. Получение и промышленные испытания компаундного нефтекаменноугольного связующего в ОАО «РУСАЛ Красноярск» // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 17–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-17-22.

*Marakushina E.N., Frizorger V.K., Pingin V.V., Andreikov E.I.*

### **Production and industrial tests of the coal tar/petroleum compound binder pitch at JSC «RUSAL Krasnoyarsk»**

The developed laboratory technology of compounding coal tar and petrochemical products followed by distillation was tested under industrial conditions. The produced pilot batch of the pitch compound had a lower content of benzo(a)pyrene compared to traditional coal-tar pitch that should reduce harmful emissions in the aluminum industry. An experimental batch of the compound pitch was used in the production of under-pin anode paste. It was noted that changing current-carrying pins on the Soderberg anodes installed on the experimental under-pin anode paste was performed in the normal mode, electrolytic cell operation was normal, and no anode failures were recorded.

**Keywords:** coal tar/petroleum pitch, heavy catalytic gasoil, coal tar, aluminum, electrolytic cell, anode paste, power consumption, carbon foam.

**Marakushina E.N.** – Manager Ltd. RUSAL ETC (660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 37-1).

E-mail: elena.marakushina@rusal.com.

**Frizorger V.K.** – Project Head Ltd. RUSAL ETC. E-mail: vladimir.frizorger@rusal.com.

**Pingin V.V.** – Director Ltd. RUSAL ETC. E-mail: vitaliy.pingin@rusal.com.

**Andreikov E.I.** – Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Postovskii Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian

Academy of Sciences (620990, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskoi str., 22/Akademicheskaya str., 20)

and JSC «VUKHIN» (620990, Russia, Yekaterinburg, 8 Marta str., 14). E-mail: cc@ios.uran.ru.

**Citation:** Marakushina E.N., Frizorger V.K., Pingin V.V., Andreikov E.I. Poluchenie i promyshlennye ispytaniya kompaundnogo neftekaemnougol'nogo svyazuyushchego v ОАО «RUSAL Krasnoyarsk». *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 17–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-17-22.

## Введение

Мероприятия по модернизации процессов черной металлургии, направленные на снижение расхода металлургического кокса, в последние годы привели к снижению выработки каменноугольной смолы. Дисбаланс между ее производством и спросом провоцирует рост дефицита каменноугольного пека, который широко используется для изготовления электродов, пекового кокса, углеграфитовых конструкционных материалов, электроугольных изделий, леточной массы для доменных печей, огнеупоров для футеровки сталеплавильных конвертеров, а также получения активированного угля, литий-ионных батарей и молекулярных сит [1–5].

Частичное замещение каменноугольного пека нефтяным сырьем в производстве анодов Содерберга в алюминиевой промышленности позволяет расширить сырьевую базу и уменьшить выбросы канцерогенных и смолистых веществ [6–8] с сохранением технико-экономических показателей работы электролизеров. Традиционным способом получения нефтекаменноугольных пеков является смешение нефтяных и каменноугольных пеков [9–11].

Сырьем для получения нефтяных пеков служат продукты нефтеперерабатывающей промышленности — тяжелые остатки термического и каталитического крекинга, смолы пиролиза, а также различные фракции, в состав которых входят реакционноспособные ароматические соединения с алкильными заместителями [9, 12].

Близость состава каменноугольной смолы и тяжелых нефтяных продуктов с высоким содержанием ароматических соединений позволяет рассмотреть вариант производства нефтекаменноугольных пеков путем их совместной переработки на коксохимических предприятиях. Ранее [13] была показана возможность получения нефтекаменноугольных пеков, удовлетворяющих требованиям производства анодной массы, совместной дистилляцией каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств.

Целью настоящей работы являлась разработка варианта получения нефтекаменноугольных пеков совместной переработкой каменноугольной смолы и тяжелого каталитического газойля.

## Лабораторные исследования

Тяжелый газойль каталитического крекинга является смесью ароматических углеводородов с

короткими алкильными цепями и представляет собой темно-коричневую жидкость с характерным запахом. Его получают в процессе каталитического крекинга вакуумного газойля первичной переработки нефти, экстрактов селективной очистки масел и гачей установок депарафинизации.

Характеристики тяжелого каталитического газойля по ТУ 38.301-19-87-97 с изм. 1–3 следующие:

Пределы выкипания, °С .....	360—500
Температура вспышки, °С .....	100—150
Температура застывания, °С .....	–(15—22)
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> .....	1030—1090
Массовая доля воды, мас.% .....	Отсутст.
Коксуемость, мас.%, не более .....	7
Зольность, мас.%, не более .....	0,08
Содержание серы, мас.% .....	0,6—1,6

Для компаундирования с тяжелым газойлем использовали образцы каменноугольных смол с коксохимических предприятий. Процесс осуществлялся в 2 стадии: получение мягкого компаундного пека и его термоокисление.

Мягкий пек получали дистилляцией в периодическом режиме путем нагрева смеси каменноугольной смолы и тяжелого газойля в различных соотношениях. Отгон фракций в паровую фазу происходил в порядке возрастания температур их кипения. После достижения заданной температуры в жидкой фазе процесс дистилляции останавливали и остаток дистилляции (пек) выливали из колбы.

Во время лабораторных исследований разработан и реализован план эксперимента, в соответствии с которым были оптимизированы соотношение газойль:смола, конечная температура дистилляции, расход воздуха при окислении, температура окисления. Оптимизация процесса осуществлялась по показателю температуры размягчения пека. В результате были получены следующие параметры:

- доля нефтяной составляющей в смеси от 40 до 50 %;
- температура размягчения компаундного пека со стадии дистилляции в пределах 63—74 °С;
- окисление при температуре 340—350 °С;
- расход воздуха до 36 м<sup>3</sup>/т пека.

Соблюдение этих условий позволяет получать связующий пек, удовлетворяющий требованиям производства анодов для электролизеров.

## Выпуск опытной партии компаундного пека

Основное отличие лабораторной технологии от действующего производства по переработке каменноугольной смолы на коксохимических предприятиях определяется режимом дистилляции. В лаборатории дистилляция смеси каменноугольной смолы и тяжелого газойля проводится в периодическом режиме, а на промышленном предприятии — в непрерывном. Для снижения риска коксования смеси в трубчатой печи, а также более четкого разделения продуктов дистилляции на паровую и жидкую фазы доля каталитического газойля в исходной смеси составляла 40 %.

Промышленный выпуск был организован на одном из коксохимических предприятий. Предварительно была подготовлена емкостная аппаратура, проведены опорожнение хранилищ и ревизия запорной арматуры. Смесь каталитического газойля и каменноугольной смолы перемешивалась циркуляционным насосом в течение 4 сут. Плотность обезвоженной смеси, поступающей на переработку, была стабильной, что говорит об отсутствии расслаивания и достаточном времени перемешивания при ее приготовлении.

В ходе получения опытной партии были подтверждены основные особенности совместной переработки каменноугольной смолы и тяжелого газойля каталитического крекинга, установленные ранее в лабораторных исследованиях: пониженная температура размягчения нефтекаменноугольного пека после стадии дистилляции и его повышенная реакционная способность по отношению к окислению кислородом воздуха.

Выход нефтекаменноугольного пека при выпуске опытной партии составил 45,2 %, а легких масел и пековых дистиллятов — 54,8 %.

В настоящем промышленном эксперименте все дистиллятные фракции были объединены и реализованы как сырье для технического углерода. Результатом промышленного эксперимента стала опытная партия нефтекаменноугольного пека в объеме 306 т, характеристики которого представлены в табл. 1. Приведенные данные демонстрируют снижение на 35 % содержания бенз(а)пирена по сравнению с чистым каменноугольным пеком сопоставимого качества.

Стоимость выпущенной партии компаундного пека оказалась ниже, чем зарубежных аналогов,

Таблица 1  
Качество компаундного нефтекаменноугольного пека

Параметр	Компаунд- ный пек (усредненная проба)	Каменно- угольный пек*
Температура размягчения (метод «кольцо и стержень»), °С	88,1	95,3
Вязкость при 185 °С, сПз	376	484
Коксовый остаток, %	53,7	55,3
Массовая доля веществ, %, не растворимых		
в толуоле	29,1	31,3
в хинолине	4,7	5,1
Дистилляция до 360 °С, %	2,1	3,5
Плотность действительная, г/см <sup>3</sup>	1,285	1,307
Зольность, %	0,2	0,13
Содержание серы, %	0,64	0,37
Содержание Na, %	0,023	0,016
Бенз(а)пирен, мг/г	6,8	10,4
* Каменноугольный пек был произведен из той же каменноугольной смолы, которая использовалась для производства компаундного пека.		

но была достаточно высокой для полномасштабного перехода на этот вид связующего. Поэтому было целесообразно провести экологическую оценку при использовании его в качестве связующего на подштыревой анодной массе (ПАМ), а основной анод при этом формировать из анодной массы на основе обычного каменноугольного пека.

Согласно результатам исследований [14] технологическая операция перестановки штырей — наиболее значимый источник канцерогенной опасности производства алюминия в электролизере Содерберга, вклад которого в атмосферные выбросы канцерогенных ПАУ составляет 60—80 %. Эти выбросы образуются при ускоренном коксовании ПАМ в лунке, при этом ее объем относительно всего анода составляет всего лишь 6 %.

Таким образом, используя нефтекаменноугольный пек только для ПАМ, предполагается значительно уменьшить выбросы канцерогенных ПАУ с анодов Содерберга без существенного повышения себестоимости алюминия.

Таблица 2

**Результаты технологического опробования подштыревой анодной массы на компаундном пеке**

Свойства обожженной анодной массы	Коллоидная ПАМ (связка 36 %)		ПАМ на каменноугольном пеке (связка 39 %)
	на компаундном пеке	на каменноугольном пеке	
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1,31	1,37	1,31
Удельное электросопротивление, мкОм·м	103	68	86
Прочность на сжатие, МПа	14	25	20
Разрушаемость в СО <sub>2</sub> , мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	25	15	22
Осыпаемость в СО <sub>2</sub> , мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	2,3	2,0	1,7
Реакционная способность в воздухе, мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	99,5	115	125

**Промышленные испытания компаундного пека**

Во время транспортировки опытной партии компаундного пека к месту использования, хранения и термовыдержки были отмечены отсутствие его расслоения и высокая термостабильность. Произведенный нефтекаменноугольный пек был использован в ОАО «РУСАЛ Красноярск» для выпуска подштыревой анодной массы и перестановки токоподводящих штырей на действующем электролизере.

Одна секция пекоплавителя была заранее опорожнена и в ней была проведена термостабилизация опытной партии пека в течение 5 сут. Затем из него произвели анодную массу со следующим гранулометрическим составом кокса: фракция (-4+1 мм) — 32 %, (-1+0,212 мм) — 20 %, (-0,212 мм) — 48 % и содержанием связующего пека 36 %. Предварительно в лаборатории были приготовлены несколько опытных образцов ПАМ, определен оптимальный гранулометрический состав шихты, разработан регламент. Промышленный выпуск анодной массы был произведен по принципу «коллоидной массы» [15], т.е. с предварительной подготовкой гомогенной пылепекковой смеси в механоактиваторе, к которой в смесителе добавлялись крупные фракции коксовой шихты.

Физико-механические свойства обожженной подштыревой анодной массы представлены в табл. 2. Для сравнения там же приведены данные для «коллоидной» и обычной анодной массы на каменноугольном пеке. Анализ этих данных показывает, что ПАМ на компаундном пеке не уступает по качеству массе на каменноугольном пеке.

В течение нескольких месяцев на выбран-

ном электролизере 100 % штырей переставляли с использованием опытной подштыревой массы. Электролизер отработал с нормальным технологическим ходом. Форма рабочего пространства удовлетворительная, нарушений на аноде не зафиксировано. Технологическая обработка электролизера проводилась по графику. Отрицательного влияния на ведение технологии при использовании ПАМ на компаундном пеке не установлено. Сводные показатели работы опытного электролизера и «свидетеля» представлены в табл. 3.

В настоящее время опытный электролизер полностью подготовлен для проведения экологических замеров выбросов смолистых веществ и бенз(а)пирена.

Таблица 3

**Показатели технологического хода опытного электролизера и «свидетеля»**

Показатель	Электролизер	
	Опытный	«Свидетель»
Выход по току, %	90,3	89,0
Расход электроэнергии без учета ошиновки, кВт·ч/т	14632	15025
Перепад напряжения в аноде, мВ	609	631
Напряжение электролизера, В	4,439	4,501
Выход угольной пены, кг/т Al	50,8	58,4
Скорость сгорания анода, см/сут	1,74	1,72
Уровень коксопекковой композиции (КПК), см	33,2	33,6
Температура КПК, °С	145	144
Тактильно-визуальная оценка КПК, отн. ед.	2,98	3,01

## Заключение

Разработанная в лабораторных условиях двухстадийная технология получения компаундного нефтекаменноугольного пека была опробована в промышленных условиях. Исходное сырье — тяжелый каталитический газойль и каменноугольная смола — смешивались в соотношении 40:60, приготовленная смесь дистиллировалась для получения мягкого пека, который затем подвергался окислению воздухом с образованием связующего пека, удовлетворяющего требованиям к производству анодов, но с пониженным содержанием бенз(а)пирена.

Опытную партию компаундного пека использовали для производства подштыревой анодной массы. Перестановка токоподводящих штырей на аноде Содерберга проходила в штатном режиме. Технологический ход электролизера нормальный, нарушений на аноде не зафиксировано.

## Литература

1. *Boenigk W., Boltersdorf C., Kuhnt C., Stiegert J., Edwards L., Lubin M.* Pilot anode testing of alternative binder and CPC raw materials // *Light Metals*. 2015. P. 1033—1038.
2. *Wang Y., Chou S., Kim J., Liu H., Dou S.* Nanocomposites of silicon and carbon derived from coal tar pitch: Cheap anode materials for lithium-ion batteries with long cycle life and enhanced capacity // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 93. P. 213—221.
3. *Petrova B., Tsyntsarski B., Budinova T.A., Petrov N., Velasco L.F., Ania C.O.* Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of *p*-nitrophenol and *m*-aminophenol // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 172. Iss. 1. P. 102—108.
4. *Alcañiz-Monge J., Marco-Lozar J.P., Lillo-Ródenas M.A.* CO<sub>2</sub> separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch // *Fuel Process. Techn.* 2011. Vol. 92. Iss. 5. P. 915—919.
5. *He X., Li R., Qiu J., Xie K., Ling P., Yu M., Zhang X., Zheng M.* Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template // *Carbon*. 2012. Vol. 50. Iss. 13. P. 491—492.
6. *Acuna C., Marzin R., Oteyza M. de, Perruchoud R.C.* Petroleum pitch, a real alternative to coal tar pitch as binder material for anode production // *Light Metals*. 1997. P. 549—556.
7. *Mannweiler U., Perruchoud R., Marzin R.* Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in anodes by using petroleum pitch as binder material // *Light Metals*. 1997. P. 555.
8. *Pérez M., Granda M., García R., Santamaría R., Romero E., Menéndez R.* Pyrolysis behaviour of petroleum pitches prepared at different conditions // *J. Analyt. Appl. Pyrolys.* 2002. Vol. 63. No. 2. P. 223—239.
9. *Wombles R., Kiser M.* Developing Coal Tar/Petroleum Pitches // *Light Metals*. 2000. P. 537—541.
10. *Boenigk W., Gilmet G., Schnitzler D., Stiegert J., Sutton M.* Production of low PAH pitch for use in Soederberg Smelters // *Light Metals*. 2002. P. 519—524.
11. *McHenry E.R., Saver W.E.* Coal tar pitch blend having low polycyclic aromatic hydrocarbon content and method of making thereof: Pat. US 5746906 A. 1998.
12. *Хайрудинов И.П., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г.* Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. L. No. 1. С. 25—28.
13. *Andreikov E.I., Krasnikova O.V., Amosova I.S.* Production of petro/coal tar pitch by joint distillation of coal tar and heavy pyrolytic oil // *Coke Chem.* 2010. Vol. 53. No. 8. P. 311—317.
14. *Анищиц А. Г., Куртеева Л.И., Цыганова С.И., Суздорф А.Р., Анищиц Н.Н., Морозов С.В.* Сравнительная оценка эмиссии канцерогенных веществ при использовании средне- и высокотемпературных пеков в производстве алюминия в электролизерах Содерберга // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. No. 9. С. 345.
15. *Frizorger V., Mann V., Chichuk E., Buzunov V., Marakushina E., Pitercev N., Cherskich I., Gilderbrandt E.* Vertical stud Soderberg technology development by UC RUSAL in 2004—2010 (Pt. 2. Eco-Soderberg technology) // *Light Metals*. 2012. P. 749—753.

## References

1. *Boenigk W., Boltersdorf C., Kuhnt C., Stiegert J., Edwards L., Lubin M.* Pilot anode testing of alternative binder and CPC raw materials. *Light Metals*. 2015. P. 1033—1038.
2. *Wang Y., Chou S., Kim J., Liu H., Dou S.* Nanocomposites of silicon and carbon derived from coal tar pitch: Cheap anode materials for lithium-ion batteries with long cycle life and enhanced capacity. *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 93. P. 213—221.
3. *Petrova B., Tsyntsarski B., Budinova T.A., Petrov N., Velasco L.F., Ania C.O.* Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of *p*-nitrophenol and *m*-aminophenol. *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 172. Iss. 1. P. 102—108.

4. *Alcañiz-Monge J., Marco-Lozar J.P., Lillo-Ródenas M.A.* CO<sub>2</sub> separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch. *Fuel Process. Technol.* 2011. Vol. 92. Iss. 5. P. 915–919.
5. *He X., Li R., Qiu J., Xie K., Ling P., Yu M., Zhang X., Zheng M.* Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template. *Carbon.* 2012. Vol. 50. Iss. 13. P. 491–492.
6. *Acuna C., Marzin R., Oteyza M. de, Perruchoud R.C.* Petroleum pitch, a real alternative to coal tar pitch as binder material for anode production. *Light Metals.* 1997. P. 549–556.
7. *Mannweiler U., Perruchoud R., Marzin R.* Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in anodes by using petroleum pitch as binder material. *Light Metals.* 1997. P. 555.
8. *Pérez M., Granda M., García R., Santamaría R., Romero E., Menéndez R.* Pyrolysis behaviour of petroleum pitches prepared at different conditions. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis.* 2002. Vol. 63. No. 2. P. 223–239.
9. *Wombles R., Kiser M.* Developing Coal Tar Petroleum Pitches. *Light Metals.* 2000. P. 537–541.
10. *Boenigk W., Gilmet G., Schnitzler D., Stiegert J., Sutton M.* Production of low PAH pitch for use in Soderberg Smelters. *Light Metals.* 2002. P. 519–524.
11. *McHenry E.R., Saver W.E.* Coal tar pitch blend having low polycyclic aromatic hydrocarbon content and method of making thereof: Pat. US 5746906 A. 1998.
12. *Khairudinov I.R., Akhmetov M.M., Telyashev E.G.* Sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva koksa i peka iz nefryanogo syr'ya [State and prospects of development of production of coke and pitch from petroleum feedstocks]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal.* 2006. Vol. L. No. 1. P. 25–28.
13. *Andreikov E.I., Krasnikova O.V., Amosova I.S.* Production of petro/coal tar pitch by joint distillation of coal tar and heavy pyrolytic oil. *Coke Chem.* 2010. Vol. 53. No. 8. P. 311–317.
14. *Anshiits A.G., Kurteeva L.I., Tsyganova S.I., Suzdorf A.R., Anshiits N.N., Morozov S.V.* Sravnitel'naya otsenka emissii kantserogennykh veshchestv pri ispol'zovanii sredne- i vysokotemperaturnykh pekov v proizvodstve alyuminiya v elektrolizerakh Soderberga [Comparative evaluation of the emission of carcinogenic substances when using medium and low temperature pitches in the production of aluminum]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya.* 2001. No. 9. C. 345.
15. *Frizorger V., Mann V., Chichuk E., Buzunov V., Marakushina E., Pitercev N., Cherskich I., Gilderbrandt E.* Vertical stud Soderberg technology development by UC RUSAL in 2004–2010 (Pt. 2. Eco-Soderberg technology). *Light Metals.* 2012. P. 749–753.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ФТОРИРОВАНИЯ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ФТОРОМ В РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ПРИ ОБЕСПЕЧЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЙ

© 2016 г. Ю.М. Королев

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

Статья поступила в редакцию 07.09.15 г., подписана в печать 20.11.15 г.

С использованием физико-химических основ процессов разработаны расчетные методики для моделирования фторирования порошка вольфрама фтором и конденсации полученного  $WF_6$ , которые удовлетворительно описывают имеющиеся экспериментальные данные. С их помощью проведена оптимизация размеров оборудования и параметров процесса двухстадийного фторирования порошка вольфрама фтором с конденсацией жидкого  $WF_6$  после каждой стадии при температуре 2,5–3,0 °С. Показана возможность получения  $WF_6$  с производительностью 5,23, 6,53 и 7,83 кг/ч в реакторах диаметром 200, 300 и 360 мм соответственно при температуре 300–350 °С без принудительного охлаждения наиболее теплонпряженного первого фторатора. При этом достигается полнота использования фтора более 99,99 %, а количество выходящих из технологической цепочки вредных газов ( $F_2$ ,  $WF_6$ ) не приводит к превышению их предельно-допустимых концентраций уже в объеме вентиляционных газов. Даны рекомендации по организации производственного процесса фторирования порошка вольфрама.

**Ключевые слова:** вольфрам, фтор, гексафторид вольфрама, фторирование, конденсация, полнота использования фтора, производительность, оптимизация, организация производства, предельно-допустимые концентрации, экология.

**Королев Ю.М.** — докт. техн. наук, профессор, президент Научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия» (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

**Для цитирования:** Королев Ю.М. Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 23–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-23-33.

*Korolev Yu.M.*

### Optimization of tungsten powder fluorination with fluorine in a fixed bed reactor, while ensuring environmental requirements

In order to simulate tungsten powder fluorination with fluorine and condensation of  $WF_6$  produced, computational methods based on the physical and chemical process principles were developed which satisfactorily describe experimental data available. They were used to optimize the equipment size and parameters of two-stage tungsten powder fluorination process with the condensation of liquid  $WF_6$  after each stage at 2,5–3,0 °С. The possibility of  $WF_6$  production at an output rate of 5,23, 6,53 and 7,83 kg/h in reactors with a diameter of 200, 300 and 360 mm respectively, at a temperature of 300–350 °С without forced cooling of the most heat-stressed first fluorinator was demonstrated. Besides, the total fluorine utilization over 99,99 % was achieved with the amount of hazardous gases escaping the process ( $F_2$ ,  $WF_6$ ) below their maximum permissible concentrations even in the ventilation gas volume. Some recommendations were given on the organization of tungsten powder fluorination flow process.

**Keywords:** tungsten, fluorine, tungsten hexafluoride, fluoridation, condensation, total fluorine utilization, output rate, optimization, organization of production, maximum permissible concentrations, ecology.

**Korolev Yu.M.** — Dr. Sci. (Eng.), Prof., President Scientific-technical association «Powder Metallurgy» (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

**Citation:** Korolev Yu.M. Optimizatsiya ftorirovaniya poroshka vol'frama ftorom v reaktore s nepodvizhnym sloem pri obespechenii ekologicheskikh trebovaniy. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 23–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-23-33.

## Введение

Производство уникальных изделий и покрытий из вольфрама в ряде случаев возможно только при использовании процесса восстановления гекса-

фторида вольфрама водородом [1, 2]. Необходимый для этого  $WF_6$  готовят фторированием вольфрама фтором с последующей конденсацией полученно-

го продукта [3—8]. Однако при этом достигается относительно низкая полнота использования фтора, что удорожает продукцию и требует обезвреживания выходящих газов.

Создание замкнутой системы с принудительной циркуляцией смеси  $F_2 + WF_6$ , которая подпитывается фтором пропорционально количеству конденсируемого  $WF_6$  [9, 10], позволяет повысить полноту использования фтора, но снижает производительность процесса. Кроме того, наличие движущихся узлов во  $F$ -содержащей среде создает опасность разгерметизации оборудования, а также снижает его надежность и ресурс. Двухстадийное фторирование с конденсацией  $WF_6$  после каждой стадии процесса [11] позволяет при достаточной производительности повысить полноту использования фтора до  $>99,99\%$ . При разбавлении выделяющихся  $F_2$  и  $WF_6$  вентиляционными газами предельно-допустимые концентрации не достигаются.

Целью настоящей работы является оптимизация аппаратных решений и параметров процесса для уменьшения размеров оборудования и по-

вышения производительности при сохранении его экологической безопасности.

### Описание аппаратурно-технологической схемы

Получение  $WF_6$  осуществлялось с использованием цепи технологических аппаратов, показанной на рис. 1. Первый фторатор ( $\Phi 1$ ) состоит из двух секций, каждая из которых представляет собой никелевый цилиндр длиной 1500 мм с внутренним диаметром 200 мм, в котором размещаются никелевые лодки с порошком вольфрама (размер частиц  $<5$  мкм). Для предотвращения перегрева аппарата в начале первой секции находится 1 лодка шириной 150 мм и длиной 700 мм, а во второй половине этой секции — 2 лодки такой же длины, расположенные в 2 яруса. Верхняя лодка имеет ширину 180 мм, нижняя — 150 мм. Во второй секции размещаются аналогично 4 лодки в 2 яруса. Температура стенок реактора поддерживается на уровне  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Смесь непрореагировавшего фтора и образо-

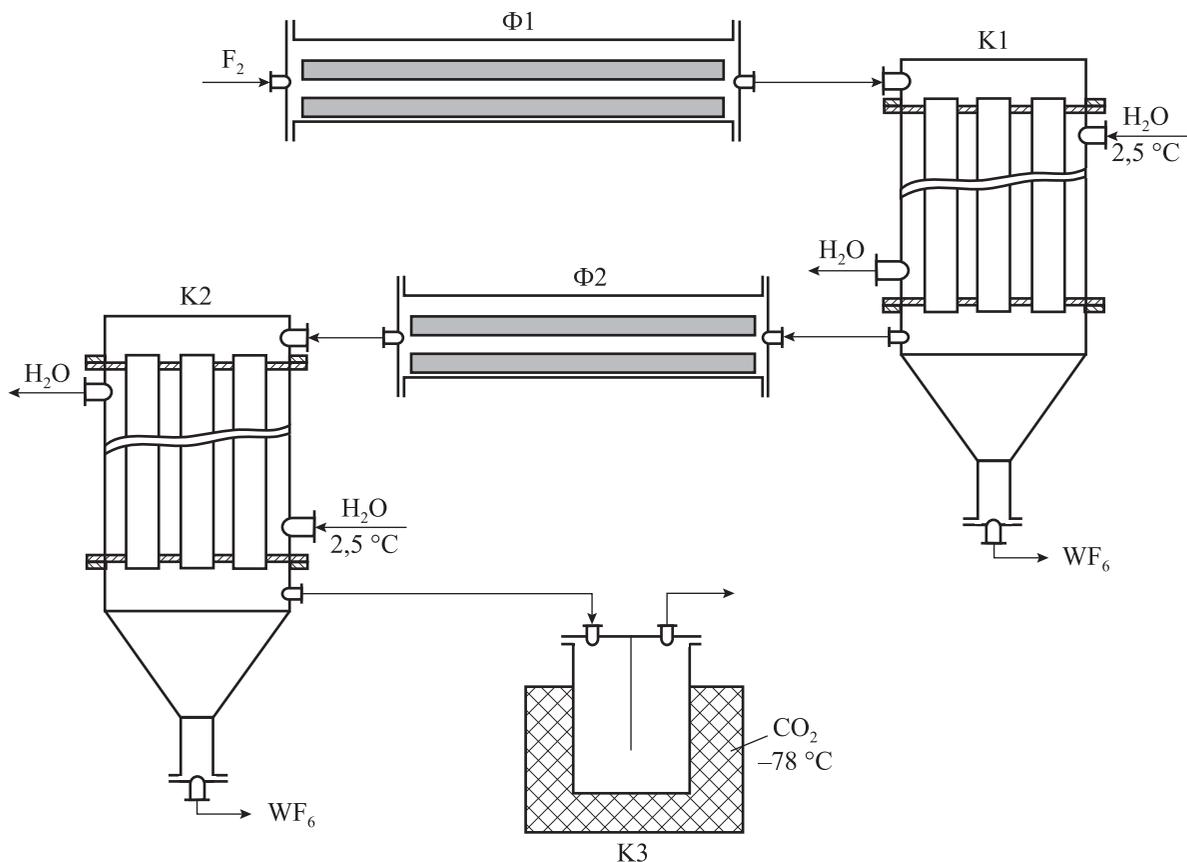


Рис. 1. Схема установки фторирования

$\Phi 1$  и  $\Phi 2$  – фтораторы;  $K 1$  и  $K 2$  – конденсаторы, охлаждаемые до  $t = 2,5\pm 3,0\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $K 3$  – конденсатор, охлаждаемый до  $t = -78\text{ }^\circ\text{C}$

вавшегося  $WF_6$  из реактора  $\Phi 1$  направляется в конденсатор  $K1$ , выполненный из нержавеющей стали в виде теплообменника с 7 трубами диаметром 80 мм и длиной 800 мм. При прохождении газовой смеси внутри труб, охлаждаемых до температуры 2,5–3,0 °С, происходит частичная конденсация  $WF_6$ , который стекает в накопитель. В результате уменьшается объем газовой смеси и увеличивается содержание в ней фтора, что повышает эффективность фторирования на второй стадии.

Далее газовая смесь, содержащая ~43 мол.%  $F_2$  и ~57 мол.%  $WF_6$ , направляется на вторую стадию фторирования, где используется аналогичный двухсекционный реактор  $\Phi 2$ , в котором размещаются 8 лодок в 2 яруса. Температура стенок фторатора поддерживается на уровне 350 °С. Газообразная смесь, содержащая в основном  $WF_6$ , из фторатора  $\Phi 2$  поступает во второй конденсатор  $K2$ , охлаждаемый до температуры 2,5–3,0 °С, где происходит практически полная конденсация полученного  $WF_6$ .

Описанная технологическая схема была выбрана для достижения высокой эффективности процесса и отличается отсутствием движущихся элементов в агрессивной среде и принудительного охлаждения фтораторов. Каждый аппарат, входящий в ее состав, взвешивался в ходе и после процесса, что позволяло определять его показатели (состав газовой смеси, расход порошка, полноту использования фтора и т.д.).

## Моделирование процессов

### 1. Первая стадия фторирования

Газообразный фтор, проходя над слоем порошка вдоль реактора  $\Phi 1$ , реагирует с вольфрамом, образуя  $WF_6$ . В результате уменьшаются объем газового потока, концентрация в нем фтора и скорость фторирования.

Для математического описания взаимосвязи между параметрами процесса и его основными показателями выделим по длине реактора бесконечно малую зону  $\delta l$ , в пределах которой параметры процесса можно считать постоянными. Уменьшение концентрации фтора в газовом потоке на длине  $\delta l$  можно описать следующим образом:

$$-\partial N_{F_2} = \frac{3\partial m_W}{A_W q}, \quad (1.1)$$

где  $\partial m_W$  — уменьшение массы вольфрама, г/ч;  $A_W = 184$  — атомный вес  $W$ ;  $q$  — скорость газового

потока, моль/ч; 3 — коэффициент, учитывающий, что 1 атом  $W$  реагирует с 3 молекулами  $F_2$ .

Уменьшение массы вольфрама представляется как

$$\partial m_W = \gamma_W V S \delta l, \quad (1.2)$$

где  $\gamma_W = 0,0192$  г/мм<sup>3</sup> — плотность вольфрама;  $S$  — ширина реакционной поверхности, мм;  $V$  — скорость процесса фторирования, выраженная в уменьшении толщины слоя вольфрама, пересчитанная на 100 %-ную плотность, мм/ч.

Скорость процесса фторирования описывается уравнением

$$V = KN_{F_2}, \quad (1.3)$$

где  $K$  — константа скорости процесса при заданных условиях.

До зоны  $\delta l$  реагирует  $(q^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2})$  моль/ч фтора, образуется  $(q^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2})/3$  моль/ч  $WF_6$  и остается  $q N_{F_2}$  моль/ч фтора, а его концентрация в потоке равна

$$N_{F_2} = \frac{q N_{F_2}}{\frac{q^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2}}{3} + q N_{F_2}} = \frac{3q - q^0 N_{F_2}^0}{2q}, \quad (1.4)$$

откуда следует

$$q = \frac{q^0 N_{F_2}^0}{3 - 2N_{F_2}}. \quad (1.5)$$

Подставляя выражения (1.2), (1.3) и (1.5) в уравнение (1.1), получаем

$$-\partial N_{F_2} = \frac{3\gamma_W KN_{F_2} (3 - 2N_{F_2}) S}{A_W q^0 N_{F_2}^0} \delta l. \quad (1.6)$$

После разделения переменных, интегрирования и определения константы интегрирования (из условия: при  $l = 0$ ,  $N_{F_2} = N_{F_2}^0 = 1$ ) получаем

$$\frac{3 - 2N_{F_2}}{N_{F_2}} = e^{\frac{0,000939K \frac{Sl}{q^0}}{q^0}}, \text{ или } N_{F_2} = \frac{3}{2 + e^{\frac{0,000939K \frac{Sl}{q^0}}{q^0}}}. \quad (1.7)$$

Полнота использования фтора ( $\alpha_{F_2}$ , доли ед.) равна

$$\alpha_{F_2} = \frac{q^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2}}{q^0 N_{F_2}^0} = 1 - \frac{q N_{F_2}}{q^0 N_{F_2}^0}, \quad (1.8)$$

а с учетом уравнений (1.5) и (1.7)

$$\alpha_{F_2} = 1 - e^{-\frac{0,000939K \frac{Sl}{q^0}}{q^0}}. \quad (1.9)$$

В результате анализа экспериментальных дан-

ных, приведенных в работах [6, 7], с учетом уравнения (1.9) вычислены константы скорости реакции фторирования ( $K$ ) для различных условий проведения процесса и видов вольфрама (табл. 1).

Уравнение (1.9) и приведенные в табл. 1 значения  $K$  позволяют рассчитать полноту использования фтора ( $\alpha_{F_2}$ ) в зависимости от размеров реакционной поверхности ( $Sl$ ) и скорости газового потока ( $q^0$ ). Установлено, что константа  $K$  зависит в основном от температуры реакционной поверхности и ее активности, а критерий эффективности процесса фторирования ( $Sl/q^0$ ) пропорционален времени контакта газовой смеси с реакционной поверхностью.

На рис. 2 показано изменение  $\alpha_{F_2}$  в зависимости от  $Sl/q^0$ . Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений в широком интервале условий позволяет использовать описанную методику для оптимизации оборудования и параметров процесса фторирования.

Таблица 1  
Константы скорости реакции  
процесса фторирования

$t, ^\circ\text{C}$	W-порошок		W-отходы
	<5 мкм	<80 мкм	~2 мм
300	0,155	(0,134)	(0,103)
380	(0,30)	0,277	0,213

Примечание. В скобках приведены значения  $K$ , полученные экстраполяцией.

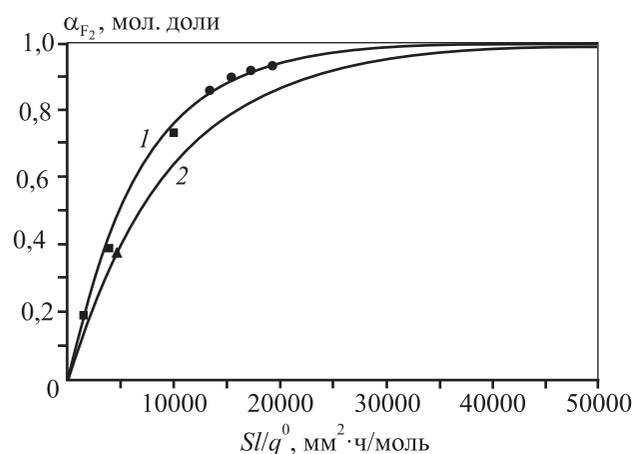


Рис. 2. Зависимость полноты использования фтора от критерия эффективности процесса фторирования для первой его стадии при  $t = 300\text{ }^\circ\text{C}$

1 – для W-порошка (крупность <5 мкм);

2 – для отходов (частицы ~2 мм)

Кривые рассчитаны по уравнению (1.9)

■, ▲ – данные [6, 7]; ● – [11]

## 2. Жидкофазная конденсация

Газовая смесь после первой стадии фторирования поступает в конденсатор К1 сверху, где  $WF_6$  конденсируется на стенках труб и стекает в накопитель, оставляя поверхность конденсации чистой (без гарнисажа). Содержание  $WF_6$  в газе уменьшается, а фтора возрастает. Как следствие, снижается объем газового потока и скорость конденсации. Так происходит до достижения равновесного давления паров  $WF_6$  (57 кПа [12]), т.е. до содержания  $WF_6$  в газовой смеси 57 мол.%.

При полноте использования фтора менее 80 % получается газовая смесь, содержащая менее 57 мол.%  $WF_6$ , т.е. ниже равновесного давления, и конденсация  $WF_6$  из нее при указанной температуре невозможна.

Для математического описания процесса конденсации выделим по длине конденсатора бесконечно малую зону  $\partial l_k$ , в которой параметры процесса можно считать постоянными. Тогда уменьшение концентрации гексафторида вольфрама в газовом потоке на длине  $\partial l_k$  можно описать уравнением

$$-\partial N_{WF_6}^k = \frac{\partial m_{WF_6}}{M_{WF_6} q^k}, \quad (2.1)$$

где  $M_{WF_6} = 298$  – г-моль  $WF_6$ ;  $q^k$  – скорость газового потока, моль/ч;  $\partial m_{WF_6}$  – масса сконденсированного  $WF_6$ , г/ч, которая находится по формуле

$$\partial m_{WF_6} = V^k \Pi \partial l_k, \quad (2.2)$$

где  $\Pi$  – периметр поверхности конденсации, мм;  $V^k$  – скорость конденсации  $WF_6$ , г/ч, которая определяется скоростью его диффузии из объема газовой смеси к поверхности конденсации [13, с. 437], т. е.

$$V = D(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p) \frac{1}{0,5d}, \quad (2.3)$$

где  $N_{WF_6}^p = 0,57$  – равновесная концентрация  $WF_6$  при температуре конденсации  $+2,9\text{ }^\circ\text{C}$  [12];  $d$  – внутренний диаметр трубы конденсатора, мм.

Соотношение между  $N_{WF_6}^k$  и  $q^k$  определяется из следующих рассуждений. В конденсатор поступает  $q^{0k} N_{WF_6}^{0k}$  моль/ч гексафторида вольфрама и  $q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})$  моль/ч фтора. До зоны  $\partial l_k$  конденсируется  $WF_6$ :

$$m_{WF_6} = q^{0k} N_{WF_6}^{0k} - q^k N_{WF_6}^k. \quad (2.4)$$

В газовом потоке остается  $q^k N_{WF_6}^k$  моль/ч  $WF_6$  и  $q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})$  моль/ч  $F_2$ , тогда

$$N_{WF_6}^k = \frac{q^k N_{WF_6}^k}{q^k N_{WF_6}^k + q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})} = 1 - \frac{q^{0k}}{q^k} (1 - N_{WF_6}^{0k}), \quad (2.5)$$

откуда

$$q^k = \frac{q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})}{1 - N_{WF_6}^k}. \quad (2.6)$$

Подставляя выражения (2.2), (2.3) и (2.6) в уравнение (2.1), получаем

$$-\partial N_{WF_6}^k = \frac{D(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p)(1 - N_{WF_6}^k) \Pi}{M_{WF_6} q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k}) 0,5d} \partial l_k. \quad (2.7)$$

После разделения переменных, интегрирования и определения константы интегрирования (из условия: при  $l_k = 0, N_{WF_6}^k = N_{WF_6}^{0k}$ ) получаем

$$\frac{(1 - N_{WF_6}^k)(N_{WF_6}^{0k} - N_{WF_6}^p)}{(1 - N_{WF_6}^{0k})(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p)} = e^{\frac{D \Pi l_k (1 - N_{WF_6}^p)}{M_{WF_6} q^{0k} (1 - N_{WF_6}^{0k}) 0,5d}}. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) позволяет рассчитать изменение концентрации гексафторида вольфрама ( $N_{WF_6}^k$ ) по длине конденсатора. Затем по уравнениям (2.6) и (2.4) определяется количество сконденсированного продукта. Совпадение расчетного значения массы сконденсированного  $WF_6$  (2,38 кг/ч) и экспериментальных данных (2,3–2,5 кг/ч) для условий, приведенных в 1-й строке табл. 2, наблюдается при  $D \geq 0,6$ .

### 3. Вторая стадия фторирования

Газовая смесь после конденсации, содержащая 43 мол.%  $F_2$ , направляется на вторую стадию фторирования. При расчете полноты использования фтора на этом этапе рассуждаем так же, как при выводе уравнений (1.4) и (1.5). На вторую стадию фторирования поступает газовый поток  $q^{0s}$  моль/ч, в том числе  $0,43q^{0s}$  моль/ч  $F_2$  и  $0,57q^{0s}$  моль/ч  $WF_6$ . До бесконечно малой зоны  $\partial l_s$ , выделенной в реакторе  $\Phi 2$ , реагирует  $0,43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s$  моль/ч фтора и образуется  $(0,43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s)/3$  моль/ч  $WF_6$ . Концентрация фтора в газовом потоке  $q^s$  на участке  $\partial l_s$  равна

$$N_{F_2}^s = \frac{q^s N_{F_2}^s}{0,57q^{0s} + \frac{0,43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s}{3} + q^s N_{F_2}^s} = \frac{3q^s N_{F_2}^s}{2,14q^{0s} + 2q^s N_{F_2}^s}, \quad (3.1)$$

откуда следует

$$q^s = \frac{2,14q^{0s}}{3 - 2N_{F_2}^s}. \quad (3.2)$$

После подстановки (3.2) в уравнение (1.1) получим

$$-\partial N_{F_2}^s = \frac{3\gamma_w K N_{F_2}^s S_s}{A_w \frac{2,14q^{0s}}{3 - 2N_{F_2}^s}} \partial l_s = \frac{3\gamma_w K N_{F_2}^s (3 - 2N_{F_2}^s) S_s}{A_w 2,14q^{0s}} \partial l_s. \quad (3.3)$$

После разделения переменных, интегрирования и определения постоянной интегрирования (из условия: при  $l_s = 0, N_{F_2}^s = 0,43$ ) получаем

$$N_{F_2}^s = \frac{3}{2 + 4,98e^{-0,0004388K \frac{S_s l_s}{q^{0s}}}}. \quad (3.4)$$

и выражение для расчета полноты использования фтора:

$$\alpha_{F_2}^s = 1 - e^{-0,0004388K \frac{S_s l_s}{q^{0s}}}, \quad (3.5)$$

где  $S_s$  и  $l_s$  — ширина и длина реакционной поверхности на этой стадии, мм.

Соответствие описанной модели реальному процессу иллюстрируется совпадением расчетного значения убыли массы вольфрама в реакторах второй стадии фторирования  $-\Delta m_w^s = 0,35$  кг/ч (см. табл. 2, стр. 1) с экспериментально наблюдаемым 0,34–0,37 кг/ч. В результате получается газовая смесь, содержащая более 99,9 мол.%  $WF_6$  и менее 0,1 мол.%  $F_2$ .

Конденсация  $WF_6$  при температуре 2,5–3,0 °C из смеси, содержащей малое количество неконденсируемого фтора, сопровождается многократным уменьшением газового потока (более чем в 1000 раз), что способствует достижению равновесной концентрации  $WF_6$ .

Количество фтора, выходящего из второго конденсатора, составит

$$m_{F_2} = 0,43q^{0s}(1 - \alpha_{F_2}^s) \cdot 38,$$

или

$$m_{F_2} = q^0(1 - \alpha_{F_2}^{1+2}) \cdot 38, \quad (3.6)$$

где 38 — г-моль фтора;  $\alpha_{F_2}^{1+2}$  — суммарная полнота использования фтора, которая определяется по формуле

$$\alpha_{F_2}^{1+2} = 1 - (1 - \alpha_{F_2}^s)(1 - \alpha_{F_2}^s). \quad (3.7)$$

## Результаты и их анализ

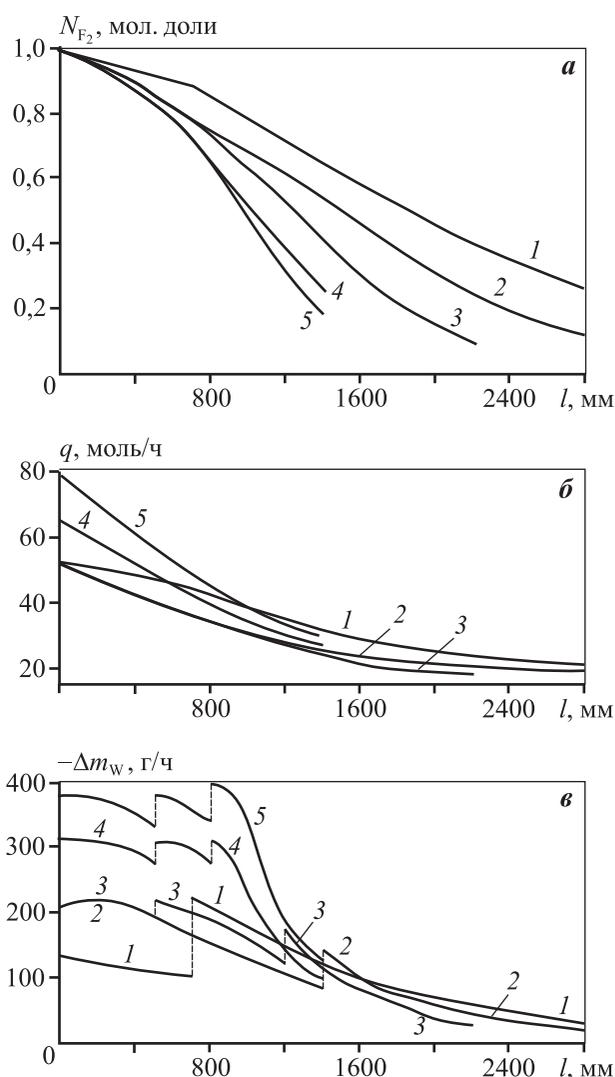
Наличие расчетных моделей для всех стадий процесса позволяет проанализировать влияние конструктивных особенностей используемых аппаратов и параметров процесса на его эффективность. Наиболее важным является достижение такого выброса газов, чтобы после разбавления вентиляционными газами их концентрация не превышала ПДК.

Фторирование проводили при естественном охлаждении реактора  $\varnothing 200$  мм первой стадии и расходе фтора  $2 \text{ кг/ч}$  ( $q_{\text{F}_2}^0 = 52,6 \text{ моль/ч}$ ). При превышении этого показателя перегревалась 1-я секция фторатора. Представленные в табл. 2 основные параметры и показатели двухстадийного фторирования позволяют проследить образование и выделение соответствующих продуктов по технологической цепочке. Там же приведена общая длина фтораторов, необходимая для достижения экологически допустимых выбросов.

Результаты, приведенные в 1-й строке табл. 2, получены расчетным путем и многократно подтверждены экспериментальными данными, полученными исходя из изменения массы аппаратов в ходе процессов получения  $\text{WF}_6$  при использовании описанной технологической цепочки (см. рис. 1) [11]. Изменения концентрации фтора, объема газовой смеси и удельной массы прореагировавшего вольфрама ( $-\Delta m_{\text{W}}$ ) на 100-миллиметровом участке реактора для первой стадии фторирования в зависимости от длины аппарата показаны на рис. 3, кр. 1.

Максимального значения ( $220 \text{ г/ч}$ ) удельная масса прореагировавшего вольфрама достигает в центре 1-й секции, что сопровождается выделением  $2050 \text{ кДж/ч}$  тепла [15]. Эта величина является предельной для реактора  $\varnothing 200$  мм. В начале ( $l < 700 \text{ мм}$ ) и в конце ( $l = 1200\div 1400 \text{ мм}$ ) этой секции интенсивность фторирования значительно меньше. При размещении в ее начале 2 лодок удельная масса прореагировавшего вольфрама достигает  $>280 \text{ г/ч}$ , что ведет к перегреву стенок реактора.

Как показали расчеты, компромиссным решением является размещение в начале 2-го яруса трапецевидной лодки, у которой начальная ширина составляет  $75 \text{ мм}$ , на длине  $350 \text{ мм}$  она увеличивается до  $180 \text{ мм}$  и сохраняется такой до конца реактора. Изменение параметров процесса фторирования для этого случая приведено на рис. 3,



**Рис. 3.** Изменения содержания фтора в газовом потоке (а), объема газовой смеси (б) и удельного расхода вольфрама на 100 мм длины фторатора (в) по длине реакторов первой стадии фторирования

Обозначения кривых 1–5 соответствуют строкам 1–5 табл. 2

кр. 2. Предложенный способ увеличивает количество прореагировавшего вольфрама в 1-й секции за счет повышения интенсивности фторирования в первой ее половине, но снижает ее во второй.

Повысить интенсивность фторирования в конце 1-й секции удается за счет размещения в реакторе третьей лодки, передний край которой находится на расстоянии  $500 \text{ мм}$  от его начала, и ее ширина изменяется от  $40$  до  $150 \text{ мм}$  на длине  $450 \text{ мм}$ . Изменение исследуемых показателей при таком размещении лодок приведено на рис. 3, кр. 3. Резкое снижение интенсивности фторирования после длины  $1200 \text{ мм}$  дает основания ограничить этим значением длину 1-й секции.

Таблица 2  
Оптимизация аппаратно-технологических параметров процесса фторирования

№	Первая стадия фторирования				Вторая стадия фторирования				2-я конденсация		Производительность WF <sub>6</sub> , кг/ч	
	Расход F <sub>2</sub> , кг/ч	∅ реактора, мм (Число ярусов)	t, °C		∅ реактора, мм (Число ярусов)	q <sup>0к</sup> , моль/ч N <sup>0к</sup> <sub>WF<sub>6</sub></sub> , мол. доли	α <sub>F<sub>2</sub></sub> , мол. доли	q <sup>0к</sup> , моль/ч (N <sup>0к</sup> <sub>WF<sub>6</sub></sub> , мол. доли)	-Δm <sub>WF<sub>6</sub></sub> , кг/ч	q <sup>0к</sup> , моль/ч (N <sup>0к</sup> <sub>WF<sub>6</sub></sub> , мол. доли)		Масса выходящих газов F <sub>2</sub> , г/ч
			1-я секция	2-я секция								
1	2,0 52,63	200(2) 1400 <sup>1)</sup>	300 300	1,96 0,92	200(2) 2960	13,4 0,43	0,891	21,4(0,73) 2,38	351,63 0,9994	9,6(0,999) 2,85	0,14 1,46	5,23 5760
2	2,0 52,63	200(2) 1400 <sup>2)</sup>	300 350	2,28 0,81	200(2) 1045	5,4 0,43	0,956	19,1(0,88) 4,08	141,81 0,9984	3,8(0,999) 1,15	0,14 1,46	5,23 3845
3	2,0 52,63	200(3) 1200 <sup>3)</sup>	300 350	2,31 0,79	200(3) 630	4,8 0,43	0,960	18,9(0,89) 4,20	128,90 0,9982	3,4(0,999) 1,03	0,14 1,46	5,23 2830
4	2,5 65,79	300(4) 1400 <sup>4)</sup>	300 —	3,58 —	300(4) 1350	17,2 0,43	0,888	26,9(0,72) 2,88	451,70 0,9995	12,3(0,999) 3,65	0,14 1,46	6,53 2750
5	3,0 78,95	360(5) 1400 <sup>5)</sup>	300 —	4,46 —	300(4) 1090	14,3 0,43	0,922	30,4(0,80) 4,80	377,46 0,9994	10,2(0,999) 3,03	0,14 1,46	7,83 2490

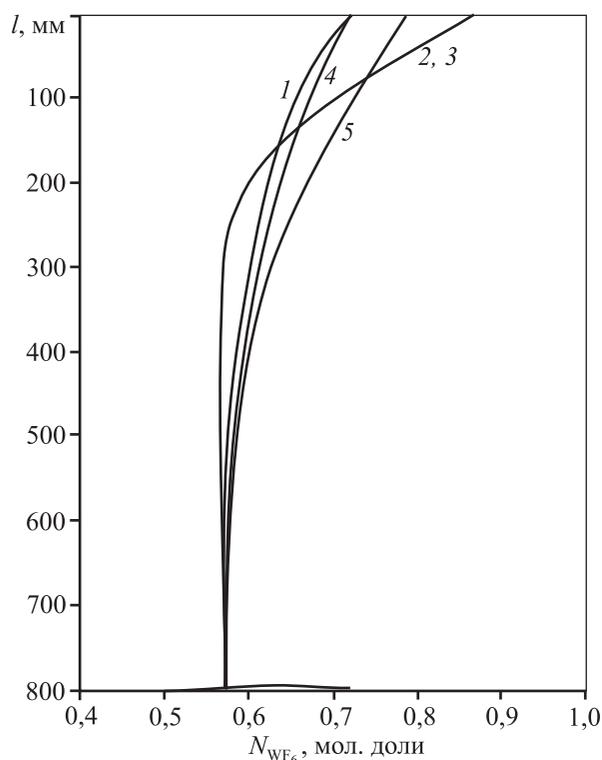
1) 1-й ярус: 2 лодки размером (ширина×длина) b×l = 150×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка 180×700 мм во второй половине реактора.  
 2) 1-й ярус: 2 лодки 150×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка с увеличивающейся шириной от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца — 180 мм.  
 3) 1-й ярус: 2 лодки 150×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка с увеличивающейся шириной от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца — 180 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина увеличивается от 40 до 150 мм на длине 500 мм, далее — 150 мм.  
 4) 1-й ярус: 2 лодки 220×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка с увеличивающейся шириной от 135 до 260 мм на длине 470 мм, далее — 260 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее — 260 мм; 4-й ярус: 1 лодка 220×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F<sub>2</sub>.  
 5) 1-й ярус: 2 лодки 260×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка с увеличивающейся шириной от 160 до 320 мм на длине 400 мм, далее — 320 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина от 100 до 350 мм на длине 250 мм, далее — 350 мм; 4-й ярус: 1 лодка 320×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F<sub>2</sub>; 5-й ярус: 1 лодка 260×500 мм на расстоянии 900 мм от входа F<sub>2</sub>.

В качестве 2-й секции использовали реактор ∅200 мм с 3 ярусами лодок по всей длине, нагреваемый до температуры 350 °C. Как следует из рис. 3, а (кр. 3), при длине этой секции 1000 мм концентрация фтора в газовом потоке снижается до N<sub>F<sub>2</sub></sub> ≈ 0,11, а полнота использования фтора на первой стадии фторирования достигает 96 %.

Изменение концентрации WF<sub>6</sub> по длине первого жидкофазного конденсатора, рассчитанное по уравнению (2.8), показано на рис. 4. В условиях, описанных в табл. 2, стр. 1, для достижения равновесной концентрации N<sup>p</sup><sub>WF<sub>6</sub></sub> = 0,57 необходима длина конденсатора ~600 мм. При повышении полноты использования фтора до 96 % и одновременном уменьшении потока неконденсируемого фтора (см. табл. 2, стр. 2 и 3) величина N<sup>p</sup><sub>WF<sub>6</sub></sub> достигается при длине конденсатора 300—350 мм (см. рис. 4, кр. 2 и 3).

На вторую стадию фторирования поступает газовая смесь, содержащая 57 мол.% WF<sub>6</sub> и 43 мол.% F<sub>2</sub>. Ее объем изменяется от 13,4 до 4,8 моль/ч (см. табл. 2, стр. 1—3). На этом этапе использовался реактор ∅200 мм с 2(3) ярусами лодок по всей длине, нагреваемый до 350 °C. Изменение концентрации фтора вдоль реактора, рассчитанное по уравнению (3.4), приведено на рис. 5.

В условиях, описанных в табл. 2, стр. 1, при относительно невысокой полноте использования фтора на первой стадии фторирования (α<sub>F<sub>2</sub></sub> = 89 %) для полного реагирования поступившего фтора необходим реактор с двумя ярусами лодок длиной 2,96 м. Повышение α<sub>F<sub>2</sub></sub> до 95,6 % (см. табл. 2, стр. 2) уменьшает объем смеси, поступающей на вторую стадию, в ~2,5 раза,



**Рис. 4.** Изменение концентрации гексафторида вольфрама в газовой смеси по длине первого конденсатора  
Обозначения кривых 1–5 соответствуют строкам 1–5 табл. 2

что ведет к уменьшению требуемой длины реактора с двумя ярусами лодок до 1,045 м. При 3-ярусном размещении лодок (табл. 2, стр. 3) достаточно иметь фторатор длиной 630 мм.

На вторую жидкофазную конденсацию поступает газовая смесь, содержащая в основном  $WF_6$  и незначительное количество фтора ( $N_{F_2} \leq 0,001$ ). Согласно уравнению (2.8) поступивший после 2-й стадии фторирования  $WF_6$  конденсируется в 7-трубном конденсаторе на длине < 5 мм. Поэтому на этапе второй жидкофазной конденсации достаточно иметь 1-трубный конденсатор  $\varnothing 40-50$  мм и длиной 300–400 мм, из которого выходит ~0,2 л/ч смеси, уносящей 140 мг/ч  $F_2$  и 1460 мг/ч  $WF_6$ . При объеме вентиляционных газов 5000 м<sup>3</sup>/ч концентрация  $F_2$  и  $WF_6$  в них составит <0,03 и <0,3 мг/м<sup>3</sup>, что ниже допустимых ПДК 0,15 и 0,5 мг/м<sup>3</sup> [14] соответственно.

Представленная выше методика оптимизации цепочки технологических аппаратов для фторирования вольфрамового порошка показывает, что процесс, описываемый в табл. 2, стр. 3, является оптимальным для реакторов  $\varnothing 200$  мм. При этом суммарная длина фтораторов не превышает 2,83 м,

а достигаемая производительность равна 5,23 кг/ч  $WF_6$ .

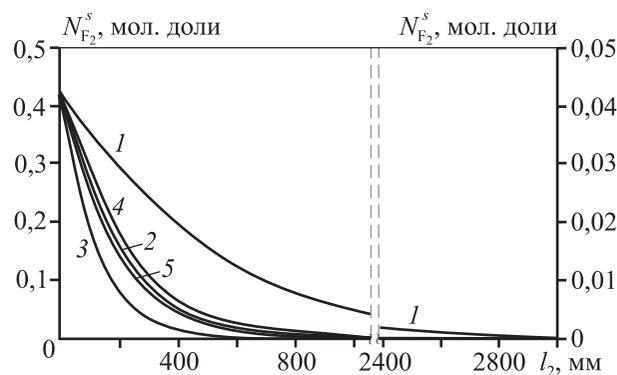
### Повышение производительности процесса

Результаты аналогичным образом проведенной оптимизации процесса фторирования для реакторов первой секции  $\varnothing 300$  мм с лодками в 4 яруса и  $\varnothing 360$  мм с лодками в 5 ярусов приведены в табл. 2 (стр. 4 и 5 соответственно). Учитывая, что поверхность тепловода стенок цилиндрического реактора увеличивается пропорционально его диаметру, появилась возможность повысить расход фтора до 2,5 и 3,0 кг/ч при сохранении допустимого выделения тепла реакции на единицу площади стенки реактора. Более того, оказалось возможным на первой стадии фторирования ограничиться одной секцией с длиной реакционной поверхности 1400 мм, которая обеспечивает полноту использования фтора 89 и 92 % соответственно.

Изменения концентрации фтора, объема газового потока и удельной массы прореагировавшего вольфрама по длине реакторов  $\varnothing 300$  и 360 мм приведены на рис. 3, кр. 4 и 5.

Из данных, представленных на рис. 4, кр. 4 и 5, следует, что описанный выше конденсатор обеспечивает необходимую полноту конденсации и при повышенных расходах фтора.

На второй стадии фторирования в обоих случаях целесообразно иметь реактор  $\varnothing 300$  мм с 4 ярусами лодок по всей длине. Изменение концентрации фтора по длине такого реактора приведено на рис. 5, кр. 4 и 5. Для достижения тех же объемов выброса вредных веществ в первом варианте необходима длина реакционной поверхности 1,35 м, а во втором — 1,09 м. В результате производительность по  $WF_6$  возрастает до 6,53 и 7,83 кг/ч, а суммарная



**Рис. 5.** Изменение содержания фтора в газовом потоке по длине фторатора второй стадии фторирования  
Обозначения кривых 1–5 соответствуют строкам 1–5 табл. 2

Таблица 3  
Рекомендуемые условия и характеристики процессов фторирования

№	Фторирование										Конденсация			Производи- тельность, т/год  Период. режим Непр. режим		
	Первая стадия					Вторая стадия					Первая стадия	Вторая стадия			Третья стадия	
	1-я секция		2-я секция			Загрузка W, кг Расход W, кг/ч	Период непрерывной работы, ч	Загрузка W, кг Расход W, кг/ч	Период непрерывной работы, ч	Накопле- ние WF <sub>6</sub> Масса, кг Объем, л		Время между сливами, ч	Накопле- ние WF <sub>6</sub> Масса, кг Объем, л			Время между сливами, ч
	Загрузка W, кг Расход W, кг/ч	Период непрерывной работы, ч	Загрузка W, кг Расход W, кг/ч	Период непрерывной работы, ч												
1	200 2	105 2,3	30	115 0,8	95	70 0,13	360	126 36	12	30 8,6	0,6 <sup>1)</sup> ; 1,0 <sup>2)</sup> 1,29 <sup>3)</sup>	30 8,6	—	0,6 <sup>1)</sup> ; 1,0 <sup>2)</sup> 1,29 <sup>3)</sup>	26 31	
2	300 2,5	235 3,6	44	—	—	305 0,45	454	126 36	17	160 46	1,54 <sup>1)</sup> 2,89 <sup>3)</sup>	160 46	14	1,54 <sup>1)</sup> 2,89 <sup>3)</sup>	34 39	
3	360 3,0	330 4,5	49	—	—	250 0,38	441	235 67	10	148 42	2,27 <sup>1)</sup> 3,36 <sup>3)</sup>	148 42	17	2,27 <sup>1)</sup> 3,36 <sup>3)</sup>	42 47	

1) После дозагрузки 1-й секции реактора первой стадии фторирования.  
2) После дозагрузки 1-й и 2-й секций реактора первой стадии фторирования.  
3) После дозагрузки реакторов 1-й и 2-й стадий фторирования.

длина фтораторов сокращается до 2,75 и 2,49 м соответственно.

Для второй жидкофазной конденсации также рекомендуется использовать однотрубный конденсатор Ø40—50 мм и длиной 300—400 мм.

Таким образом, получение WF<sub>6</sub> взаимодействием элементарного фтора с вольфрамовым порошком (с размером частиц менее 5 мкм) в неподвижном слое в реакторах с естественным охлаждением позволяет достичь производительности процесса до 7,83 кг/ч. Дальнейшее повышение производительности процесса требует увеличения теплоотдачи стенок первого реактора.

### Рекомендации по организации производственного процесса

Производство целесообразно создавать на основе оптимизированных процессов (см. табл. 2, стр. 3, 4 и 5), наиболее важные характеристики которых приведены в табл. 3.

Опыт получения WF<sub>6</sub> показал, что для сохранения реакционной поверхности в течение всего процесса нужно 1/3 часть от максимальной загрузки порошка оставлять неиспользованной. Исходя из этого, продолжительность цикла фторирования не должна превышать 30, 44 и 49 ч при диаметре реакторов 200, 300 и 360 мм соответственно. Затем необходимы их дозагрузка и возобновление процесса. Продолжительность этих операций составляет ~6 ч.

Дозагрузка второй секции реактора Ø200 мм 1-й стадии фторирования (табл. 2, стр. 3) необходима в 3 раза реже, чем первой. Дозагрузку реакторов 2-й стадии фторирования следует производить в 9—12 раз реже.

За один цикл непрерывного фторирования в первом конденсаторе накапливается 126, 126 и 235 кг WF<sub>6</sub>, а во втором — 30, 160 и 148 кг WF<sub>6</sub>. Если разгружать конденсаторы после окончания цикла, то нужно предусмотреть в них необходимый объем накопителя. Возможно также через 10—17 ч работы сливать из накопителя 40—50 кг WF<sub>6</sub> в мобильные емкости, которые удобны для транспортировки и последующего использования.

Такой периодический график при работе 6000 ч/год обеспечивает производительность 26, 34 и 42 т/год WF<sub>6</sub>. Если после завершения одного цикла фторирования подключить уже подготовленный параллельный реактор и систематически сливать полученный WF<sub>6</sub> из конденсаторов в

транспортные емкости, то процесс становится непрерывным и его производительность при работе 8000 ч увеличивается до 42, 52 и 63 т/год.

Подготовка аппаратуры для фторирования предусматривает ее продувку азотом, который потом постепенно вытесняется смесью  $F_2 + WF_6$ , проходит через всю технологическую цепочку и выходит из второго конденсатора в виде смеси с 57 мол.%  $WF_6$ . Для улавливания выходящего с азотом  $WF_6$  целесообразно газы из второго конденсатора направить в третий (объемом 3–4 л), охлаждаемый «сухим льдом» (твердым  $CO_2$ ) до температуры  $-78\text{ }^\circ C$ , при которой равновесное давление  $WF_6$  снижается до 0,06 кПа [12].

Однако нужно учитывать, что при такой низкой температуре будут конденсироваться фториды примесей  $SiF_4$ ,  $SF_6$ ,  $PF_3$  и др., имеющие температуру кипения выше  $-78\text{ }^\circ C$ . Полученный конденсат не рекомендуется смешивать с более чистым продуктом, сконденсированным при температуре  $2,5\text{--}3,0\text{ }^\circ C$ . Его можно накапливать, а затем подвергнуть перегонке с конденсацией  $WF_6$  при  $t = 2,5\text{--}3,0\text{ }^\circ C$ . Выходящий после такой перегонки газообразный продукт следует подвергнуть гидролизу и направить на химическую переработку.

## Заключение

Описанные оптимизированные процессы получения  $WF_6$  двухстадийным фторированием порошка вольфрама элементарным фтором в реакторах с неподвижным слоем металла при температуре  $300\text{--}350\text{ }^\circ C$  с промежуточной и финишной конденсациями полученного  $WF_6$  при  $t = 2,5\text{--}3,0\text{ }^\circ C$  позволяют достигать производительности по гексафториду вольфрама от 5,23 до 7,83 кг/ч (42–63 т/год) и полноты использования фтора  $>99,99\%$ . При этом обеспечиваются объемы выброса  $F_2$  и  $WF_6$  значительно ниже допустимых экологическими требованиями.

## Литература

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Metallurgia, 1981. <http://www.fluoridtech.ucos.ru>.
2. Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 1. С. 22–27.

3. Ruff O., Escher A. Tungsten Hexafluoride Producing Method // Anorg. Allgem Chem. 1931. Vol. 196. P. 413–420.
4. Clark H., Emeleus J. Chemical Properties of Tungsten Hexafluoride // Chem. Soc. 1957. P. 4778–4781.
5. Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A. Application of Chemical Vapor Deposition to the Production of Tungsten Tubing // Proceeding of Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals, Alloys and Compounds (Gatlinburg, Tennessee. Sept. 12–14, 1967). P. 303.
6. Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Сви́дeрский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В. Фторирование металлических отходов молибдена и вольфрама // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1978. Вып. 4. С. 22–31.
7. Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Сви́дeрский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В. Некоторые принципы моделирования реакторов для фторирования металлического вольфрама // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1979. С. 18–24.
8. Мариненко Е.П., Рудников А.И., Крупин А.Г., Кузьминых С.А., Хохлов В.А. Лазарчук В.В., Комиссаров А.А. Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2209771 (РФ). 2003.
9. Sabasky B.J., Doane R.E. Synthesis of Semiconductor Grade Tungsten Hexafluoride: Pat. 5348723 (USA). 1994.
10. Кузьминых С.А., Галата А.А., Хохлов В.А., Лазарчук В.В., Крупин А.Г., Мариненко Е.П., Рудников А.И. Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2310608 (РФ). 2004.
11. Korolev Yu.M. Synthesis of  $WF_6$  by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor // Procedia Chemistry. 2014. Vol. 11. P. 73–77.
12. Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor Pressure of Some Heavy Transition — Metal Hexafluorides // J. Chem. Soc. 1961. Vol. 58. P. 1563–1574.
13. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.- Л.: Госхимиздат, 1950.
14. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986.
15. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П. Галкиной. М.: Атомиздат, 1976.

## References

1. Korolev Yu.M., Stolyarov V.I. Vosstanovleye ftoridov tugo-plavkikh metallov vodorodom [Reduction of fluorides of refractory metals with hydrogen]. Moscow: Metallurgiya, 1981. <http://www.fluoridtech.ucos.ru>.

2. Korolev Yu.M. Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: An environmentally pure production process. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149—154.
3. Ruff O., Escher A. Tungsten hexafluoride producing method. *Anorg. Allgem. Chem.* 1931. P. 413—420.
4. Clark H., Emeleus J. Chemical properties of tungsten hexafluoride. *Chem. Soc.* 1957. P. 4778—4781.
5. Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A. Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing. In: *Proceeding of Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals, Alloys and Compounds* (Gatlinburg, Tennessee. 12—14 Sept. 1967). P. 303—311.
6. Agnokov T.Sh., Korolev Yu.M., Sviderskii M.F., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Petranin N.P., Pobedash N.V. Ftorirovanie metallicheskih otkhodov molibdena i vol'frama [The fluorination of metal waste molybdenum and tungsten]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1978. Is. 4. P. 22—31.
7. Agnokov T.Sh., Korolev Yu.M., Sviderskii M.F., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Petranin N.P., Pobedash N.V. Nekotorye printsipy modelirovaniya reaktorov dlya ftorirovaniya metallicheskogo vol'frama [Certain principles of modeling of reactors for fluorination of tungsten metal]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'fram* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1979. P. 18—24.
8. Marinenko E.P., Rudnikov A.I., Krupin A.G., Kuz'minyh S.A., Hohlov V.A., Lazarchuk V.V., Komisarov A.A. Sposob poluchenija geksافتorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2209771 (RF). 2003.
9. Sabasky B.J., Doane R.E. Synthesis of semiconductor grade tungsten hexafluoride: Pat. 5348723 (USA). 1994.
10. Kuz'minyh S.A., Galata A.A., Hohlov A.A., Lazarchuk V.V., Krupin A.G., Marinenko E.P., Rudnikov A.I. Sposob polucheniya geksافتorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2310608 (RF). 2004.
11. Korolev Yu.M. Synthesis of  $WF_6$  by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor. *Procedia Chemistry*. 2014. Vol. 11. P. 73—77.
12. Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides. *J. Chem. Soc.* 1961. Vol. 58. P. 1563—1574.
13. Kasatkin A.G. Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow—Leningrad: Goskhimizdat, 1950.
14. Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu kontsentratsii vrednykh Veshchestv v vozdukhre rabochei zony [Instruction for the measurement of concentration of harmful substances in the air of the working area]. Vol. XXI. Moscow: USSR Ministry of health, 1986.
15. Osnovnye svoistva neorganicheskikh ftoridov [Basic properties of inorganic fluorides: Directory]. Ed. N.P. Gal'kin. Moscow: Atomizdat, 1976.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЦЕРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ И ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДАМИ

© 2016 г. **О.В. Юрасова, Т.А. Харламова, А.А. Семенов, С.А. Василенко,  
А.А. Гасанов, А.Ф. Алафердов, Т.В. Добрынина, Т.В. Федулова**

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности» (Гиредмет), г. Москва

ООО «Делфин Аква», г. Москва

ООО «Лаборатория инновационных технологий» (ЛИТ), г. Королев, Московская обл.

*Статья поступила в редакцию 19.08.15 г., доработана 27.01.16 г., подписана в печать 16.02.16 г.*

Осуществлен выбор современного отечественного оборудования для извлечения церия из концентратов редкоземельных металлов (РЗМ), выделенных из российского сырья: диафрагменный электролизер ОКСИТРОН-58Л-О2, изготовленный ООО «Делфин Аква», для проведения процесса окисления Ce(III) до Ce(IV); экстрактор центробежного типа модели ЭЦ-10ФА производства ООО «ЛИТ» для извлечения Ce(IV) из суммы РЗМ. На данном оборудовании проведены исследования режимов окисления церия до 4-валентного состояния электрохимическим методом, а также извлечения и очистки Ce(IV) от РЗМ методом жидкостной экстракции. Эксперименты выполнены на модельных растворах нитрата церия и технологических растворах, полученных из лопаритового концентрата Соликамского магниевого завода. Определены условия и разработаны режимы работы оборудования, позволяющие на выбранной модели электролизера достичь степени окисления церия в технологических растворах РЗМ более чем на 99 % при расходе электроэнергии не более 0,8 кВт/ч на 1 кг CeO<sub>2</sub>, а на лабораторном каскаде из 20 экстракторов центробежного типа выделить церий из раствора концентрата РЗМ и получить CeO<sub>2</sub> чистотой 99,6 %.

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, РЗМ, церий (III) и (IV), окисление, электролиз, электролизер, экстракция, экстрактор центробежного типа.

**Юрасова О.В.** — канд. техн. наук, зав. лабораторией технологии получения веществ особой чистоты АО «Гиредмет» (119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., 5, стр. 1). E-mail: OVYurasova@giredmet.ru.

**Харламова Т.А.** — докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник АО «Гиредмет», руководитель группы инновационных ЭХА-технологий ООО «Делфин Аква» (115088 г. Москва, 2-й Южнопортовый пр-д, д.35).  
E-mail: harlamova\_tanya@list.ru.

**Семенов А.А.** — начальник лаборатории разделительной экстракции ООО «ЛИТ» (141090, ул. Пионерская, 1/4).  
Email: nolven-rock@mail.ru

**Василенко С.А.** — инженер-технолог лаборатории технологии получения веществ особой чистоты АО «Гиредмет».  
E-mail: ser.vasilen@mail.ru.

**Гасанов А.А.** — канд. хим. наук, руководитель отделения особо чистых веществ, редких и редкоземельных металлов АО «Гиредмет». E-mail: AAGasanov@giredmet.ru.

**Алафердов А.Ф.** — канд. техн. наук, науч. сотрудник АО «Гиредмет», науч. сотрудник ООО «Дельфин Аква».  
E-mail: aalaferdov@mail.ru.

**Добрынина Т.В.** — инженер-технолог лаборатории технологии получения веществ особой чистоты АО «Гиредмет».  
E-mail: dobrynina\_17@mail.ru.

**Федулова Т.В.** — ст. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: OVYurasova@giredmet.ru.

**Для цитирования:** Юрасова О.В., Харламова Т.А., Семенов А.А., Василенко С.А., Гасанов А.А., Алафердов А.Ф., Добрынина Т.В., Федулова Т.В. Исследования по извлечению церия из растворов концентратов редкоземельных металлов электрохимическим и экстракционным методами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 34–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-34-41.

*Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Semyonov A.A., Vasilenko S.A., Gasanov A.A., Alaferdov A.F., Dobrynina T.V., Fedulova T.V. Research on extraction of cerium from rare-earth metals concentrate solutions by electrochemical and extraction methods*

In order to extract cerium from rare-earth metals (REM) recovered from Russian raw materials, the following modern domestic equipment was selected: OXITRON-58L-O2 diaphragm electrolyzer manufactured by LLC «Delfin Aqua» with the purpose of Ce(III) to

Ce(IV) oxidation; EC-10FA centrifugal extractor manufactured by LLC «LIT» with the purpose of Ce(IV) extraction from the sum of REM. These units were used in the studies performed to identify conditions that would lead to cerium oxidation to a 4-valent state with the electrochemical method as well as to recover and clean Ce(IV) from rare-earth metals with the solvent extraction method. The experiments were performed with standardized test solutions of cerium nitrate and process solutions obtained using loparite concentrate from the Solikamsk Magnesium Plant. The conditions were identified and equipment operation modes were designed in order to enable the chosen electrolyzer model to achieve a degree of cerium oxidation in REM process solutions over 99 % at power consumption below 0,8 kW/h per 1 kg of CeO<sub>2</sub>, and extract cerium from REM concentrate solution using the laboratory cascade of 20 centrifugal extractors with further production of 99,6 % pure CeO<sub>2</sub>.

**Keywords:** rare-earth metals, REM, cerium (III) and (IV), oxidation, electrolysis, electrolyzer, extraction, centrifugal extractor.

**Yurasova O.V.** — Ph.D., Head of the Laboratory technology of high purity compounds of «Giredmet» (119017, Russia, Moscow, B. Tolmachevsky per., 5, buil. 1). E-mail: OYurasova@giredmet.ru.

**Kharlamova T.A.** — Ph.D., Leading Researcher of «Giredmet», Head of Innovation ECA-Technology Co., LLC “Delfin Aqua” (115088, Moscow, 2nd Yuzhnoportovy PR-d, d. 35). E-mail: harlamova\_tanya@list.ru.

**Semyonov A. A.** — Head of the Laboratory of the separation extraction, LLC «Laboratory of Innovative Technologies» (141090, Russia, Moscow, Pionerskaya str., 1/4). Email: nolven-rock@mail.

**Vasilenko S.A.** — Engineer-Technologist of the Laboratory technology of high purity compounds of «Giredmet». E-mail: ser.vasilen@mail.ru.

**Gasarov A.A.** — Ph.D., Head of the Branch ultrapure substances, rare and dispersed metals of «Giredmet». E-mail: AAGasarov@giredmet.ru.

**Alaferdov A.F.** — Ph.D., Researcher of «Giredmet», Researcher of «Dolphin Aqua». E-mail: aalaferdov@mail.ru.

**Dobrynina T.V.** — Engineer-Technologist of the Laboratory technology of high purity compounds of «Giredmet». E-mail: dobrynina\_17@mail.ru.

**Fedulova T.V.** — Major Researcher of the same Laboratory. E-mail: OYurasova@giredmet.ru.

**Citation:** Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Semyonov A.A., Vasilenko S.A., Gasarov A.A., Alaferdov A.F., Dobrynina T.V., Fedulova T.V. Issledovaniya po izvlecheniyu tseriya iz rastvorov kontsentratorov redkozemel'nykh metallov elektrokhimicheskimi i ekstraktsionnymi metodami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 34–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-34-41.

## Введение

Материалы на основе или с участием редкоземельных элементов (РЗЭ) применяются практически во всех производствах — в металлургии, электронике, медицине, машиностроении. Их используют для разработки современных и перспективных систем военной техники, ракетно-космических и судостроительных технологий. Россия занимает лидирующие позиции по запасам РЗЭ. Характерной особенностью отечественного минерального редкоземельного сырья является преобладание в нем церия, содержание которого в зависимости от сырьевого источника может составлять 45–55 % от суммы редкоземельных металлов (РЗМ). Поэтому в технологических схемах получения РЗМ обычно первой стадией является отделение церия от других лантаноидов, основанное на его окислении в 4-валентное состояние химическим (окислением кислородом воздуха, озонном, перманганатом калия, пероксидом водорода) или электрохимическим методом с последующим отделением от суммы РЗМ путем осаждения, ионного обмена либо экстракции.

Авторами [1–3] отмечается эффективность сочетания электрохимического окисления и жидкост-

ной экстракции, к преимуществам которого относятся: высокая производительность, непрерывность режима, легкость автоматизации и достижение высокой степени извлечения суммы РЗМ в готовый продукт. Данный способ, разработанный Институтом «Гиредмет» в 80-е годы прошлого века и успешно реализованный на предприятиях СССР — переработчиках РЗМ, в настоящее время в России не применяется. Основная причина в том, что после распада СССР производственные площадки РЗМ были утеряны. Однако, учитывая спрос на редкоземельные металлы в высокотехнологичных отраслях промышленности и военно-промышленного комплекса, Правительством РФ планируется в ближайшей перспективе восстановить в стране производство РЗМ. Для реализации государственной программы по созданию конкурентоспособной промышленности редкоземельных металлов [4] необходимы эффективные технологические решения. В существующем российском опытном производстве для выделения церия из смеси лантаноидов применяются достаточно сложные, трудоемкие и реагентозатратные схемы, включающие [1, 2, 5, 6]:

- окисление церия дорогостоящими химическими реагентами;
- отделение 4-валентного церия от основной массы лантаноидов за счет различия рН гидрообразования  $Ce^{4+}$  и  $PЗМ^{3+}$ ;
- очистку церия от РЗМ повторным/многократным переосаждением его гидроксида либо экстракцией.

Глубокую очистку церия от сопутствующих РЗМ проводят экстракцией.

Экстракционная очистка осуществляется в экстракторах смесительно-отстойного типа, традиционных в технологиях переработки РЗМ. Аппараты такого типа просты в управлении, однако, собранные в каскады, они требуют большого расхода технологических растворов для заполнения, в том числе токсичных, пожароопасных органических растворителей, что отражается на стоимости и экологии процесса [1, 2, 7].

Учитывая вышеизложенное, в том числе мнение экспертов РЗМ об эффективности электрохимической экстракционной технологии выделения церия из редкоземельного сырья, в настоящей работе проведены исследования оптимизации данного процесса с целью получения диоксида церия чистотой не ниже 99,5 % на современном оборудовании отечественного производства: диафрагменном электролизере и экстракторах центробежного типа; изучены условия и разработаны технологические параметры их функционирования.

## Методика исследований

Исследования проводили на модельных, затем на технологических нитратных растворах, приготовленных из редкоземельного концентрата производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ), полученного из лопаритового концентрата, содержащего от 293,6 до 345,5 г/л редкоземельных оксидов (РЗО). Его химический состав следующий, мас. %:

РЗО	Примеси
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....26,1	CaO.....0,06
CeO <sub>2</sub> .....54,2	SrO.....0,04
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .....5,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....0,001
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....13,0	SiO <sub>2</sub> .....0,02
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....0,97	Cl .....0,05

Все исследования, в том числе аналитические

измерения, выполнены в лабораториях АО «Гиредмет».

Модельные растворы содержали 50—100 г/л HNO<sub>3</sub> и 140—160 г/л Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, их получали растворением CeO<sub>2</sub> в азотной кислоте. Растворы РЗЭ готовили растворением навески карбонатов производства СМЗ в азотной кислоте.

Определение содержания ионов РЗЭ в растворах осуществляли методом титрования с комплексобразователем ЭДТА в присутствии индикатора, а ионов церия — путем титрования солью Мора с применением раствора перманганата калия.

Исследование составов водных и твердых фаз проводили соответственно атомно-эмиссионной спектроскопией с индукционно-связанной плазмой на приборе ICAP 6300 JY-38 фирмы «Thermo Fisher Scientific» (США) и рентгенофлуоресцентным методом на приборе Thermo ARL Optim'X O по аттестованным методикам Центра коллективного пользования (ЦКП) АО «Гиредмет».

Необходимую концентрацию кислоты в водной фазе поддерживали добавлением HNO<sub>3</sub>. Ее содержание измеряли объемным либо потенциометрическим титрованием.

Выход по току рассчитывали по формуле

$$BT = (Q_{\text{эксп}}/Q_{\text{расч}}) \cdot 100 \%,$$

где  $Q_{\text{эксп}}$  и  $Q_{\text{расч}}$  — количество электричества, затраченного на процесс окисления, определенное экспериментально и путем расчета по закону Фарадея соответственно, А·ч. Их значения находили по уравнениям:

$$Q_{\text{расч}} = C_{Ce^{4+}} V_{\text{ан}}/q,$$

где  $C_{Ce^{4+}}$  — текущая концентрация  $Ce^{4+}$ , г/л;  $V_{\text{ан}}$  — объем обрабатываемого раствора, л;  $q = 5,224$  г-экв./(А·ч) — электрохимический эквивалент;

$$Q_{\text{эксп}} = It,$$

где  $I$  — сила тока, подаваемого на электрохимический реактор, А;  $t$  — время, ч.

Степень окисления церия рассчитывали следующим образом:

$$A = (C_{Ce^{4+}}/C_{Ce_{\text{исх}}}) \cdot 100 \%,$$

где  $C_{Ce_{\text{исх}}}$  — общая концентрация церия в обрабатываемом растворе, г/л.

Исследования проводились по двум направлениям:

- электрохимическому окислению церия;

— выделению и очистке окисленного церия жидкостной экстракцией.

## Результаты и их обсуждение

### Электрохимическое окисление церия

Для проведения исследований по электрохимическому окислению церия были рассмотрены электролизеры мембранного и диафрагменного типов [8—11]. Учитывая, что материал диафрагмы устойчив к повышению температуры, не имеет ограничений по плотности тока, а также прост в обслуживании и регенерации, для испытаний выбран электролизер диафрагменного типа ОКСИТРОН-58Л-О2, предназначенный для электрохимического синтеза растворов сильных окислителей — пероксида водорода, хлорноватистой и надсерной кислот и пр. Эта модель сконструирована и изготовлена в ООО «Делфин Аква» [12].

Главной частью лабораторной установки является электрохимический реактор МБ-26-21-15К, в корпусе которого размещены 4 платинированных титановых анода и 1 титановый катод цилиндрической формы, а электродные пространства разделены керамической диафрагмой из оксидов алюминия и циркония (рис. 1). В нем предусмотрено

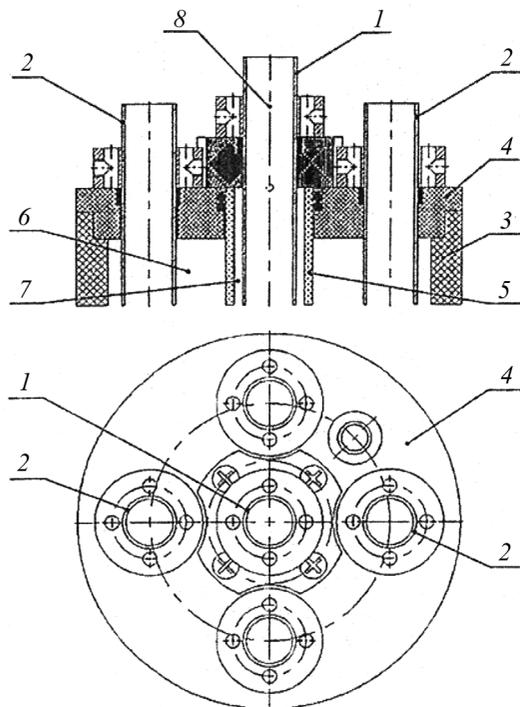


Рис. 1. Схема электрохимического реактора МБ-26-21-15К

1 — катод, 2 — аноды, 3 — корпус, 4 — заглушка, 5 — диафрагма, 6 — анодная камера, 7 — катодная камера, 8 — перфорационные отверстия

два вида циркуляции: для анолита (внешняя и внутренняя) и для католита (внешняя). Скорость внешней циркуляции составляет ~30 л/ч, внутренней ~100 л/ч. Гидродинамика позволяет обеспечивать перемешивание электролита во всем объеме анодного пространства реактора, что увеличивает равновероятный доступ электроокисляемого реагента ко всей поверхности анода. Следовательно, во всем объеме анодного пространства реактора устанавливается постоянная одинаковая концентрация окисляемого церия. Встроенный в корпус реактора регулятор давления позволяет регулировать этот параметр в электродных камерах. Технические характеристики установки приведены ниже:

Скорость подачи раствора, л/ч:

в катодную камеру ..... 10—40

в анодную камеру ..... 10—40

Напряжение на электродах реактора, В ..... 3—30

Сила тока, проходящая через реактор, А ..... 3—30

Давление, МПа:

в катодной камере ..... 0—1,0

в анодной камере ..... 0—1,0

Масса установки, кг ..... 50

Габаритные размеры установки

(В×Ш×Г), мм ..... 890×480×500

Максимальное время выхода

на рабочий режим, мин ..... 15

Технологический процесс электрохимического окисления церия первоначально был исследован на модельных растворах, содержащих от 136 до 150 г/л  $Ce^{3+}$  и от 50 до 120 г/л  $HNO_3$ . В качестве католита рассматривались растворы азотной кислоты и нитрата церия. После определения оптимальных режимов электролиза на модельных растворах дальнейшая апробация выбранной модели электролизера проводилась на технологических растворах концентратов РЗМ. Для этого с помощью насоса последовательно заполняли технологическим раствором катодную и анодную камеры реактора, включали внешнюю циркуляцию электролитов и внутреннюю циркуляцию анолита, предварительно нагретого до 50 °С, таким образом, чтобы скорость циркуляции анолита превышала таковую католита в ~3 раза.

С помощью регулятора давления создавали избыточное давление в катодной камере на ~0,3 атм. Затем включали подачу тока и проводили электролиз при постоянной плотности тока. Через

Таблица 1  
Зависимость концентрации  $\text{CeO}_2$  от времени электролиза

Время, ч	Концентрация, г/л	
	$\text{CeO}_2$	$\text{HNO}_3$
1	35,5	66,88
2	63,6	69,98
3	95,1	63,6
4	123,1	56,4
5	142,3	59,9
6	151,1	62,1
7	155,1	66,8
8	155,9	62,4

Примечание. Средний показатель  $VT = 76,4 \%$ , плотность тока  $2,3 \text{ А/дм}^2$ , время электролиза 8 ч.

равные промежутки времени (~15 мин) в катодит добавляли расчетное количество азотной кислоты для поддержания ее концентрации на уровне 50—70 г/л. После завершения рабочего цикла выключали подачу тока, отключали насосы и открывали сливные краны для отбора катодита и анолита и их аналитического контроля.

Испытания на технологических растворах показали возможность достижения высокой степени окисления  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\geq 99 \%$ ) при расходе электроэнергии не выше 0,8 кВт·ч на 1 кг  $\text{CeO}_2$ . Кинетика процесса окисления  $\text{Ce}^{3+}$  в технологическом растворе, приготовленном из концентрата солей с содержанием  $\Sigma\text{PЗМ}$  и церия ~53 %, представлена в табл. 1.

Материальный баланс процесса окисления  $\text{Ce}^{3+}$  при выбранном режиме электролиза приведен в табл. 2. Из ее данных следует, что степень окисления  $\text{Ce}^{3+}$  составила 99,68 %. Дальнейшее извлечение и очистку окисленного церия из растворов РЗМ проводили экстракционным методом.

### Экстракционное извлечение церия из суммы РЗМ

По ранее разработанной электрохимическо-экстракционной технологии, приведенной в книге [1], извлечение окисленного церия из  $\Sigma\text{PЗМ}$  осу-

ществляется экстракционным методом в смеси-тельно-отстойных экстракторах ящичного типа, для заполнения которых требуются значительные объемы дорогостоящих пожароопасных реагентов. Указанных недостатков лишены экстракторы центробежного типа, использование которых позволяет в десятки раз сократить расход дорогостоящих экстрагентов и в разы увеличить производительность процесса [7]. Их применение в технологии РЗМ ограничивает сложность эксплуатации аппаратов в многоступенчатых процессах. Однако современные технические средства позволяют автоматизировать управление и тем самым снять это ограничение.

Рассмотрим возможность применения экстракторов центробежного типа для получения диоксида церия чистотой  $>99,5 \%$  из раствора РЗМ. В качестве экстрагента применялся хорошо известный в технологии РЗМ три-н-бутилфосфат (ТБФ). Экстракционный каскад был сформирован из экстракторов центробежного типа модели ЭЦ-10ФА, изготовленных ГК «Скайград» [13]. Основные параметры и размеры лабораторного экстрактора приведены ниже:

Производительность *, л/ч.....	до 10
Отношение плотностей исх. растворов.....	до 0,95
Отношение расходов исх. растворов.....	любое
Рабочий объем камеры смешения, мл.....	22
Рабочий объем камеры разделения, мл.....	32
Радиус камеры разделения, мм.....	17
Радиус перелива тяжелой фазы, мм.....	9
Радиус перелива легкой фазы, мм.....	регулируемый
Привод – асинхронный трехфазный электродвигатель ДАТ75-40-3,0-У3, об/мин ....	2750
– установочная мощность, Вт.....	40
– трехфазное напряжение электродвигателя, В.....	380
– частота эл. сети, Гц.....	50
– частота вращения ротора номинальная, об/мин .....	2620

Таблица 2  
Материальный баланс процесса окисления  $\text{Ce}^{3+}$

Анолит	$\Sigma\text{PЗМ}$ , г/л	Концентрация $\text{Ce}^{3+}$ , г/л	Концентрация $\text{Ce}^{4+}$ , г/л	Масса церия, г
До электролиза	300	159,0	0	477
После электролиза	300	0,5	158,5	477

Габаритные размеры  
(Д×Ш×В), мм..... 180×120×240  
Масса аппарата, кг ..... 3,5  
Конструкционный материал  
корпуса ..... фторопласт Ф4 (ГОСТ 10007-80)

\* На системе растворов: 30 % ТБФ в керосине и 2М HNO<sub>3</sub> при отношении расходов водной и органической фаз В : О = 1 : 1.

Для обвязки каскада были определены коэффициенты распределения РЗМ (*D*) и факторы разделения с церием ( $\beta_{\text{Ce}^{4+}/\text{РЗМ}^{3+}}$ ) на технологических растворах РЗМ, состав которых был следующим, мас. %:

CeO <sub>2</sub> .....	54,5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26,1
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .....	4,1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14,9
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,86
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,33
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,2
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .....	0,08
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,04
CaO .....	0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,002
HNO <sub>3</sub> .....	70—80 г/л

Для снижения вязкости экстрагента ТБФ его разбавляли до 80 % керосином. Экстрагент обрабатывали раствором азотной кислоты, равновесным исходному раствору при соотношении водной и органической фаз В : О = 1 : 1. Лабораторные опыты по экстракции РЗЭ проводили в делительных воронках. Время контакта фаз составляло 5 мин, что достаточно для установления равновесия. Полученные значения *D* и  $\beta_{\text{Ce}^{4+}/\text{РЗМ}^{3+}}$  приведены в табл. 3.

Насыщение экстрагента по церию определяли последовательным контактированием органической фазы с водным раствором при В : О = 1 : 1. Содержание церия в экстракте после второго контакта составило ~157 г/л. Состав экстракта соответствовал ~100 % Ce<sup>4+</sup>. Однако при этом наблюдалась инверсия (переворот) водной и органической фаз из-за близости значений их плотности, составляющих 1,222 и 1,225 г/см<sup>3</sup> соответственно, что нежелательно для процесса экстракции. Чтобы

Таблица 3  
Коэффициенты распределения и факторы разделения РЗМ

РЗМ	<i>D</i> <sub>РЗМ</sub>	$\beta_{\text{Ce}^{4+}/\text{РЗМ}^{3+}}$
Ce	10,56	—
La	0,029	364,1
Pr	0,087	121,4
Nd	0,099	106,7
Sm	0,148	71,3
Gd	0,201	52,5
Eu	0,415	25,4

предотвратить инверсию, подобрано оптимальное содержание оксидов РЗМ в технологическом растворе, равное 285±5 г/л.

На основании полученных данных рассчитан режим работы противоточной экстракции для извлечения окисленного церия [14, 15]: определены число ступеней и соотношение фаз в экстракционной и промывной частях каскада. В расчет заложены следующие параметры:  $\beta_{\text{Ce}/\text{Sm}} = 71$ ; степень извлечения церия в продукт — 99 %; содержание примесей (La, Pr, Nd, Sm) менее 0,5 %.

Опытное испытание процесса выполнено на автоматизированном лабораторном каскаде, состоящем из 18 центробежных экстракторов, включая 2 экстракционных, 6 промывных и 10 реэкстракционных, по аналогии со схемой, приведенной в [1]. Центробежные экстракторы были обвязаны между собой соединительными трубками, что позволяло осуществлять переобвязку каскада — ввода и вывода рабочих растворов из любой ступени каскада. Попытка повторить процесс, описанный авторами [1], привела к нестабильной работе каскада: образованию эмульсий в его промывной части и низкому качеству церия в реэкстракте. Поэтому были внесены изменения в работу каскада: общее число ступеней увеличено до 20 шт., из них два на экстракции, по восемь на промывке и реэкстракции и по одному — перед выводом с установки водных растворов — рафината и реэкстракта. Для предотвращения образования эмульсии в промывной части каскада из-за близости значений плотности водной и органической фаз концентрация кислоты в промывном растворе повышена до 4 м/л. Схема обвязки каскада приведена на рис. 2.

После выхода каскада на равновесие получен опытный образец диоксида церия по известной технологии — осаждением оксалатов из объеми-

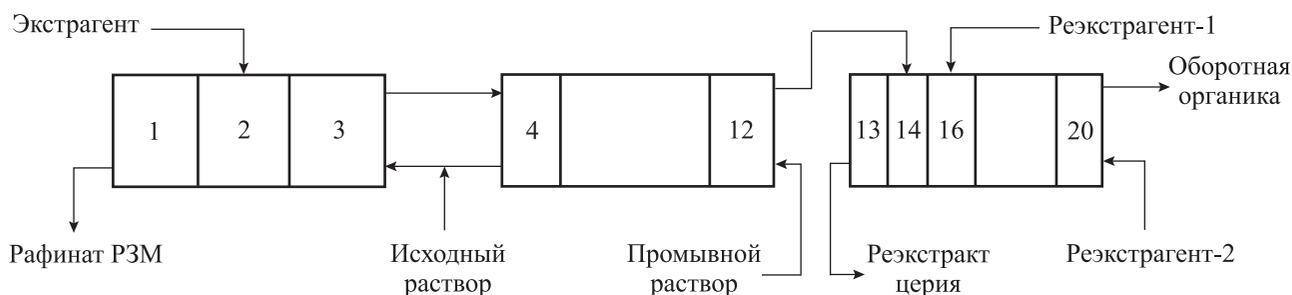


Рис. 2. Принципиальная схема работы каскада из центробежных экстракторов

ненного реэкстракта церия с последующей фильтрацией образовавшегося осадка, сушкой и прокалкой при температуре 800–850 °С в муфельной печи. В результате содержание  $\text{CeO}_2$  в образце составило 99,6 %, что подтверждено результатами анализа, выполненного в ЦКП АО «Гиредмет».

## Заключение

Проведены исследования, результаты которых могут быть положены в основу технологии получения диоксида церия чистотой от 99,5 % и выше путем сочетания электрохимического и экстракционного методов с применением современных конструкций: электрохимического реактора типа МБ-26-21-15К и каскада экстракторов центробежного типа ЭЦ-10ФА.

Показано, что, несмотря на сложный многокомпонентный состав технологического сырья, предложенная схема в выбранном аппаратурном оформлении обеспечивает:

- степень окисления церия >98 % при расходе электроэнергии на процесс ~0,8 кВт·ч/кг  $\text{CeO}_2$ ;
- сокращение в десятки раз расхода реагентов, в том числе экологически- и пожароопасного экстрагента;
- достижение чистоты  $\text{CeO}_2$  выше 99,5 % ( $\Sigma\text{РЗМ}$ ).

А главное — технология выделения церия, основанная на сочетании методов электрохимии и экстракции, может быть применена при переработке различных источников РЗМ, содержащих церий. Процесс в предложенном оформлении позволяет на первых стадиях переработки РЗМ выделить из концентрата до 95 % Се, легко автоматизируется, обеспечивает сокращение в десятки раз времени переработки сырья и объемов дорогостоящих реагентов.

На полученные результаты оформлено «ноу-хау».

Работа выполнена в рамках Соглашения 14.579.21.0049 с Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57914X0049.

## Литература

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Metallurgy, 1987.
2. Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М., Букин В.И., Корнюшко В.Ф. Редкие и рассеянные элементы // Химия и технология. М.: МИСиС, 1996. Т. 1.
3. Локшин Э.П., Седнева Т.А., Калинин В.Т. Способ получения диоксида церия: Пат. 2341459 (РФ). 2008.
4. Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. No 328 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации “Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности”». URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102352828&rdk=&backlink=1> (дата обращения 26.01.2016).
5. Нечаев А.В., Шестаков С.В., Козырев А., Сибилев А.С., Глуценко Ю.Г. Выделение суммы оксидов неодима и празеодима из суммы карбонатов РЗЭ производства ОАО СМЗ // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: Матер. 2-й Рос. конф. с междунар. участием (г. Санкт-Петербург, 3–6 июня 2013 г.). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 151–152.
6. Morais C.A., Benedetto J.S., Ciminelli V.S.T. Recovery of Cerium by Oxidation/Hydrolysis with  $\text{KMnO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$  // Proc. 5-th Inter. Symp. «Honoring Professor Ian M. Ritchie. TMS». Vancouver, 2003. P. 1773–1782.
7. Ритчи Г.М., Эшбурк А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. М.: Metallurgy, 1983.
8. Седнева Т.А., Тихомирова И.А. Окисление церия в мембранном электролизере. Апатиты: ИХТРЭМС РАН, 2002.
9. Ayers A., Cormak A., Gray J., Schneider A. Apparatus for electrolytic oxidation or reduction, concentration, and separation of elements in solution: Pat. 3.770.612 (USA). 1973.

10. Поздеев С.С., Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А. Электроокисление ионов церия (III) в электролизере мембранного типа // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. XVIII. No. 5. С. 98—100.
11. Гасанов А.А., Юрасова О.В., Харламова Т.А., Алафердов А.Ф. Конструкция электролизеров для окисления церия // Цв. металлы. 2015. No. 8. С. 50—53.
12. Бахир В.М. Электрохимическая модульная ячейка для обработки растворов электролита: Пат. 2516226 (РФ). 2014.
13. Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Ячменев А.А., Донецкий Е.Н., Полумиев Л.В., Солодовников А.В. Центробежный экстрактор: Заяв. на изобретение 2013146616 (РФ). 2013.
14. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Metallurgy, 1982.
15. Апанасенко В.В., Вольдман Г.М. Расчет материальных балансов технологических процессов с использованием электронных таблиц Excel // Цв. металлы. 2010. No. 9. С. 59—66.
16. *i sorbtzii*: Mater. 2 Ross. konf. s mezhdunarodnym uchastiem [Sodium thermal reduction of potassium heptafluorotantalate heat treated in air atmosphere. In: *New approaches in chemical technology minerals. Use of extraction and sorption*: Mater. 2-nd Russian Conf. with Intern. participation (St. Peterburg, 3—6 June 2013)]. Apatity: Kola Scientific Centre RAS, 2013. Pt. 2. P. 151—152.
17. *Morais C.A., Benedetto J.S., Ciminelli V.S.T.* Recovery of Cerium by Oxidation/Hydrolysis with  $\text{KMnO}_4$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . In: *Proc. 5-th Inter. Symp. «Honoring Professor Ian M. Ritchie. TMS»*. Vancouver, 2003. P. 1773—1782.
18. *Ritchi G.M., Eshburk A.V.* Ekstraktsiya: printsipy i primeneniye v metallurgii [Solvent extraction. Principles and application in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1983.
19. *Sedneva T.A., Tikhomirova I.A.* Okisleniye tseriya v membrannom elektrolizere [The oxidation of cerium in the membrane electrolyzer]. Apatity: ICTREMRM KSC RAS, 2002.
20. *Ayers A., Cormak A., Gray J., Schneider A.* Apparatus for electrolytic oxidation or reduction, concentration, and separation of elements in solution: Pat. 3.770.612 (USA). 1973.
21. *Pozdeev S.S., Kondrat'eva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A.* Elektrookisleniye ionov tseriya (III) v elektrolizere membrannogo tipa [Electrooxidation of ions cerium (III) in an electrolytic cell of the membrane type]. *Uspexhi v khimii i khim. tekhnologii*. 2014. Vol. VIII. No. 5. P. 98—100.
22. *Gasanov A.A., Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Alaverdov A.F.* Konstruktsiya elektrolizerov dlya okisleniya tseriya [Construction of electrolyzers for oxidation of cerium]. *Tsvet. metall*. 2015. No. 8. P. 50—53.
23. *Bakhir V.M.* Elektrokhimicheskaya modul'naya yacheika dlya obrabotki rastvorov elektrolita [Electrochemical modular cell for the treatment of electrolyte solutions]: Pat. 2516226 (RF). 2014.
24. *Abramov A.M., Sobol' Yu.B., Yachmenev A.A., Donetskii E.N., Polumiev L.V., Solodovnikov A.V.* Tsentrobezhnyi ekstraktor [Centrifugal extractor]: Application for invention 2013146616 (RF). 2013.
25. *Vol'dman G.M.* Osnovy ekstraktsionnykh i ionoobmennyykh protsessov gidrometallurgii [Fundamentals of extraction and ion exchange processes, of hydrometallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1982.
26. *Apanasenko V.V., Vol'dman G.M.* Raschet material'nykh balansov tekhnologicheskikh protsessov s ispol'zovaniem elektronnykh tablits Excel [Mass balance calculation of technological processes using Excel spreadsheets]. *Tsvet. metall*. 2010. No. 9. P. 59—66.

## References

1. *Mikhailichenko A.I., Mikhlin E.B., Patrikeev Yu.B.* Redkozemel'nye metally [Rare earth metals]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
2. *Korovin S.S., Zimina G.V., Reznik A.M., Bukin V.I., Korukushko V.F.* Redkie i rasseyannye elementy In: *Khimiya i tekhnologiya* [Rare and dispersed elements. In: *Chemistry and Technology*]. Moscow: MISIS, 1996. Vol. 1.
3. *Lokshin E.P., Sedneva T.A., Kalinnikov V.T.* Sposob polucheniya dioksida tseriya [The method of producing cerium dioxide]: Pat. 2341459 (RF). 2008.
4. Postanovlenie Pravitel'stva RF ot 15.04.2014. No. 328 «Ob utverzhdenii gosudarstvennoy programmy Rossiyskoi Federatsii “Razvitie promyshlennosti i povysheniye ee konkurentosposobnosti”» [The resolution of the government of the RF from 15.04.2014. No. 328 «On approval of the stste program of the Russia Federation “The development of industry and increasing its competitiveness”»]. URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102352828&rdk=&backlink=1> (accessed 26.01.2016) (in Rus.).
5. *Nechaev A.V., Shestakov S.V., Kozыrev A.B., Sibilev A.S., Glushchenko Yu.G.* Vydeleniye summy oksidov neodima i prazeodima iz summy karbonatov RZE proizvodstva [Allocation of the amount of neodymium oxide and praseodymium from amount of REE carbonates production OAO SMZ]. In: *Novye podkhody v khimicheskoi tekhnologii mineral'nogo syr'ya. Primneniye ekstraktsii*

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КРЕМНИЯ ПРИ ЕГО ВВЕДЕНИИ В ОКИСЛЕННЫЙ МЕДНЫЙ РАСПЛАВ

© 2016 г. С.П. Герасимов, А.А. Мухамедова, А.Ю. Титов, В.А. Палачев, А.Н. Коновалов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 22.11.14 г., доработана 23.12.14 г., подписана в печать 12.03.15 г.

Исследованы особенности поведения кремния (в чистом виде – марки Кр0, и в виде лигатуры Cu–50 % Si) при введении его в окисленный медный расплав. Определено минимальное значение в нем кислорода, при котором введение кремния приведет к раскислению не по всему объему с формированием оксидов кремния, а к поверхностному, по границе «кремний – окисленный расплав меди», с образованием жидкого Cu–Si-сплава, не смешивающегося с основным расплавом и принимающего форму «шарика» общей массой 5–10 % от всего расплава. Описан механизм появления этих «шариков». Установлено, что на скорость их образования влияет количество кислорода в медном расплаве. Полученные результаты имеют ценность с практической точки зрения и могут быть использованы в производстве медных сплавов.

**Ключевые слова:** медный расплав, кремний, раскисление, содержание кислорода.

**Герасимов С.П.** – канд. техн. наук, профессор кафедры «Литейные технологии и художественная обработка материалов» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: gerasimzv@yandex.ru.

**Мухамедова А.А.** – канд. техн. наук, инженер той же кафедры. E-mail: vizavitina\_aa@mail.ru.

**Титов А.Ю.** – аспирант той же кафедры. E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

**Палачев В.А.** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: val.palachev@yandex.ru.

**Коновалов А.Н.** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: konovalov.ltm@mail.ru.

**Для цитирования:** Герасимов С.П., Мухамедова А.А., Титов А.Ю., Палачев В.А., Коновалов А.Н. Особенности поведения кремния при его введении в окисленный медный расплав // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 42–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-42-46.

*Gerasimov S.P., Mukhamedova A.A., Titov A.Yu., Palachev V.A., Konovalov A.N.*

### Features of silicon behavior when introduced into oxidized copper melt

The paper examines the features of silicon behavior (neat – Kr0 grade, alloy – Cu–50 % Si) when introduced into oxidized copper melt. The minimum value of oxygen content in copper was found. With this value silicon introduction leads not to deoxidation of the entire volume with silicon oxide formation, but only to surface deoxidation at the «silicon/oxidized molten copper» interface with the formation of liquid Cu–Si alloy immiscible with the main melt and shaped as a ball with a total weight of 5–10 % of the whole melt. The mechanism of such ball appearance was described. It was found that the ball formation rate is affected by the amount of oxygen in molten copper. The results obtained are valuable from a practical perspective and may be used in copper alloy production.

**Keywords:** molten copper, silicon, deoxidation, oxygen content.

**Gerasimov S.P.** – Cand. Sci. (Eng.), Prof., Department of foundry technologies and art processing of materials, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr-t, 4). E-mail: gerasimzv@yandex.ru.

**Mukhamedova A.A.** – Cand. Sci., Engineer of the same Department. E-mail: vizavitina\_aa@mail.ru.

**Titov A.Yu.** – Post-Graduate Student of the same Department. E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

**Palachev V.A.** – Cand. Sci., Associate Professor of the same Department. E-mail: val.palachev@yandex.ru.

**Konovalov A.N.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the same Department. E-mail: konovalov.ltm@mail.ru.

**Citation:** Gerasimov S.P., Mukhamedova A.A., Titov A.Yu., Palachev V.A., Konovalov A.N. Osobennosti povedeniya kremniya pri ego vvedenii v okislennyi mednyi rasplav. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 42–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-42-46.

## Введение

Содержание кислорода в медном расплаве зависит от продолжительности нагрева шихты, ее компактности, материала тигля, эффективности

защиты от окисления, раскисления и других факторов [1–4].

Раскисление медного расплава обычно осу-

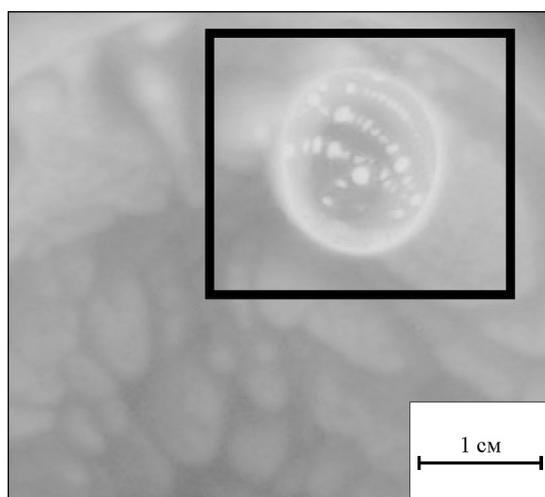


Рис. 1. Вид жидкого «шарика» Cu–Si-сплава на зеркале металла

шествляется фосфором [5–7]. При введении легирующих компонентов (алюминия, кремния, цинка), если расплав недостаточно раскислен, происходит раскисление с образованием неметаллических включений [2, 3, 8–10]. При приготовлении латуней, содержащих кремний, считалось, что при попадании кремния в недораскисленную медь, происходит раскисление с образованием оксидов кремния. Однако было отмечено, что в некоторых случаях кремний ведет себя по-другому. Иногда взаимодействие расплава с твердым плавящим на поверхности кремнием со временем приводит к появлению «шарика» (рис. 1), который не смешивается с расплавом. На начальном этапе образования «шарика» внутри него находятся твердые частицы кремния, а при дальнейшей его выдержке в расплаве он становится полностью жидким.

Цель настоящей работы — определить, при каком содержании кислорода в медном расплаве кремний не растворяется и начинается процесс образования «шариков», а также раскрыть механизм их формирования.

## Методика проведения экспериментов

При исследовании данного процесса было установлено, что причиной образования «шариков» Cu–Si-сплава является различная концентрация кислорода в медном расплаве. Для определения его минимального содержания, при котором не происходит такая реакция, в расплав вводился кремний.

Эксперимент проводился следующим образом. В алундовом тигле под графитовой крышкой плавилась медь марки М1. После ее расплавления крышка убиралась, что приводило к интенсивному окислению расплава. Кварцевой трубкой осуществлялся отбор проб с интервалом от 5 с до 30 мин. Таким образом получались цилиндрические образцы меди с различным содержанием кислорода, которые устанавливались вертикально на стекло и заливались эпоксидной смолой. Подготовка поверхности образцов состояла из грубой и тонкой шлифовки с последующей полировкой.

Исследование микроструктур полученных проб проводилось на оптическом микроскопе Axio Observer MAT при увеличении  $200\times$ . Содержание кислорода в меди определялось металлографическим методом согласно ГОСТ 13938.13-93. Он основан на сравнении микроструктур шлифов, изготовленных из литой меди, с эталонными микротографиями. Данный способ предназначен для интервала концентраций кислорода в меди от 0,01 до 0,15 %. Так как для некоторых образцов его содержание превышало 0,15 %, то для них был использован линейный метод оценки структурного состава сплава по объему [11]. С помощью компьютерной программы Sizer, разработанной в НИТУ «МИСиС» на кафедре металловедения цветных металлов, и наличия большого набора фотографий микроструктур определялись объемные доли фазы и структурной составляющей.

Для непрерывного контроля температуры расплава ( $t$ ) спай хромель-алюмелевой термопары подводился ко дну плавильного тигля. Разница показаний  $t$  на дне тигля и в его объеме при плавлении металла контролировалась термопарой погружения и с помощью градуировочного графика. Для равномерного поддержания величины  $t$  по высоте плавильного тигля и плавного изменения температуры металла плавка велась с использованием массивного графитового кольца, которое, разогреваясь индукционными токами, передавало тепло тиглю.

В расплав с разным содержанием кислорода при  $t = 1100$  °С вводился кремний марки Кр0 в количестве 3,0–4,5 % от массы расплава, что соответствовало его содержанию в сплаве ЛЦ16К4. В расплаве, содержащем менее 0,03 % O, кремний растворяется и раскисляет медь, а при больших количествах кислорода — приводит к образованию «шарика» Cu–Si-сплава. Механизм такого эффекта рассмотрен ниже.

## Результаты и их обсуждение

В ходе проведенного исследования установлено следующее. Кусок кремния, попадая на зеркало окисленного медного расплава, окисляется как на воздухе с поверхности, так и по границе контакта с расплавом, содержащим кислород. На поверхности образуется пленка  $\text{SiO}_2$ , которая не позволяет кремнию взаимодействовать с растворенным в меди кислородом и восстанавливать оксиды. В процессе прогрева кремния в соответствии с диаграммой (рис. 2 [12]) и данными работ [13, 14] образуется слой смеси оксидов  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ , которая при содержании 8 %  $\text{SiO}_2$  (по данным авторов [15] — 11,5 %  $\text{SiO}_2$ ) становится жидкой при указанной температуре расплава и смывает (удаляет) с кремния оксид по границе контакта, открывая тем самым поверхность кремния и иницируя раскисление по границе контакта.

В раскисненной меди начинает растворяться кремний (рис. 3), и появляется жидкая капля  $\text{Cu-Si}$ -сплава, в котором начинает растворяться оставшийся твердый кусок кремния, вследствие чего его содержание в жидком сплаве увеличивается. А  $\text{Cu-Si}$ -сплав не смешивается с расплавом окисленной меди и начинает принимать форму «шарика». После образования первой такой капельки процесс формирования жидкого «шарика» значительно ускоряется до тех пор, пока весь кремний не растворится в сплаве. Со временем состав «шарика» приходит к максимальному содержа-

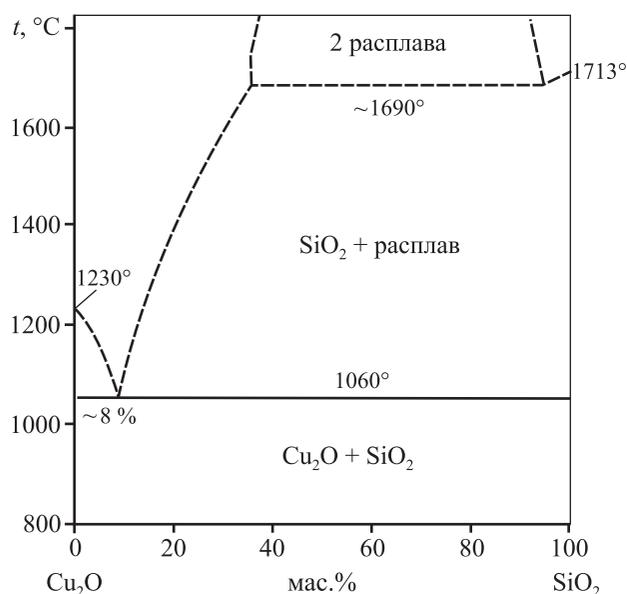


Рис. 2. Диаграмма состояния  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$  [12]

нию кремния в меди при  $t = 1200+1250$  °С (предположительно  $\text{Cu-55\%Si}$  (рис. 4) в соответствии с диаграммой  $\text{Cu-Si}$ ), и реакция резко замедляется, практически останавливаясь.

На протяжении всего процесса образования сплава  $\text{Cu-Si}$  он взаимодействует с  $\text{Cu}_2\text{O}$  с формированием  $\text{SiO}_2$ , который, в свою очередь, взаимодействует с  $\text{Cu}_2\text{O}$ , увеличивая толщину слоя смеси оксидов  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ . Когда этот слой отделит «шарик» от расплава  $\text{Cu-[O]}$  (рис. 5), он будет плавать на нем, и взаимодействие с жидким металлом прекратится. Образующиеся «шарики» — хрупкие, серого цвета.

Описанный процесс протекает значительно быстрее, когда в кремнии, попавшем на поверхность окисленного расплава, появляются трещи-

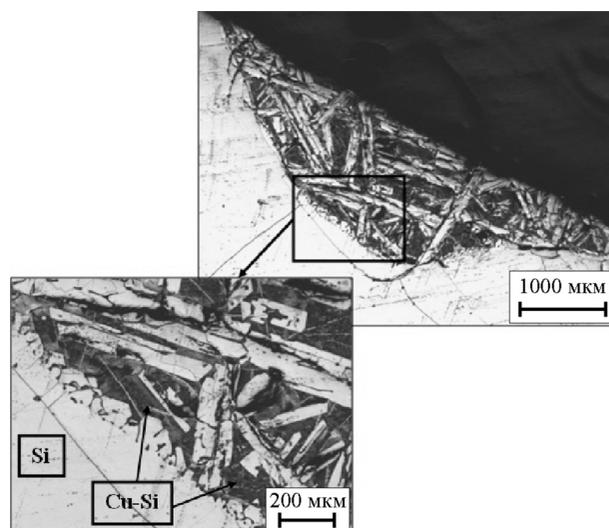


Рис. 3. Микроструктура в момент начала растворения кремния

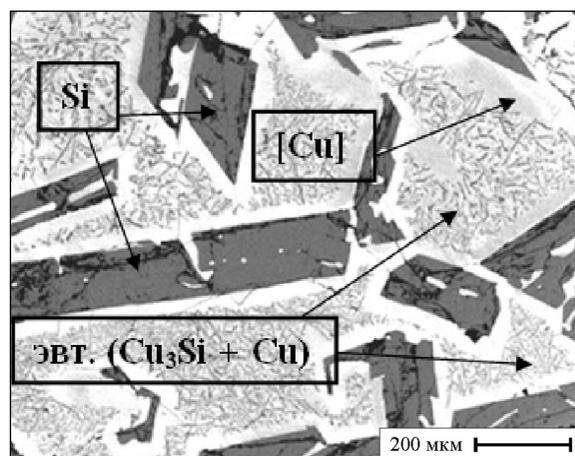


Рис. 4. Микроструктура «шарика» с содержанием меди 45 %

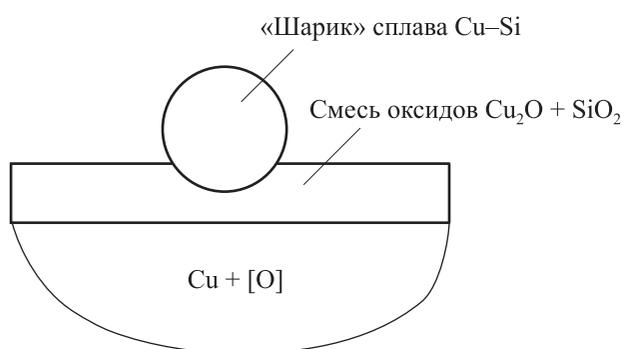


Рис. 5. Жидкий «шарик» сплава Cu-Si, отделенный от расплава окисленной меди слоем оксидов  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$

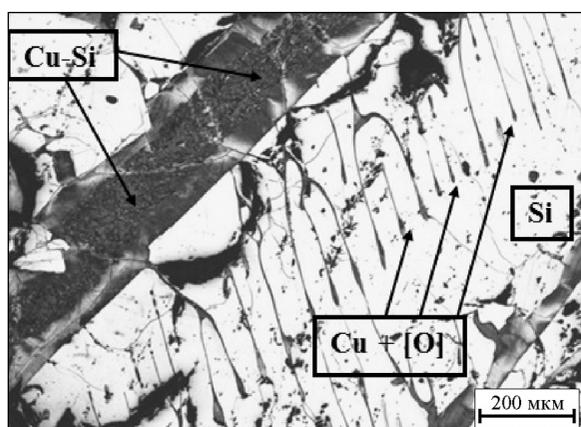


Рис. 6. Расплав окисленной меди в трещинах кристалла кремния

ны, в которые затекает расплав Cu-[O] (рис. 6), так как увеличивается площадь взаимодействия кремния с окисленным медным расплавом.

Установлено, что на скорость образования «шарика» Cu-Si-сплава влияет количество кислорода в исходном медном расплаве. Чем больше окислена медь, тем быстрее происходят реакция взаимодействия и образование «шарика» по предложенному механизму. Если при содержании в расплаве 0,03 % кислорода для формирования полностью жидкого «шарика» требуется 10 мин, то при тех же условиях в 100 %-ном  $\text{Cu}_2\text{O}$  — 1 мин.

Для исследования поведения Cu-Si-сплава в расплаве окисленной меди с содержанием кислорода более 0,03 % вводили лигатуру Cu — 50 % Si, которая обычно используется на практике для облегчения введения кремния. На поверхности расплава также образовывался самостоятельный жидкий сплав Cu-Si, который не смешивался с основным расплавом и принимал форму «шарика», масса которого составляла 5–10 % от всего расплава.

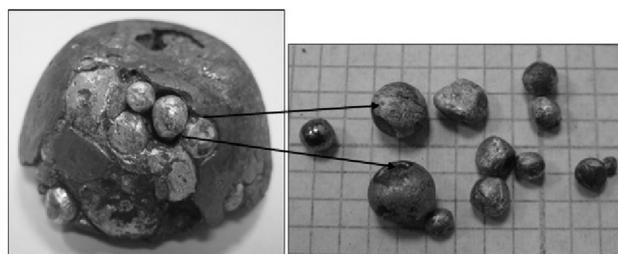


Рис. 7. Металлические шарики состава 93,5%Cu + 6,5% Si

Было установлено, что при раскислении расплава фосфором или защите графитовой крышкой образующиеся «шарики» становятся пластичными, желтого цвета и разного размера (рис. 7). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что состоят они из 90–95 % Cu и 5–10 % Si.

## Заключение

Проведенные исследования позволили установить, что кремний, введенный в расплав меди с содержанием кислорода более 0,03 %, образует жидкий Cu-Si-сплав, который не растворяется и плавает на поверхности основного расплава в виде «шарика».

Изучен механизм взаимодействия кремния с окисленной медью (более 0,03 % кислорода), который заключается в том, что кремний раскисляет медь только по поверхности контакта с расплавом и, оказываясь отделенным от расплава слоем смеси оксидов  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ , не растворяется в расплаве.

Полученные научные результаты необходимо учитывать при плавке меди и введении в нее кремния.

## Литература

1. Коновалов А.Н., Пикунев М.В., Герасимов С.П. О «кипении» расплава при переплавке меди // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2009. No. 3. С. 30–32.
2. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. М.: Машиностроение, 2004.
3. Davis J.R. Copper and Copper Alloys: ASM Specialty Handbook. ASM International, 2001.
4. Chakrabarti A.K. Casting technology and cast alloys. PHI Learning Pvt. Ltd., 2005.
5. Aminazad A.M., Hadian A.M., Ghasimakbari F. Investigation on corrosion behaviour of copper brazed joints // Proc. Mater. Sci. of 5-th Int. Biennial Conf. on Ultrafine

- grained and nanostructured materials (UFGNSM-15). 2015. Vol. 11. P. 672—678.
6. *Цыганкова О.В., Егоров С.Г.* К вопросу качества медных анодов огневого рафинирования // *Металлургия: Сборник научных работ*. 2014. No. 1. С. 104—108.
  7. *Коледа В.Н., Илюшенко В.М., Биктагиров Ф.К., Гнатушенко А.В., Лукьяненко Е.П.* Рафинирование металла при плавке меди и ее сплавов из отходов // *Современная электрометаллургия*. 2011. No. 1. С. 33—37.
  8. *Okumura K., Ban M., Sano M., Mori K.* Rate of SiO<sub>2</sub> inclusion removal from molten Cu to slag under gas injection stirring condition // *ISIG Inter*. 1995. Vol. 35. No. 7. P. 832—837.
  9. *Doostmohammadi H., Moridshahi H.* Effects of Si on the microstructure, ordering transformation and properties of the Cu<sub>60</sub>Zn<sub>40</sub> alloy // *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 640. P. 401—407.
  10. *Rzadkosz S., Kranz M., Nowicki P., Piekos M.* Influence of refining operations on a structure and properties of copper and its selected alloys // *Archiv. Metal. Mater.* 2009. Vol. 54. No. 2. P. 299—304.
  11. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: *Металлургия*, 1976.
  12. *Топоров Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. М.: *Наука*, 1965. Вып. 1.
  13. *Бережной А.С., Карякин Л.И.* Системы Cu<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> и Cu—SiO<sub>2</sub> // *Цвет. металлы*. 1955. No. 2. С. 26—33.
  14. *Hidayat T., Henaо H.M., Hayes P.C., Jak E.* Phase equilibria studies of Cu—O—Si systems in equilibrium with air and metallic copper and Cu—Me—O—Si systems (Me = Ca, Mg, Al, and Fe) in equilibrium with metallic copper // *Metal. Mater. Trans. B*. 2012. Vol. 43. P. 1290—1299.
  15. *Самойлова О.В., Гераскин В.И., Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А.* Разработка методики получения сплавленной керамики на основе Cu<sub>2</sub>O // *Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия*. 2013. Т. 5. No. 2. С. 15—20.
  3. *Davis J.R.* Copper and Copper Alloys: ASM Specialty Handbook. ASM International, 2001.
  4. *Chakrabarti A.K.* Casting technology and cast alloys. PHI Learning Pvt. Ltd., 2005.
  5. *Aminazad A.M., Hadian A.M., Ghasimakbari F.* Investigation on corrosion behaviour of copper brazed joints. In: *Proc. Mater. Sci. of 5-th Int. Biennial Conf. on Ultrafine grained and nanostructured materials (UFGNSM-15)*. 2015. Vol. 11. P. 672—678.
  6. *Tsygankova O.V., Egorov S.G.* K voprosu kachestva mednykh anodov ogneвого rafinirovaniya [To question the quality of anode copper fire refining]. *Metallurgiya: Sbornik nauchnykh trudov*. 2014. No. 1. P. 104—108.
  7. *Koleda V.N., Ilyushenko V.M., Biktagirov F.K., Gnatushenko A.V., Luk'yanenko E.P.* Rafinirovanie metalla pri plavke medi i ee splavov iz othodov [Refining metal smelting of copper and its alloys from waste]. *Sovremennaya elektrometallurgiya*. 2011. No. 1. P. 33—37.
  8. *Okumura K., Ban M., Sano M., Mori K.* Rate of SiO<sub>2</sub> inclusion removal from molten Cu to slag under gas injection stirring condition. *ISIG Inter*. 1995. Vol. 35. No. 7. P. 832—837.
  9. *Doostmohammadi H., Moridshahi H.* Effects of Si on the microstructure, ordering transformation and properties of the Cu<sub>60</sub>Zn<sub>40</sub> alloy. *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 640. P. 401—407.
  10. *Rzadkosz S., Kranz M., Nowicki P., Piekos M.* Influence of refining operations on a structure and properties of copper and its selected alloys. *Archiv. Metal. Mater.* 2009. Vol. 54. No. 2. P. 299—304.
  11. *Saltykov S.A.* Stereometricheskaya metallografiya [Stereometric metallography]. Moscow: *Metallurgiya*, 1976.
  12. *Toporov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N.* Diagrammy sostoyaniya silicatnykh system [State diagrams of silicate systems]. Moscow: *Nauka*, 1965. Iss. 1.
  13. *Berejnoi A.S., Karyakin L.I.* Sistemy Cu<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> i Cu—SiO<sub>2</sub>. *Tsvet. metallurgy*. 1955. No. 2. P. 26—33.
  14. *Hidayat T., Henaо H.M., Hayes P.C., Jak E.* Phase equilibria studies of Cu—O—Si systems in equilibrium with air and metallic copper and Cu—Me—O—Si systems (Me = Ca, Mg, Al, and Fe) in equilibrium with metallic copper. *Metal. Mater. Trans. B*. 2012. Vol. 43. P. 1290—1299.
  15. *Samoilova O.V., Geraskin V.I., Mihailov G.G., Trofimov E.A.* Razrabotka metodiki polucheniya splavlennoi keramiki na osnove Cu<sub>2</sub>O [Development of methods of obtaining fused ceramics based on Cu<sub>2</sub>O]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Khimiya*. 2013. Vol. 5. No. 2. P. 15—20.

## References

1. *Konovalov A.N., Pikunov M.V., Gerasimov S.P.* O «kipe-nii» rasplava pri pereplavke medi [About «boiling» the melt during the melting of copper]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2009. No. 3. P. 30—32.
2. *Osintsev O.E., Fedorov V.N.* Med' I mednye splavy otechestvennye i zarubezhnye marki: Spravochnik [Copper and copper alloys domestic and foreign grade: Handbook]. Moscow: *Mashinostroenie*, 2004.

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЛОЧЕНИЯ ПРУТКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ, С УЧЕТОМ ПОРООБРАЗОВАНИЯ

© 2016 г. **И.М. Березин, А.П. Поляков**

Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург

*Статья поступила в редакцию 01.12.14 г., доработана 03.04.15 г., подписана в печать 09.04.15 г.*

В пакете системы инженерного анализа ABAQUS осуществлено математическое моделирование процесса волочения заготовки, полученной прессованием титановой губки, с учетом возможности порообразования при деформации. Показано, что при малой вытяжке максимальная пористость формируется в равной степени за счет изменения существующих пор и возникновения новых дефектов, а с увеличением вытяжки она определяется в основном ростом вновь образующихся дефектов сплошности, область зарождения которых соответствует области растягивающих напряжений. При больших вытяжке и угле конусности объемная доля вновь образовавшихся дефектов существенно влияет на общую пористость, что увеличивает повреждаемость и может стать причиной обрыва прутка.

*Ключевые слова:* волочение, прутки, титан, пористость, математическое моделирование.

**Березин И.М.** — канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории системного моделирования ИМАШ УрО РАН (624049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). E-mail: berezin.e-mail@yandex.ru.

**Поляков А.П.** — докт. техн. наук, доцент, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: pap@imach.uran.ru.

*Для цитирования:* Березин И.М., Поляков А.П. Математическое моделирование процесса волочения прутков, полученных из титановой губки, с учетом порообразования // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 47–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-47-57.

*Berezin I.M., Polyakov A.P.*

## Mathematical modeling of the drawing process for bars made of titanium sponge taking into account cavitation

The ABAQUS engineering analysis package was used for mathematical modeling of the drawing process for a billet obtained by compressing titanium sponge taking into account potential cavitation during forming. It was shown that for a low drawing ratio the maximum porosity is formed equally both due to changes in existing pores and appearance of new defects whereas when the drawing ratio increases, it is caused mainly by the growth of newly formed discontinuities with the area of origin corresponding to the area of tensile stress. For the larger drawing ratio and cone angle, the volume fraction of newly formed defects significantly affects the overall porosity. This increases the damage and may lead to bar breakage.

*Keywords:* drawing, bar, titanium, porosity, mathematical modeling.

**Berezin I.M.** — PhD, Researcher, Laboratory of system simulation, Institute of Engineering Science, Ural Branch, Russian Academy of Science (620049, Russia, Ekaterinburg, Komsomol'skaya str. 34). E-mail: berezin.e-mail@yandex.ru.

**Polyakov A.P.** — Dr. Sci. (Eng.), Lead Researcher of the same Laboratory. E-mail: pap@imach.uran.ru.

*Citation:* Berezin I.M., Polyakov A.P. Matematicheskoe modelirovanie protsesssa volocheniya prutkov, poluchennykh iz titanovoi gubki, s uchedom poroobrazovaniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 47–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-47-57.

## Введение

Одним из наиболее востребованных материалов с комплексом уникальных свойств, обуславливающих его использование для изготовления изделий в авиа- и ракетостроении, военном и гражданском судостроении, является титан. Области его применения можно существенно расширить путем снижения высокой стоимости ти-

тановых изделий, вызванной энергозатратной многоступенчатой технологией производства. Так, по оценкам авторов [1], в стоимости компактного металла в виде полуфабрикатов 25 % относится к титановой губке, а 75 % — к технологии (двойному переплаву губки и дальнейшей деформационной обработке слитков). Снижение себестоимости

титановой продукции при сохранении требуемого качества может быть достигнуто за счет применения методов порошковой металлургии. Исследования процесса обработки давлением некомпактного титана проводились, в частности, в работах [2, 3], где была показана возможность получения материала, сопоставимого по физико-механическим свойствам и коррозионной стойкости с техническим титаном, производимым традиционной обработкой слитков.

Значительную часть изделий машиностроения, приборостроения и энергетики составляют осесимметричные изделия, изготавливаемые волочением, — трубы, прутки, проволока. В ходе процесса на поверхности деформируемого материала действуют касательные контактные напряжения, которые повышают силу волочения и энергосиловые затраты, увеличивают неоднородность деформации, ограничивают допустимые вытяжки и в конечном итоге приводят к износу инструмента.

Степень неоднородности деформаций при волочении изучалась рядом исследователей. В работах [4, 5] были предложены аналитические зависимости, позволяющие прогнозировать указанную неоднородность, а в [6—10] описано численное моделирование процесса волочения с применением метода конечных элементов. Исследования, выполненные в указанных работах, в основном касались определения напряженного состояния и степени деформации заготовки в зонах вероятного разрушения в зависимости от условий процесса (вытяжка, угол конусности, трение заготовки о стенки волоки), а также изменения размеров и формы существующих пор [11, 12].

В настоящей работе осуществлено математическое моделирование процесса холодного волочения прутков, спрессованных из титановой губки. При прохождении прутка через формирующую часть волоки пористость может меняться, что связано с наличием и/или ростом дефектов сплошности. А наличие пористости в зоне выхода из волоки уменьшает площадь сечения прутка, воспринимающую усилие волочения, и повышает вероятность обрыва. Таким образом, указанная зона является потенциально опасной с точки зрения вероятного разрушения.

## Постановка задачи

Для математического моделирования процесса волочения используем модель «Porous metal plas-

ticity» [13, 14], реализованную в программном комплексе ABAQUS. Принимаем, что в пластической области выполняется ассоциированный закон течения:

$$d\varepsilon_{ij}^{pl} = d\lambda \frac{\partial F}{\partial \sigma_{ij}},$$

где  $d\lambda \geq 0$  — неопределенный малый скалярный множитель;  $F(\sigma_{ij})$  — пластический потенциал;  $\varepsilon_{ij}^{pl}$ ,  $\sigma_{ij}$  — компоненты тензоров пластической деформации и напряжений соответственно.

Условие текучести выражается уравнением

$$F = \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_s} \right)^2 + 2a\theta \operatorname{ch} \left( -\frac{3}{2} b \frac{\sigma}{\sigma_s} \right) - c\theta^2 - 1 = 0,$$

где  $\sigma = (\sigma_{ij}\delta_{ij})/3$  — среднее нормальное напряжение;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера;  $\sigma_i = \sqrt{3s_{ij}s_{ij}}/2$  — интенсивность напряжений;  $s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma\delta_{ij}$  — компоненты девиатора напряжений;  $\sigma_s$  — предел текучести материала основы при одноосном растяжении/сжатии),  $\theta$  — пористость,  $0 \leq \theta \leq 0,2$ ;  $\rho = 1 - \theta$  — относительная плотность;  $\sigma/\sigma_s = (2/3)\ln\theta$ ,  $\sigma_i/\sigma_s = (1 - \theta^{2/3})/\sqrt{3}$  [2];  $a, b, c$  — феноменологические коэффициенты.

Модель «Porous metal plasticity» позволяет учесть изменение пористости материала в процессе деформирования, обусловленное ростом существующих и возникновением новых пор. Изменение пористости в деформируемом материале описывается формулой [15]

$$\dot{\theta} = \dot{\theta}_G + \dot{\theta}_N, \quad (1)$$

где индексы  $G$  и  $N$  относятся к пористости, связанной с ростом имеющихся дефектов (пор) и с возникновением новых пор соответственно; точка сверху означает производную по времени.

Закон роста существующих пор основан на законе сохранения массы и может быть выражен в виде [15]

$$\dot{\theta}_G = (1 - \theta)\dot{\varepsilon}_{ii}^{pl} \quad (2)$$

с суммированием по повторяющемуся индексу.

Механизм зарождения новых дефектов имеет место при возникновении микротрещин и/или нарушении связи между частицами, составляющими основу деформируемого пористого материала. В соответствии с работой [15] для процесса возникновения новых дефектов имеем

$$\dot{\theta}_N = B\dot{\varepsilon}_k^{pl}. \quad (3)$$

Здесь

$$B = \frac{\theta_N}{s_N \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\bar{\varepsilon}_k^{pl} - \varepsilon_N}{s_N} \right)^2 \right],$$

$$(1 - \theta) \sigma_s \dot{\varepsilon}_k^{pl} = \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{kij}^{pl},$$

$\varepsilon_N$  и  $s_N$  — соответственно математическое ожидание и дисперсия в нормальном законе распределения для интенсивности деформаций, с которой зарождаются поры;  $\bar{\varepsilon}^{pl}$  — интенсивность пластической деформации; индекс  $k$  относится к материалу основы пористого тела.

Трение заготовки о стенки волоки зададим по закону Кулона. Известно, что при малых скоростях относительного скольжения поверхностей (осадка, прессование) наиболее применим закон Зибеля, а при высоких — закон Кулона. При волочении длинномерных заготовок скорость скольжения поверхностей заготовки и инструмента достаточно высокая, поэтому более оправданно применение закона Кулона [16].

Использована модель сплошной изотропной упругопластической упрочняющейся среды с учетом возможности разупрочнения при возникновении и/или росте пор [13]. Для описания упругих характеристик материала приняты следующие зависимости [17]:

$$E^* = E(1 - \theta)^3, \quad \nu^* = \nu(1 - \theta)^{1,5}.$$

Здесь  $E$  и  $\nu$  модуль Юнга и коэффициент Пуассона компактного материала соответственно, символ «\*» относится к соответствующим характеристикам некомпактного материала. Начальный предел текучести компактного материала  $\sigma_s = 450$  МПа, что соответствует диапазону значений для технически чистого титана марки ВТ1 в отожженном состоянии. Кривая упрочнения взята из графика в работе [16].

Схема процесса волочения показана на рис. 1. Задача решалась в цилиндрической системе координат  $r, \varphi, z$  в осесимметричной постановке. Численное моделирование осуществлялось методом конечных элементов с помощью системы инженерного анализа ABAQUS. Использовалась равномерная сетка четырехузловых конечных элементов SAХ4R, общее их количество составляло 1000. Параметры модели «Porous metal plasticity» следующие:  $a = 1,5$ ;  $b = 1,0$ ;  $c = 1,0$  [14]. Для расчетов изменения пористости по формулам (1)–(3) приме-

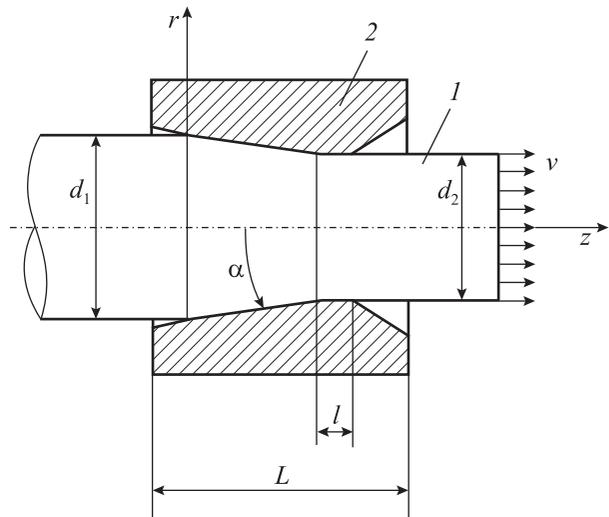


Рис. 1. Схема процесса волочения

1 – пруток, 2 – волока

нялись стандартные средства пакета ABAQUS, являющиеся составной частью указанной модели [18].

Расчеты были выполнены при значениях угла конусности  $\alpha = 6^\circ, 8^\circ$  и  $10^\circ$ , что соответствует диапазону, принятому в промышленности. Диаметр прутка на входе в волоку  $d_1 = 8$  мм, а на выходе его значения следующие:  $d_2 = 7,5$  мм (вытяжка  $\mu = 1,14$ , обжатие за переход  $\delta = 1 - (d_2/d_1)^2 = 12\%$ );  $d_2 = 7,0$  мм ( $\mu = 1,31, \delta = 23,5\%$ );  $d_2 = 6,5$  мм ( $\mu = 1,51, \delta = 34\%$ ). Волока обладает свойствами абсолютно жесткого тела,  $L = 8$  мм,  $l = 1$  мм (см. рис. 1). Начальная пористость составляла  $\theta_0 = 0,02$ , коэффициент трения  $\psi = 0,065$ , что соответствует известным из литературы данным [7, 8, 11], в частности для прутков из титана при волочении с графитовой смазкой [16].

## Результаты и их обсуждение

Для проверки адекватности модели выполнено количественное сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [17] по замеру усилия волочения прутка с конечным диаметром  $d_2 = 2,64$  мм из сплава титана ВТ1-Д при обжатиях  $\delta = 12, 22$  и  $33\%$ ; при этом усилие волочения составило 1,02, 1,86 и 2,94 кН соответственно.

Известно, что усилие волочения линейно зависит от площади прутка на выходе из волоки (см. обзор расчетных зависимостей в [16]), тогда для значений диаметра  $d_2 = 7,5, 7,0$  и  $6,5$  мм оно должно составить 8,16, 13,0 и 17,6 кН соответственно. По результатам моделирования получено, что при  $d_2 =$

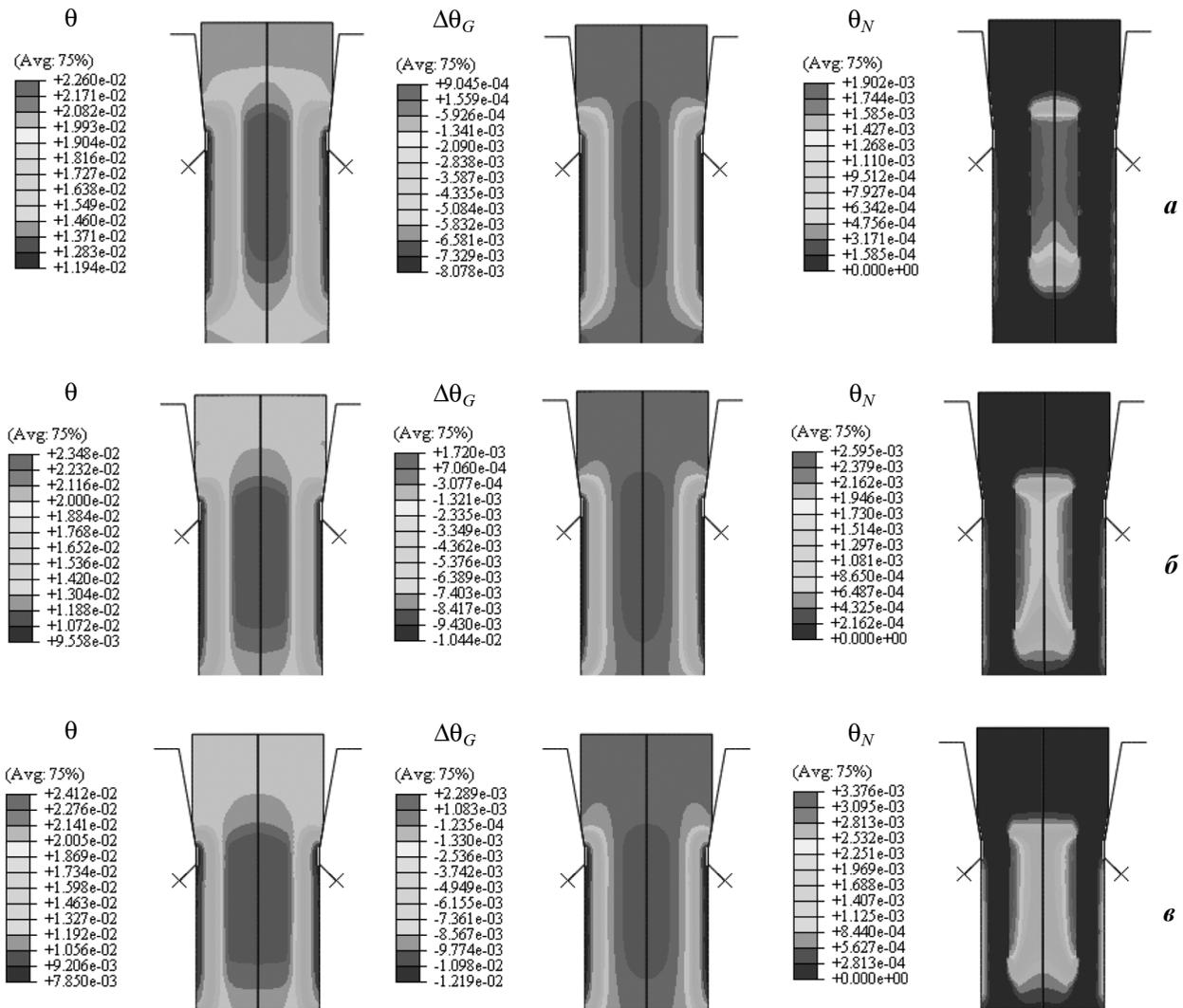


Рис. 2. Зависимость величин  $\theta$ ,  $\Delta\theta_G$ ,  $\theta_N$  от угла конусности при  $\mu = 1,14$  и  $\alpha = 6^\circ$  (а),  $8^\circ$  (б),  $10^\circ$  (в)

= 7,5 мм ( $\delta = 12\%$ ) усилие волочения в зависимости от угла равно  $7,5 \pm 8,3$  кН, при  $d_2 = 7,0$  мм ( $\delta = 23,5\%$ ) оно составит  $12,4 \pm 13,3$  кН, при  $d_2 = 6,5$  мм ( $\delta = 34\%$ ) —  $16,8 \pm 17,6$  кН.

Наблюдается хорошая корреляция расчетного и экспериментальных значений этого показателя, поэтому, учитывая, что в работе [16] не приведены параметры волокна, в частности угол конусности, можно считать, что расчетная модель адекватно описывает процесс, по крайней мере по усилию волочения.

Далее описанная выше модель была применена для расчета пористости прутка с использованием уравнений (1)–(3). На рис. 2–4 представлены зависимости величин  $\theta$ ,  $\Delta\theta_G$  (изменение объема существующих дефектов сплошности) и  $\theta_N$  от конусности угла ( $\alpha$ ) при различных значениях вытяжки ( $\mu$ ), а на рис. 5–7 — аналогичные зависимости для

интенсивности напряжений и среднего нормального напряжения.

В ходе анализа результатов установлено следующее.

- При малой вытяжке  $\mu = 1,14$  изменение пористости слабо зависит от угла конусности: с увеличением  $\alpha$  она несколько возрастает. Максимальные значения суммарной пористости достигаются вблизи оси волочения в формующей части волокна и далее практически не меняются на некотором расстоянии от нее. Следует отметить, что рост существующих пор происходит в равной степени как в областях, непосредственно прилегающих к оси, так и на некотором удалении от нее. В то же время на периферии величина  $\theta$  уменьшается по мере удаления от оси (см. рис. 2). Такое распределение пористости хорошо коррелирует с данными работы [12], согласно которым в области, прилегающей

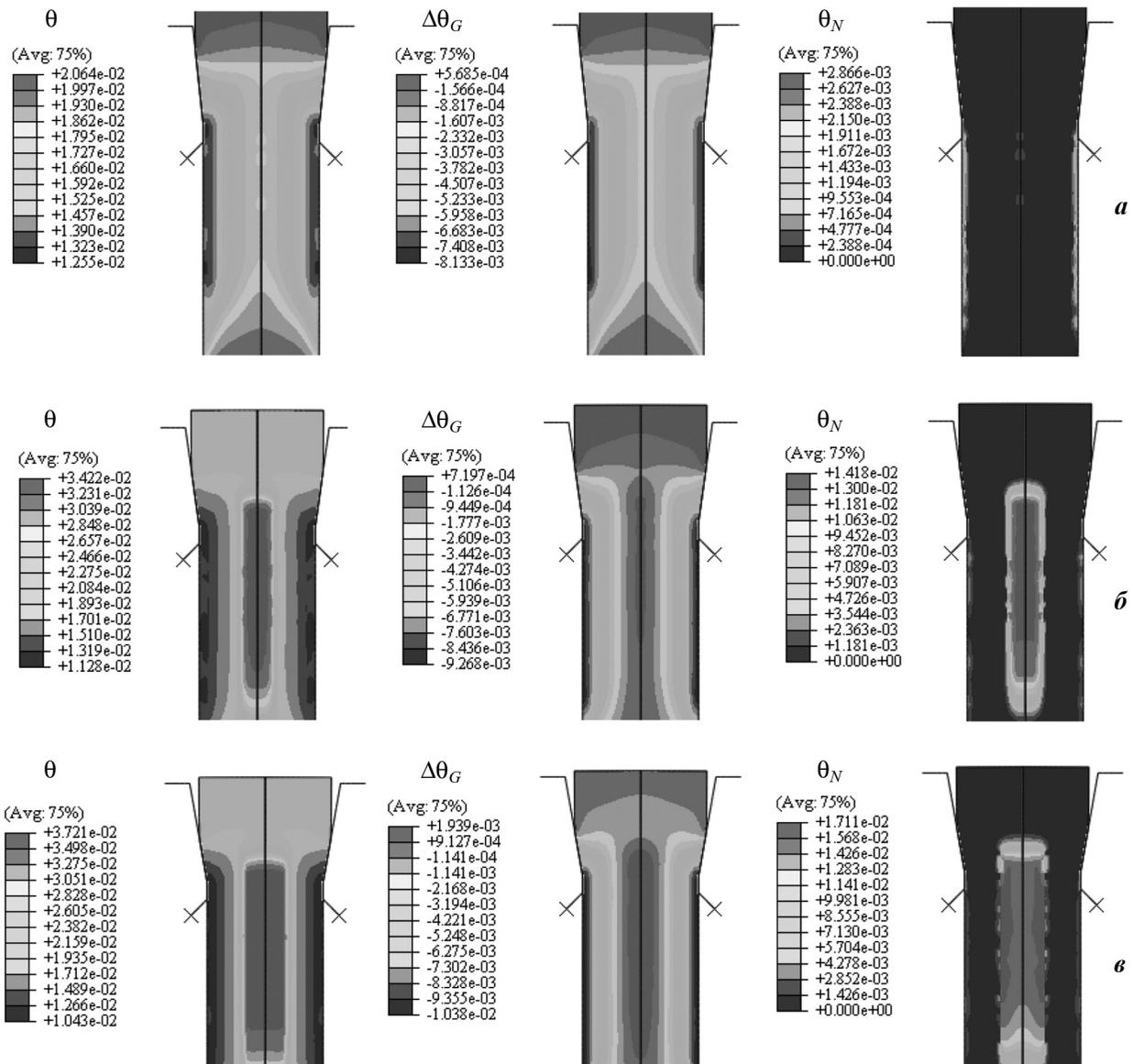


Рис. 3. Зависимость величин  $\theta$ ,  $\Delta\theta_G$ ,  $\theta_N$  от угла конусности при  $\mu = 1,31$  и  $\alpha = 6^\circ$  (а),  $8^\circ$  (б),  $10^\circ$  (в)

к оси заготовки, поры при волочении могут увеличиваться, тогда как в периферийных зонах они, как правило, уменьшаются.

Что касается возникновения новых дефектов, то величина  $\theta_N$  при  $\alpha = 6^\circ$  наибольшая непосредственно около оси заготовки, с увеличением угла максимум несколько смещается в сторону периферийных зон. При этом непосредственно на периферии, на достаточном удалении от оси, новых дефектов не возникает. В данном случае характер изменения объема и появления новых дефектов, очевидно, обусловлен картиной напряженного состояния, которая качественно схожа для всех значений  $\alpha$ .

Максимум интенсивности напряжений  $\sigma_i$  для всех рассмотренных случаев достигается внутри очага деформации, а также на периферийных участках после выхода прутка из очага (см. рис. 5). Последнее объясняется, по-видимому, наличием дополнительных сдвиговых деформаций в указанной зоне, вызванных различием в скорости движения центральных и периферийных слоев [11, 16]. При этом максимальное значение  $\sigma_i$  меняется в зависимости от угла  $\alpha$ , что объясняется различием в степени деформации и, как следствие, различной степенью упрочнения материала прутка. В области возникновения новых дефектов сплошности среднее нормальное напряжение достаточно рез-

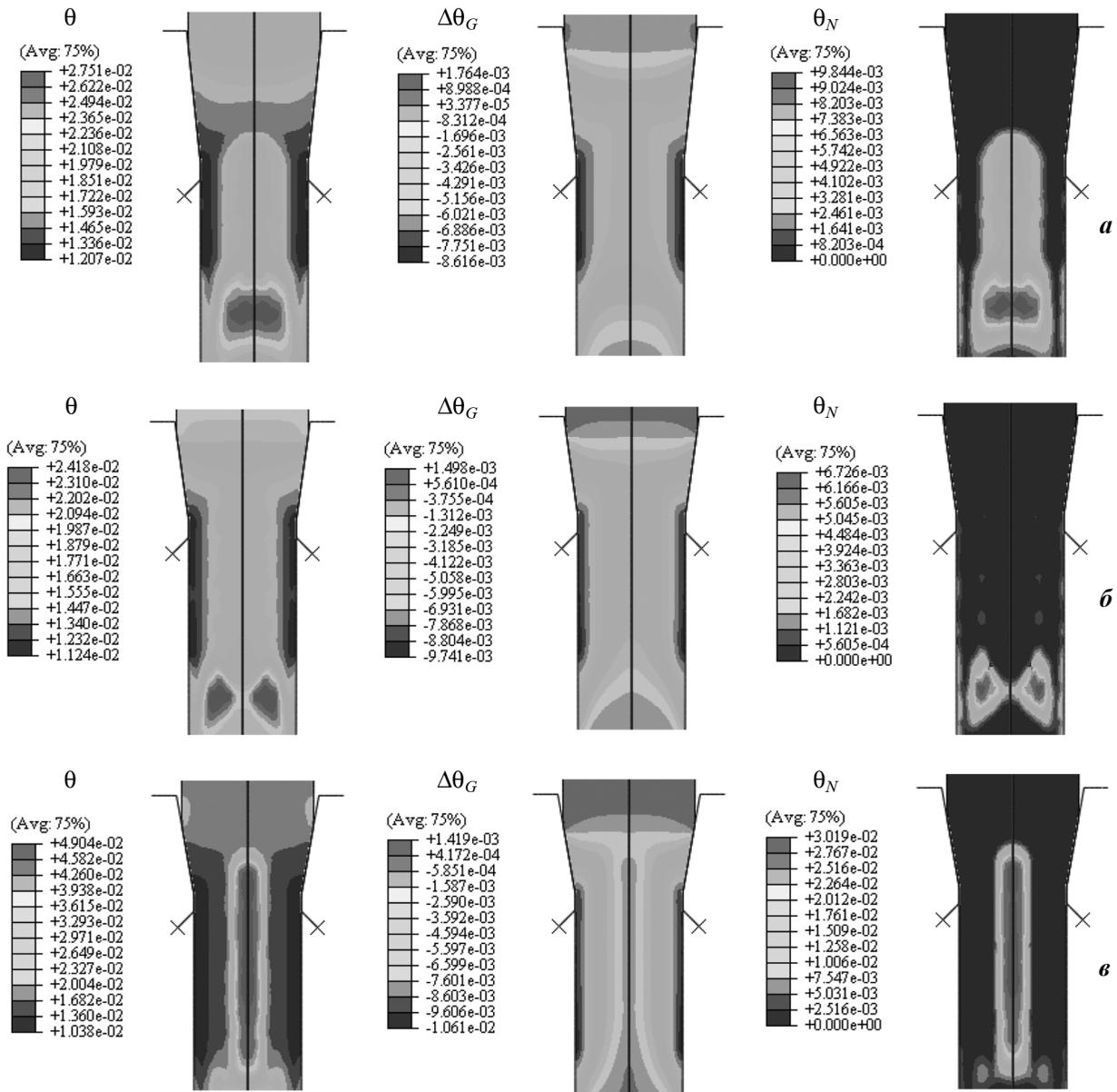


Рис. 4. Зависимость величин  $\theta$ ,  $\Delta\theta_G$ ,  $\theta_N$  от угла конусности при  $\mu = 1,51$  и  $\alpha = 6^\circ$  (а),  $8^\circ$  (б),  $10^\circ$  (в)

ко меняется от положительных значений в центре очага деформации до отрицательных в зоне за очагом (см. рис. 5). Указанное обстоятельство, а также собственно неблагоприятная картина напряженного состояния ( $\sigma/\sigma_c > 0$ ) в центральной зоне очага деформации, очевидно, являются причиной возникновения новых дефектов сплошности в рассматриваемой области.

В целом в данном случае вклад  $\Delta\theta_G$  и  $\theta_N$  в общую величину пористости примерно одинаков: по абсолютной величине они составляют до 0,002, или до 10 % от начальной пористости  $\theta_0 = 0,02$ .

- При вытяжке  $\mu = 1,31$  характер распределения пористости меняется (см. рис. 3). В частности, при

$\alpha = 6^\circ$  максимальные ее значения достигаются не в области формующей части, а несколько дальше, и это обусловлено исключительно изменением объема существующих пор. С увеличением  $\alpha$  зона максимальной пористости возникает (как и при меньшей вытяжке) непосредственно в формующей части, причем изменение начального значения  $\theta$  связано фактически только с возникновением новых дефектов сплошности в данной области. Что касается периферийных участков, уже существующая пористость там уменьшается, как и в предыдущем случае с  $\mu = 1,14$ .

Указанный характер изменения пористости при  $\mu = 1,31$  можно объяснить исходя из картины

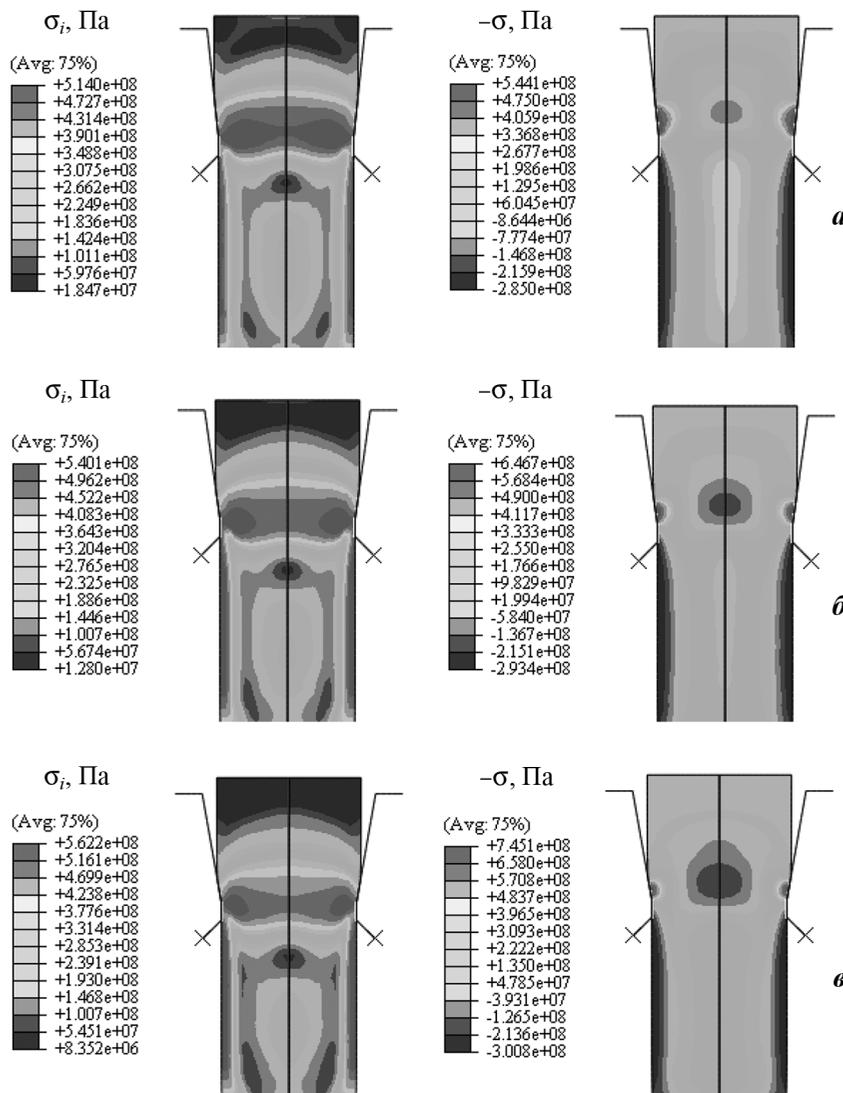


Рис. 5. Зависимость величин  $\sigma_i$  и  $\sigma$  от угла конусности при  $\mu = 1,14$  и  $\alpha = 6^\circ$  (а),  $8^\circ$  (б),  $10^\circ$  (в)

напряженного состояния. Так, при  $\alpha = 6^\circ$  величина  $\sigma$  вдоль центральной оси меняется по мере прохождения прутка через очаг деформации, но в меньшей степени, чем при других углах, и при этом принимает только отрицательные значения в отличие от случаев при  $\alpha = 8^\circ$  и  $10^\circ$  (см. рис. 6). Более плавный характер изменения среднего нормального напряжения, по-видимому, и приводит к тому, что исходная пористость несколько снижается при прохождении очага деформации и на некотором расстоянии после него, а затем принимает фактически первоначальное значение.

С увеличением угла  $\alpha$  наблюдается процесс возникновения новых дефектов, причем исходная величина  $\theta_0 = 0,02$  меняется довольно существенно — до  $\theta_N = 0,014$  и  $0,017$  при  $\alpha = 8^\circ$  и  $10^\circ$  соответственно.

• Рассмотрим характер изменения пористости при  $\mu = 1,51$ . В данном случае уже не только при  $\alpha = 6^\circ$ , но и при  $\alpha = 8^\circ$  область максимальной пористости смещается из формирующей части в направлении приложения усилия волочения (см. рис. 4). По-видимому, аналогично случаю с  $\mu = 1,31$  и  $\alpha = 6^\circ$  это происходит вследствие различного характера изменения  $\sigma$  при увеличении угла конусности (см. выше). В частности, только при  $\alpha = 10^\circ$  среднее нормальное напряжение в очаге деформации становится существенно положительным, тогда как при  $\alpha = 6^\circ$  и  $8^\circ$  значения  $\sigma$  близки к нулю (см. рис. 7).

Максимальная величина пористости в исследованном диапазоне углов и вытяжки достигается при  $\alpha = 10^\circ$  и  $\mu = 1,51$  и составляет  $\theta = 0,048$  (см. рис. 4, в). Причем объемная доля вновь образовав-

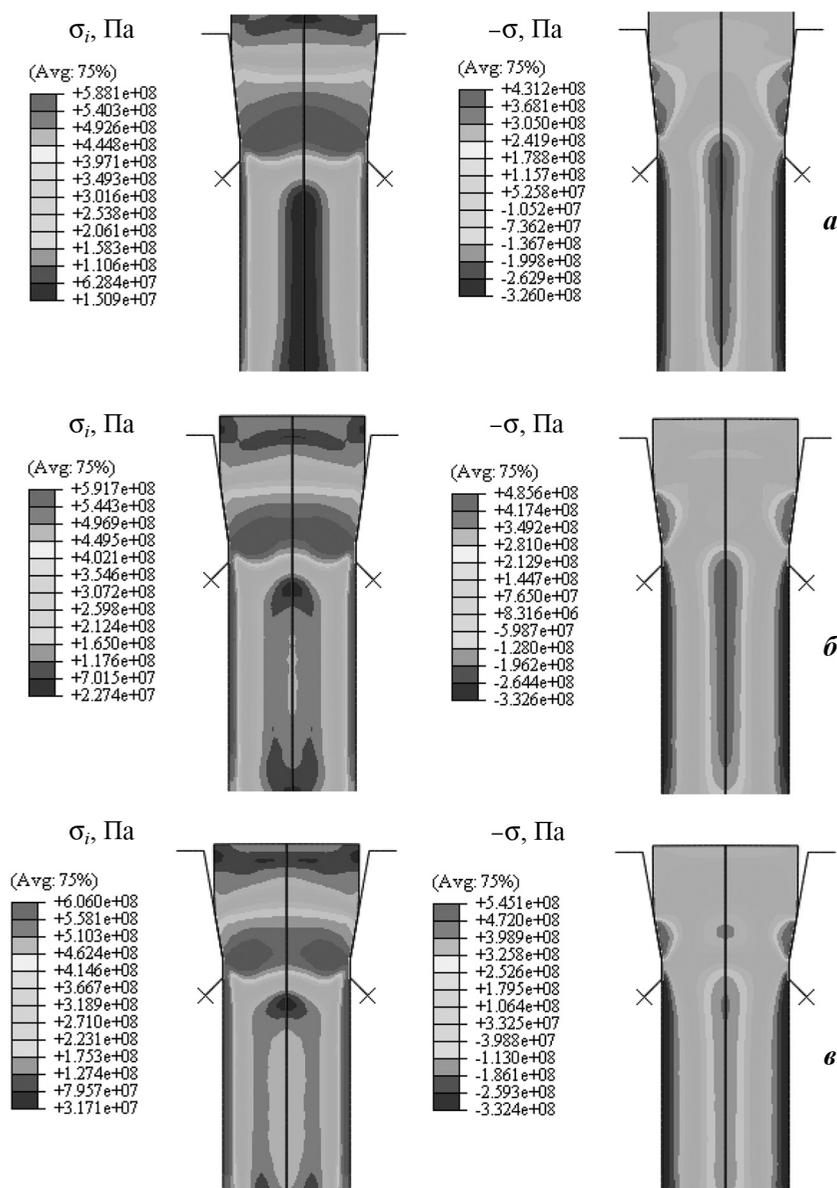


Рис. 6. Зависимость величин  $\sigma_i$  и  $\sigma$  от угла конусности при  $\mu = 1,31$  и  $\alpha = 6^\circ$  (а),  $8^\circ$  (б),  $10^\circ$  (в)

шихся дефектов превышает исходную пористость примерно в 1,5 раза. При этом обжатие за переход составляет  $\delta = 34\%$  (см. выше). Согласно данным работы [16], при такой величине обжатия возможно протянуть отожженную титановую проволоку, однако при этом могут возникнуть обрывы.

По результатам моделирования, представленным на рис. 2–7, следует отметить, что область зарождения дефектов в соответствии с моделью [15] в целом соответствует области растягивающих напряжений. При этом увеличение угла конусности приводит к более жесткой схеме напряженного состояния, что выражается в увеличении положительных значений среднего нормального напряже-

ния в формующей части и, как следствие, повышению объемной доли вновь возникающих дефектов.

Заметим, что увеличение поврежденности материала прутка, непосредственно связанное с ростом пористости, и, как следствие, усиление вероятности обрыва с ростом угла  $\alpha$  отмечено в работах [8, 11] по результатам экспериментов. Аналогичный вывод относительно влияния угла и коэффициента трения на поврежденность заготовки получен по данным математического моделирования авторами [7], которые исследовали процесс накопления поврежденности на основе расчета напряженно-деформированного состояния заготовки при волочении.

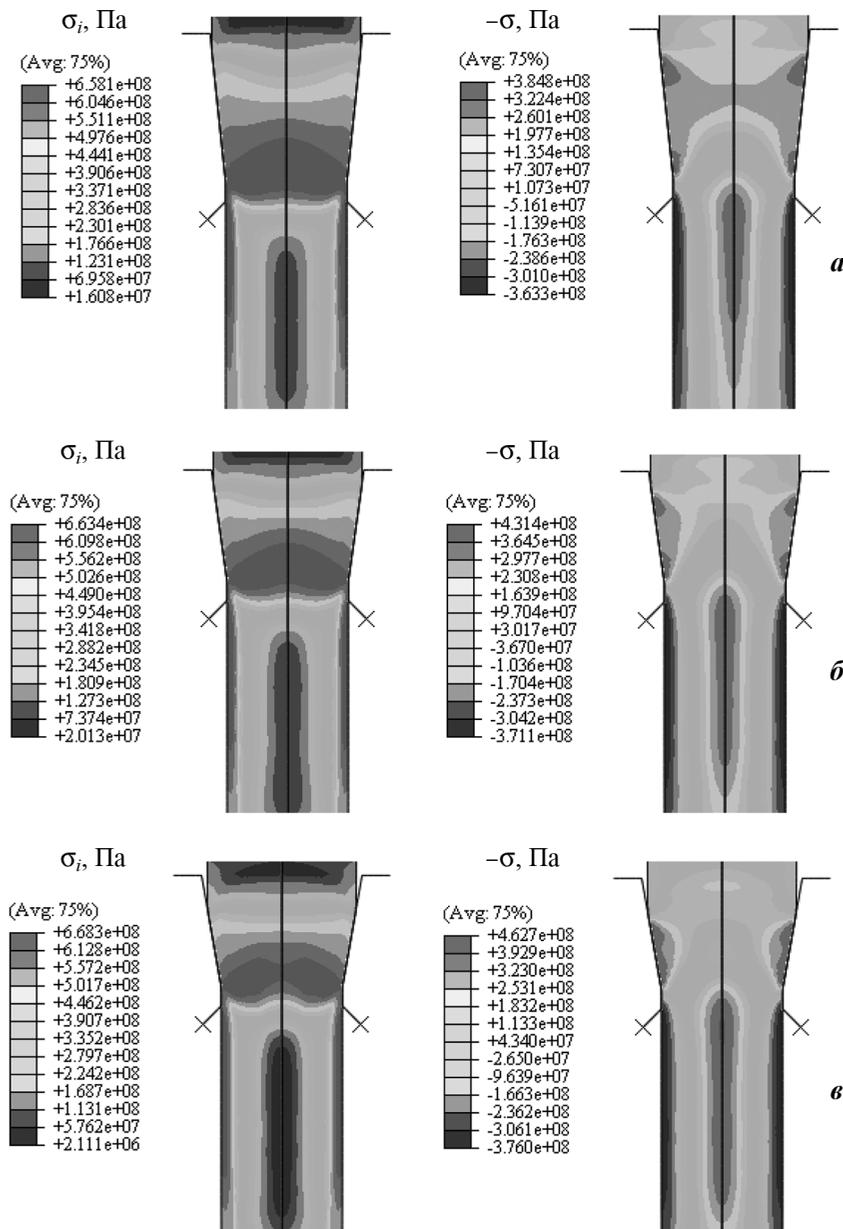


Рис. 7. Зависимость величин  $\sigma_i$  и  $\sigma$  от угла конусности при  $\mu = 1,51$  и  $\alpha = 6^\circ$  (а),  $8^\circ$  (б),  $10^\circ$  (в)

Таким образом, в рассматриваемом случае наиболее опасная с точки зрения вероятного разрушения зона растягивающих напряжений (среднее нормальное напряжение положительно, см. также [12]), как правило, возникает на некотором расстоянии от входа в формирующую часть волокна — в области, прилегающей к центральной оси прутка. Там же наблюдается и максимальная пористость по сечению прутка.

В целом полученные результаты хорошо согласуются с известными представлениями о расположении наиболее вероятных зон возникновения обрывов при волочении, связанных с неблагоприятной

картиной напряженного состояния, ростом существующих и возникновением новых дефектов сплошности, согласно которым наиболее опасной является область в формирующей части волокна, непосредственно примыкающая к оси волочения [8, 19, 20].

## Выводы

1. Выполнено математическое моделирование процесса волочения некомпактной заготовки, спрессованной из титановой губки, с учетом возможности порообразования в процессе деформации.

2. Показано, что максимальная пористость вблизи оси прутка в очаге деформации при малой вытяжке формируется в равной степени за счет изменения существующих пор и возникновения новых дефектов, а с увеличением вытяжки определяется в основном ростом вновь образующихся дефектов сплошности. При этом зона зарождения дефектов соответствует области растягивающих напряжений.

3. Выявлено, что при больших вытяжке  $\mu = 1,51$  и угле конусности  $\alpha = 10^\circ$  объемная доля вновь образовавшихся дефектов существенно влияет на общую величину пористости, превышая исходное значение примерно в 1,5 раза, что приводит к увеличению повреждаемости и может стать причиной обрыва прутка.

## Литература

1. *Hartman A.D., Gerdeman S.J., Hansen J.S.* Producing lower-cost titanium for automotive applications // *JOM*. 1998. Vol. 50. Iss. 9. P. 16—19.
2. *Залазинский А.Г.* Пластическое деформирование структурно-неоднородных материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2000.
3. *Борисовская Е.М., Вербило Д.Г., Писаренко В.А., Подрезов Ю.Н., Назаренко В.А., Евич Я.И., Копылов В.И.* Особенности структурообразования и механические свойства деформированного титана // *Физика и техника высоких давлений*. 2007. Т. 17. No. 2. С. 110—118.
4. *Коликов А.П., Крупин А.В., Полухин П.И., Потанов И.Н., Бондарев М.А., Изотов В.М.* Технология и оборудование для обработки тугоплавких, порошковых и композиционных материалов. М.: Металлургия, 1989.
5. *Kazeminezhad M.* A study on the computation of the redundant deformation factor in wire drawing of austenitic 304 stainless steel // *J. Mater. Proc. Technol.* 2008. Vol. 199. No. 1. P. 230—233.
6. *Komori K.* Effect of ductile fracture criteria on chevron crack formation and evolution in drawing // *Int. J. Mech. Sci.* 2003. Vol. 45. P. 141—160.
7. *Milenin A., Muskalski Z., Kustra P.* The multi-scale FEM simulation of wire fracture during drawing of perlitic steel // *Mater. Sci. Forum*. 2008. Vol. 575-578. P. 1433—1438.
8. *Zompí Antonio, Levi Raffaello.* Advances in wire drawing process by theoretical and numerical analysis // *Mater. Conf. IPMM 2007*. Salerno, 28—30.06.2007.
9. *Логинов Ю.Н.* Влияние угла рабочей зоны волоки

на напряженное состояние в очаге деформации при волочении меди // *Цв. металлы*. 2010. No. 3. С. 94—97.

10. *Camacho A.M., González C., Rubio E.M., Sebastián M.A.* Influence of geometrical conditions on central burst appearance in axisymmetrical drawing processes // *J. Mater. Process. Technol.* 2006. Vol. 177. P. 304—306.
11. *McAllen P.J., Phelan P.* Numerical analysis of axisymmetric wire drawing by means of a coupled damage model // *J. Mater. Process. Technol.* 2007. Vol. 183. P. 210—218.
12. *Логинов Ю.Н., Еремеева К.В.* Формоизменение одиночно расположенной поры в круглой заготовке при волочении // *Кузн.-штамп. пр-во. Обработка материалов давлением*. 2009. No. 4. С. 3—8.
13. *Gurson A.L.* Continuum Theory of ductile rupture by void nucleation and growth. Pt. I. Yield criteria and flow rules for porous ductile materials // *J. Eng. Mater. Technol.* 1977. Vol. 99. P. 2—15.
14. *Tvergaard V.* Influence of voids on shear band instabilities under plane strain condition // *Int. J. Fract. Mech.* 1981. Vol. 17. P. 389—407.
15. *Chu C.C., Needleman A.* Void nucleation effects in biaxial stretched sheets // *J. Eng. Mater. Technol.* 1980. Vol. 102. P. 249—256.
16. *Северденко В.П., Жилкин В.З.* Основы теории и технологии волочения проволоки из титановых сплавов. Минск: Наука и техника, 1970.
17. *Андреевский Р.А.* Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991.
18. *ABAQUS.* Hibbitt, Karlsson and Sorensen. Pawtucket, USA. 2002.
19. *Avitzur B.* Analysis of central bursting defects in extrusion and wire drawing // *Trans. ASME J. Eng. Industr.* 1968. Vol. 90 No. 1. P. 79—91.
20. *Yoshida K.* Cold drawing of magnesium alloy wire and fabrication of microscrews // *J. Steel Related Mater.* 2004. Vol. 1. No. 2. P. 199—202.

## References

1. *Hartman A.D., Gerdeman S.J., Hansen J.S.* Producing lower-cost titanium for automotive applications. *JOM*. 1998. Vol. 50. Iss. 9. P. 16—19.
2. *Zalazinskii A.G.* Plasticheskoe deformirovanie strukturno-neodnorodnykh materialov [Plastic deformation of structurally nonuniform materials]. Yekaterinburg: URO RAN, 2000.
3. *Borsovskaya E.M., Verbiло D.G., Pisarenko V.A., Podre-zov Yu.N., Nazarenko V.A., Evich Ya.I., Kopylov V.I.* Osobennosti strukturoobrazovaniya i mekhanicheskie svoistva deformirovannogo titana [Features of structurization

- and mechanical properties of the deformed titanium]. *Fizika i tehnika vysokikh davlenii*. 2007. Vol. 17. No. 2. P. 110—118.
4. *Kolikov A.P., Krupin A.V., Polukhin P.I., Potapov I.N., Bondarev M.A., Izotov V.M.* *Technologiya i oborudovanie dlya obrabotki tugoplavkikh, poroshkovich i kompozitsionnich materialov* [Technology and equipment for processing of high-melting, powder and composite materials]. Moscow: Metallurgiya, 1989.
  5. *Kazeminezhad M.* A study on the computation of the redundant deformation factor in wire drawing of austenitic 304 stainless steel. *J. Mater. Proc. Technol.* 2008. Vol. 199. No. 1. P. 230—233.
  6. *Komori K.* Effect of ductile fracture criteria on chevron crack formation and evolution in drawing. *Int. J. Mech. Sci.* 2003. Vol. 45. P. 141—160.
  7. *Milenin A., Muskalski Z., Kustra P.* The multi-scale FEM simulation of wire fracture during drawing of perlite steel. *Mater. Sci. Forum.* 2008. Vol. 575-578. P. 1433—1438.
  8. *Zompí Antonio, Levi Raffaello.* Advances in wire drawing process by theoretical and numerical analysis. In: *Mater. Conf. IPMM 2007*. Salerno, 28—30.06.2007.
  9. *Loginov Yu.N.* Vliyanie ugla rabochei zony voloki na napyazhennoe sostoyanie v ochage deformatsii pri volochenii medi [Influence of the angle of functional area on the stress state in the deformation zone at copper drawing]. *Tsvet. metally*. 2010. No. 3. P. 94—97.
  10. *Camacho A.M., González C., Rubio E.M., Sebastián M.A.* Influence of geometrical conditions on central burst appearance in axisymmetrical drawing processes. *J. Mater. Process. Technol.* 2006. Vol. 177. P. 304—306.
  11. *McAllen P. J., Phelan P.* Numerical analysis of axisymmetric wire drawing by means of a coupled damage model. *J. Mater. Process. Technol.* 2007. Vol. 183 P. 210—218.
  12. *Loginov Yu.N., Yeremeyeva K.V.* Formoizmenenie odinochno raspolozhennoi pory v krugloi zagotovke pri volochenii [Formchanging of solitary located pore in round preform while drawing]. *Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniem*. 2009. No. 4. P. 3—8.
  13. *Gurson A.L.* Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: Pt. I. Yield criteria and flow rules for porous ductile materials. *J. Eng. Mater. Technol.* 1977. Vol. 99. P. 2—15.
  14. *Tvergaard V.* Influence of voids on shear band instabilities under plane strain condition. *Int. J. Fract. Mech.* 1981. Vol. 17. P. 389—407.
  15. *Chu C.C., Needleman A.* Void nucleation effects in biaxial stretched sheets. *J. Eng. Mater. Technol.* 1980. Vol. 102. P. 249—256.
  16. *Severdenko V.P., Zhilkin V.Z.* *Osnovy teorii i technologii volocheniya provoloki iz titanovikh splavov* [Bases of the theory and technology of drawing of a wire from titanic alloys]. Minsk: Nauka i tehnika. 1970.
  17. *Andrievskii R.A.* *Poroshkovoe materialovedenie* [Powder materials science]. Moscow: Mashinostroenie, 1991.
  18. ABAQUS. Hibbitt, Karlsson and Sorensen. Pawtucket, USA. 2002.
  19. *Avitzur. B.* Analysis of central bursting defects in extrusion and wire drawing. *Trans. ASME J. Eng. Industr.* 1968. Vol. 90 No. 1. P. 79—91.
  20. *Yoshida K.* Cold drawing of magnesium alloy wire and fabrication of microscrews. *J. Steel Related Mater.* 2004. Vol. 1. No. 2. P. 199—202.

## РАЗВИТИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА РАСЧЕТА СИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ВОЛОЧЕНИЯ ПОЛОСЫ В МОНОЛИТНОЙ ВОЛОКЕ

© 2016 г. **И.В. Добров**

Национальная металлургическая академия Украины (НМетАУ), г. Днепропетровск

*Статья поступила в редакцию 28.10.14 г., доработана 24.12.14 г., подписана в печать 02.10.15 г.*

Получил дальнейшее развитие энергетический метод решения технологических задач обработки металлов давлением. Разработан алгоритм и приведены расчетные формулы для определения энергосиловых параметров процесса волочения полосы в монолитной волоке. Результаты расчетов удовлетворительно корреспондируются с данными экспериментальных исследований и позволяют расширить представление о характере распределения удельных сил трения в очаге деформации на основании баланса мощности этих сил и результирующей силы трения на поверхности заготовки. Метод эффективен при проектировании рациональных маршрутов волочения полосы в монолитной волоке.

*Ключевые слова:* волочение, полоса, монолитная волока, мощность деформации, напряжение волочения, контактные напряжения, коэффициент трения скольжения, приведенный коэффициент трения.

**Добров И.В.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой прикладной механики НМетАУ (49600, Украина, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 4). E-mail: igordobrov@yahoo.com.

*Для цитирования:* Добров И.В. Развитие энергетического метода расчета силовых параметров процесса волочения полосы в монолитной волоке // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 58–66.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-58-66.

*Dobrov I.V.*

### Development of energy method for calculation of one-piece die strip drawing power parameters

The energy method used for solving metal forming process problems was further developed. The algorithm was designed and formulas for calculating power parameters of one-piece die strip drawing were given. Calculation results satisfactorily correspond with the data obtained in experimental studies and allow for deeper understanding of the nature of specific friction force distribution in the deformation area based on the power balance of these forces and resultant friction force on a workpiece surface. The method is effective for the design of rational one-piece die strip drawing sequences.

*Keywords:* drawing, strip, one-piece die, deformation capacity, drawing stress, contact stress, sliding friction factor, superficial friction factor.

**Dobrov I.V.** – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the Department of applied mechanics, National Metallurgical Academy of Ukraine (49005, Ukraine, Dnepropetrovsk, Gagarin str., 4). E-mail: igordobrov@yahoo.com.

*Citation:* Dobrov I.V. Razvitie energeticheskogo metoda rascheta silovykh parametrov protsesssa volocheniya polosity v monolitnoi voloke. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 58–66.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-58-66.

## Введение

В настоящее время при анализе энергосиловых параметров процесса пластической деформации заготовки используют два принципиально отличающихся метода расчета [1]: первый — основан на соблюдении условий пластичности заготовки при равновесии сил в очаге деформации [2–4]; второй, энергетический, — на соблюдении баланса мощности внешних и внутренних сил пластически деформируемой заготовки [5–9].

Интенсификация процессов волочения в условиях расширения номенклатуры протягиваемых

профилей в монолитных волоках при различных технологических смазках настоятельно требует совершенствования методов расчета технологических параметров процессов волочения при стремлении к их унификации [10–12].

Целью настоящей работы является дальнейшее развитие энергетического метода расчета силовых параметров процесса волочения полосы в монолитной волоке. При этом используются граничные условия в виде мощности сил трения на контактной поверхности очага деформации, учитываю-

шие неравномерность распределения нормальных контактных напряжений по длине очага деформации и неравномерную скорость скольжения заготовки по инструменту.

### Методика исследования

Рассмотрим процесс волочения (рис. 1, а) полосы 1 (ее ширина  $b_0 = b_1$ , исходная высота  $H_0 = 2h_0$ ) со скоростью  $v_0$  на входе в монолитную волоку 2 с углом конусности  $\alpha$  очага деформации длиной  $L$ , включающего зону деформации размером  $l_d$  (расстояние между проекциями на ось  $OX$  точек  $A$ ,  $B$  и  $A'$ ,  $B'$ ) и калибрующую зону протяженностью  $l_k$  (расстояние между точками  $B$ ,  $C$  и  $B'$ ,  $C'$ ). Сила волочения ( $P_{\text{вол}}$ ) обеспечивает волочение полосы высотой  $H_1 = 2h_1$  на выходе из очага деформации со скоростью  $v_1$ .

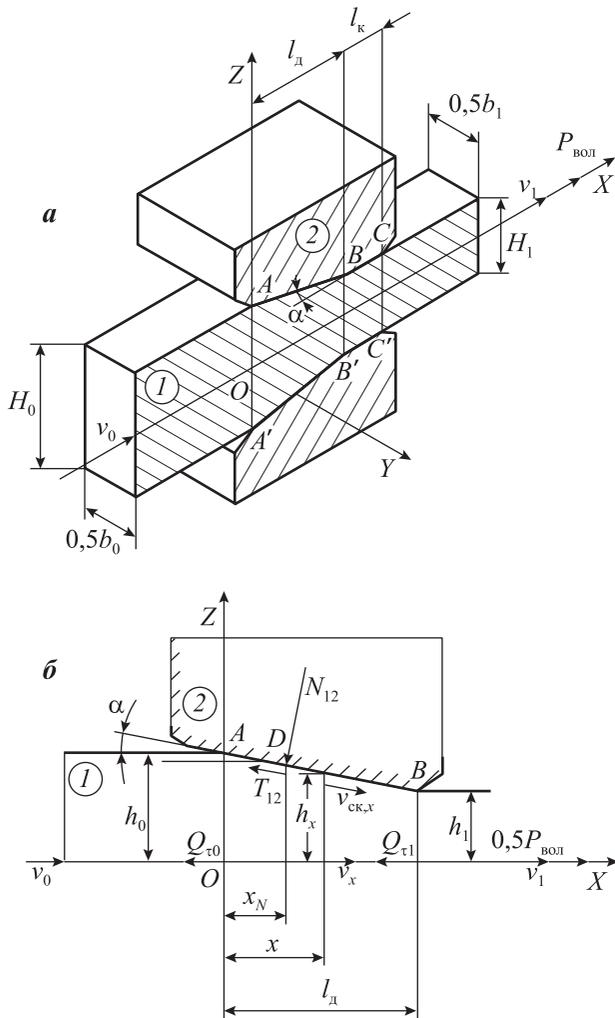


Рис. 1. Процесс волочения полосы в монолитной волоке  
 а – схема процесса;  
 б – расчетная схема распределения энергосиловых параметров

Для определения  $P_{\text{вол}}$  расчетная схема волочения представлена в плоскости  $ZOX$  системы координат  $ZOXY$  (рис. 1, б), в которой влияние калибрующей зоны на энергосиловые параметры процесса не учитываются [5, 6, 8]. Эта схема используется при составлении уравнений равновесия сил ( $\Sigma X = 0$  и  $\Sigma Y = 0$ ), действующих на симметричную половину заготовки 1 со стороны верхней половины волоки 2 вдоль осей координат  $OX$  и  $OZ$ :

$N_{12}^1$  — результирующая сила нормальных контактных напряжений  $\sigma_{12}(x)$ , действующая в т.  $D$  контактной поверхности очага деформации на расстоянии  $x_N$  от оси  $OZ$ ;

$T_{12}$  — результирующая сила трения, действующая на заготовку в точке приложения  $N_{12}$ ;

$Q_{\tau 0}$  и  $Q_{\tau 1}$  — силы среза, действующие в нормальных сечениях заготовки на входе в очаг деформации и на выходе из него [5, 7, 8].

Из условия постоянства расхода материала заготовки в текущем сечении очага деформации, перпендикулярном оси волочения, кинематические параметры деформации заготовки определяются системой уравнений [1–5]

$$\begin{cases} v_x(x) = v_0 h_0 / h_x = v_0 \mu_x = v_0 (1 - \epsilon_x)^{-1}, \\ v_N = v_0 \frac{h_0}{h_0 - x_N \operatorname{tg} \alpha}, \\ v_{x, \text{ск}}(x) = v_x(x) (\cos \alpha)^{-1}, \\ l_d = (h_0 - h_1) / \operatorname{tg} \alpha. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $v_x(x)$  — горизонтальная скорость нормального к оси  $OX$  сечения заготовки высотой  $h_x = h_0 - x \operatorname{tg} \alpha$  (средняя скорость материала заготовки в нормальном сечении рабочей зоны очага деформации, положение которого определяется координатой  $0 \leq x \leq l_d$ );  $v_{x, \text{ск}}(x)$  — скорость скольжения материала заготовки в текущем сечении рабочей зоны очага деформации на расстоянии  $x$  от входа заготовки в очаг деформации;  $\mu_x = h_0 / h_x$  и  $\epsilon_x = (h_0 - h_x) / h_0$  — соответственно коэффициенты вытяжки и обжатия в текущем сечении очага деформации;  $v_N$  — горизонтальная скорость нормального сечения заготовки, к которому в т.  $D$  приложена сила  $N_{12}$ .

В общем случае для волочения без противонапряжения мощность, затраченная при деформации за-

<sup>1</sup> Далее по тексту и на рисунках нижний двойной цифровой индекс обозначает: первая цифра — тело (заготовка), на которое действует сила; вторая цифра — тело (волока), со стороны которого действует эта сила.

готовки как жесткопластичного тела (см. рис. 1, а), определяются по уравнению [5, 7, 8]

$$W_{\text{вол}} = W_{\text{ф}} + W_{\text{т}} + W_{\text{тр}} = P_{\text{вол}}v_1, \quad (2)$$

где  $W_{\text{ф}}$ ,  $W_{\text{т}}$  и  $W_{\text{тр}}$  — мощности, затраченные силой  $P_{\text{вол}}$  на формоизменение материала заготовки в очаге деформации ( $W_{\text{ф}}$ ), преодоление мощности сил среза на входе заготовки в очаг деформации и выходе из него ( $W_{\text{т}}$ ) и преодоление мощности сил трения в очаге деформации ( $W_{\text{тр}}$ ). Из (2) следует

$$P_{\text{вол}} = W_{\text{вол}}/v_1 = P_{\text{вол,ф}} + P_{\text{вол,т}} + P_{\text{вол,тр}} = P_{\text{вол,д}} + P_{\text{вол,тр}}. \quad (3)$$

Здесь  $P_{\text{вол,и}}$  — составляющие силы волочения  $P_{\text{вол}}$ :  $P_{\text{вол,ф}}$  обеспечивает формоизменение заготовки в очаге деформации;  $P_{\text{вол,т}}$  — в ходе формоизменения заготовки уравнивает силы среза, действующие в ее сечениях на входе и выходе из очага деформации;  $P_{\text{вол,тр}}$  — уравнивает силу трения в очаге деформации;  $P_{\text{вол,д}} = P_{\text{вол,ф}} + P_{\text{вол,т}}$  — обеспечивает деформацию заготовки без учета влияния силы трения, т.е.

$$P_{\text{вол,д}} = \frac{W_{\text{ф}} + W_{\text{т}}}{v_1}. \quad (4)$$

Отметим, что, разделив компоненты уравнения (2), определяющие расход мощности на деформацию заготовки в очаге деформации, на скорость  $v_N$  из (1)–(4), получим уравнение равновесия сил ( $\Sigma X = 0$ ), действующих вдоль оси  $OX$ , приведенных к нормальному сечению заготовки в т.  $D$  очага деформации [7, 8]:

$$P_{\text{вол,д}} = \frac{W_{\text{ф}} + W_{\text{т}} + W_{\text{тр}}}{v_N} = P_{\text{вол,фD}} + P_{\text{вол,тD}} + P_{\text{вол,трD}} = P_{\text{вол}} \frac{v_1}{v_N}, \quad (5)$$

где  $P_{\text{вол,д}}$  — составляющая силы волочения  $P_{\text{вол}}$ , приведенная к нормальному сечению заготовки в т.  $D$  очага деформации;  $P_{\text{вол,фD}}$ ,  $P_{\text{вол,тD}}$  и  $P_{\text{вол,трD}}$  — соответственно составляющие силы  $P_{\text{вол,д}}$ , приведенные к нормальному сечению заготовки в т.  $D$  очага деформации.

Проанализируем влияние каждой из них на силу волочения в зависимости от геометрических размеров монолитной волоки ( $\alpha$ ,  $h_1$ ) и технологических параметров процесса волочения ( $h_0$ ,  $\mu(\epsilon)$ ,  $f$ ) заготовок из различных материалов ( $\tau_s(\epsilon)$  — предел текучести материала заготовки на сдвиг).

### 1. Энергосиловые параметры процесса дефор-

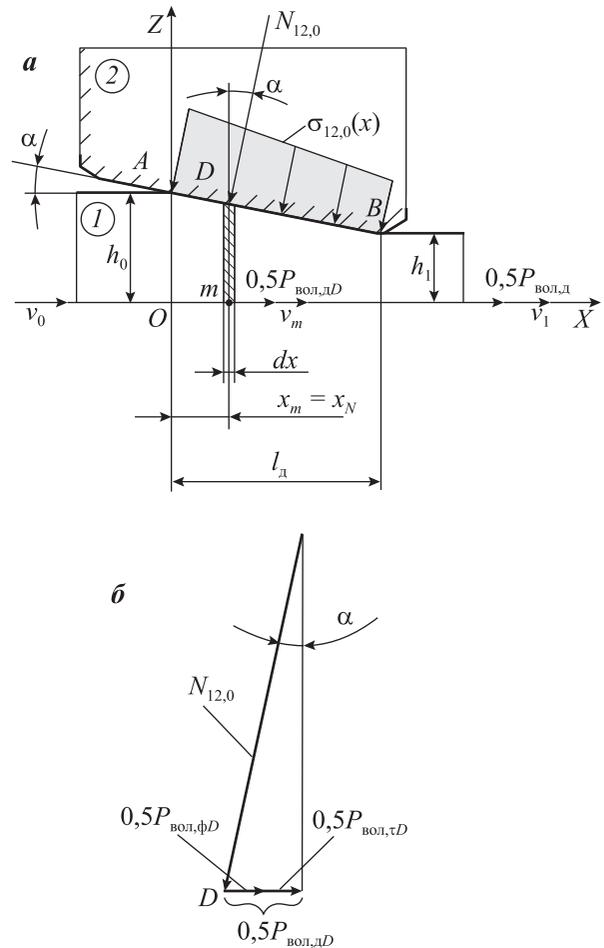


Рис. 2. Энергосиловые параметры процесса деформации заготовки без трения  
а — схема процесса; б — схема сил, действующих в сечении заготовки, проходящем через центр ее массы ( $m$ )

мации при волочении (рис. 2) без учета силы трения (коэффициент трения скольжения  $f=0$ ) в очаге деформации [5, 7, 8] ( $W_{\text{тр}} = 0$  и  $P_{\text{вол,тр}} = 0$ ) определяются на основании уравнений (3), (5) и рис. 2, б:

$$\begin{cases} 0,5P_{\text{вол,д}} = 0,5(W_{\text{ф}} + W_{\text{т}})/v_1, \\ 0,5P_{\text{вол,д}}v_1/v_m = 0,5(P_{\text{вол,фD}} + P_{\text{вол,тD}}) = N_{12,0}\sin\alpha. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь  $N_{12,0}$  — результирующая сила нормальных контактных напряжений  $\sigma_{12,0}(x)$  в очаге деформации при  $f=0$ , действующая на элементарное сечение заготовки в окрестностях т.  $m$ , определяющей положение центра массы заготовки в очаге деформации с координатой  $x_m$ :

$$x_m = \int_0^{l_d} (h_0 - x \operatorname{tg}\alpha) x dx \Big/ \int_0^{l_d} (h_0 - x \operatorname{tg}\alpha) dx = x_N,$$

где  $v_m$  — скорость перемещения центра массы заготовки в очаге деформации:

$$v_m = \frac{v_0 h_0}{h_0 - x_m \operatorname{tg} \alpha},$$

$$0,5 W_\tau = b \tau_{s, \text{cp}} \left( \int_0^{\frac{h_0}{2}} |v_z|_{x=0} dz + \int_0^{\frac{h_1}{2}} |v_z|_{x=l_d} dz \right),$$

где  $\tau_{s, \text{cp}}$  — среднее значение предела текучести на сдвиг материала заготовки на входе ее в очаг деформации и на выходе из него:

$$0,5 W_\phi = b \tau_{s, \text{cp}} \int_0^{l_d} \int_0^{h_z} H dx dz,$$

$$H = \sqrt{4 \left( \frac{\partial v_x}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right)^2},$$

где  $H$  — интенсивность скорости деформации сдвига и  $v_x, v_z$  скорости деформации в направлении осей  $OX, OZ$  [1, 5, 7]).

Из условия  $\partial v_x / \partial z = -\partial v_z / \partial x$  при  $\alpha < 15^\circ$  получим [5]

$$\begin{cases} 0,5 W_\tau = b \tau_{s, \text{cp}} v_0 h_0 \operatorname{tg} \alpha, \\ 0,5 W_\phi \approx 2b \tau_{s, \text{cp}} v_0 h_0 \left( 1 + \frac{1}{6} \operatorname{tg}^2 \alpha \right) \ln \mu. \end{cases} \quad (7)$$

Из (6), (7) следует

$$N_{12,0} = \frac{0,5(W_\phi + W_\tau)}{v_m \sin \alpha}. \quad (8)$$

Принимая в первом приближении линейный закон распределения нормальных контактных напряжений на поверхности волокна [4, 7, 8]:

$$\sigma_{12,0}(x) = \sigma_{12,0}(x=0) - \frac{\sigma_{12,0}(x=0) - \sigma_{12,0}(x=l_d)}{l_d} x, \quad (9)$$

где  $\sigma_{12,0}(x=0)$  и  $\sigma_{12,0}(x=l_d)$  — соответственно нормальные контактные напряжения на входе заготовки в волоку и выходе из нее при  $f=0$ , получим

$$\begin{cases} N_{12,0} = \frac{b}{\cos \alpha} \int_0^{l_d} \sigma_{12,0}(x) dx = \\ = \frac{b l_d}{2 \cos \alpha} (\sigma_{12,0}(x=0) + \sigma_{12,0}(x=l_d)), \\ x_m = x_N = \frac{\frac{1}{\cos \alpha} \int_0^{l_d} \sigma_{12,0}(x) x dx}{\frac{1}{\cos \alpha} \int_0^{l_d} \sigma_{12,0}(x) dx} = \\ = \frac{l_d}{3} \left( \frac{\sigma_{12,0}(x=0) + 2\sigma_{12,0}(x=l_d)}{\sigma_{12,0}(x=0) + \sigma_{12,0}(x=l_d)} \right). \end{cases} \quad (10)$$

Из (7), (8), (10) следует

$$\sigma_{12,0}(x) = \frac{0,5(W_\phi + W_\tau)}{b v_m l_d \operatorname{tg} \alpha} \times \left[ \left( 2 - \frac{3x_m}{l_d} \right) - \frac{3(l_d - 2x_m)}{l_d^2} x \right]. \quad (11)$$

**2. Распределение энергосиловых параметров процесса волочения в очаге деформации, связанных с расходом мощности на преодоление мощности сил внешнего трения, в рабочей зоне очага деформации представлено на рис. 3.**

Учитывая, что элементарная сила трения на расстоянии  $x$  от входа в очаг деформации (рис. 3, а) определяется уравнением

$$dT_{12} = f b \sigma_{12}(x) \frac{dx}{\cos \alpha},$$

элементарная мощность силы трения в этом сечении очага деформации составит

$$dW_{\text{тр}} = dT_{12} v_{x, \text{ср}} = f b \frac{\sigma_{12}(x)}{\cos^2 \alpha} v_0 \frac{h_0}{h_0 - x \operatorname{tg} \alpha} dx, \quad (12)$$

где  $\sigma_{12}(x) \neq \sigma_{12,0}(x)$  — распределение нормальных контактных напряжений (см. рис. 2, а и рис. 3, а), обусловленных влиянием на  $P_{\text{вол}, D}$  силы трения

$$T_{12} = 0,5 W_{\text{тр}} \cos \alpha / v_N = N_{12} \operatorname{tg} \theta_{\text{пр}, D}.$$

Соответственно, из многоугольника сил (рис. 3, б) получим

$$\begin{aligned} 0,5 P_{\text{вол}, D} &= R_{12} \sin(\alpha + \theta_{\text{пр}, D}) = \\ &= \frac{N_{12}}{\cos \theta_{\text{пр}, D}} \sin(\alpha + \theta_{\text{пр}, D}). \end{aligned} \quad (13)$$

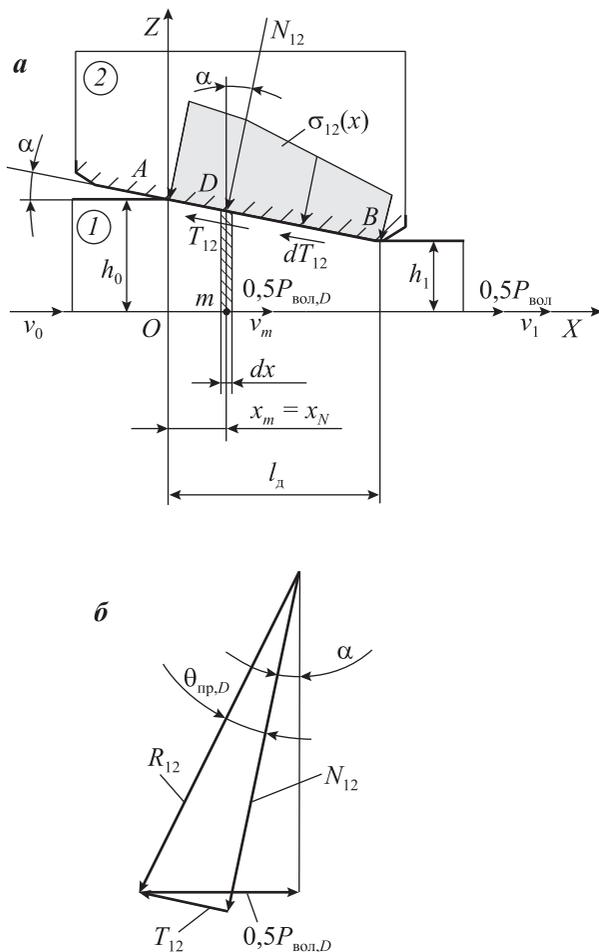
Здесь  $N_{12}$  — результирующая сила нормальных контактных напряжений  $\sigma_{12}(x)$  в условиях деформации заготовки с учетом внешнего трения;  $\theta_{\text{пр}, D}$  и  $f_{\text{пр}, D}$  — соответственно угол трения и коэффициент трения в очаге деформации [8]:

$$\operatorname{tg} \theta_{\text{пр}, D} = \frac{0,5 W_{\text{тр}} \cos \alpha}{v_N N_{12}} = f_{\text{пр}, D},$$

$\bar{R}_{12} = \bar{T}_{12} + \bar{N}_{12}$  — полная сила реакции, действующая в очаге деформации на заготовку со стороны верхней полуволоки.

Мощность удельных сил трения в зоне очага деформации составит

$$0,5 W_{\text{тр}} = \int_0^{l_d} dW_{\text{тр}} = v_0 \frac{f b h_0}{\cos^2 \alpha} \int_0^{l_d} \frac{\sigma_{12}(x)}{h_0 - x \operatorname{tg} \alpha} dx. \quad (14)$$



**Рис. 3.** Влияние внешнего трения в очаге деформации на усилии волочения

**а** – расчетная схема процесса; **б** – схема сил, действующих в сечении заготовки, проходящем через центр ее массы (*m*)

Учитывая (см. рис. 3, *а*), что расход мощности удельных сил трения в очаге деформации (14) определяется балансом мощности этих сил на участках контактной поверхности (*AD* и *DB*), разделенных между собой точкой приложения  $N_{12}$  [7, 8], при определении  $\sigma_{12}(x)$  необходимо обеспечить следующие условия:

$$\begin{cases} x_m N_{12} = \frac{b}{\cos \alpha} \int_0^{l_d} \sigma_{12}(x) x dx, \\ N_{12} = \frac{b}{\cos \alpha} \int_0^{l_d} \sigma_{12}(x) dx, \\ v_0 \frac{fbh_0}{\cos^2 \alpha} \int_0^{x_m} \frac{\sigma_{12}(x)}{h_0 - x \operatorname{tg} \alpha} dx = \\ = v_0 \frac{fbh_0}{\cos^2 \alpha} \int_0^{l_d} \frac{\sigma_{12}(x)}{h_0 - x \operatorname{tg} \alpha} dx = 0,25W_{\text{тр}}. \end{cases} \quad (15)$$

Учитывая характер распределения  $\sigma_{12}(x)$  (см. рис. 3, *а*), при решении уравнений (5), (14), (15) принимаем

$$\begin{cases} \sigma_{12}(x) = \sigma_{12,A} - \frac{\sigma_{12,A} - \sigma_{12,D}}{x_m} x \\ \text{при } 0 \leq x \leq x_m, \\ \sigma_{12}(x) = \sigma_{12,D} - \frac{\sigma_{12,D} - \sigma_{12,B}}{l_d - x_m} (l_d - x) \\ \text{при } x_m \leq x \leq l_d, \end{cases} \quad (16)$$

где  $\sigma_{12,A} = \sigma_{12}(x = 0)$ ,  $\sigma_{12,D} = \sigma_{12}(x = x_m)$  и  $\sigma_{12,B} = \sigma_{12}(x = l_d)$  – соответственно нормальные контактные напряжения на входе в очаг деформации в точке приложения  $N_{12}$  и выходе из нее (см. рис. 3, *а*).

Уравнения (5), (14)–(16) определяют энерго-силовые параметры процесса волочения полосы  $P_{\text{вол}} = f_1(H_0, v_1, \alpha, f, \epsilon, \tau_s)$ , в том числе и в относительных величинах:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{вол,отн}} &= \frac{\sigma_{\text{вол}}}{2\tau_{s,\text{cp}}} = \frac{P_{\text{вол}}}{2\tau_{s,\text{cp}} H_1 b}, \\ \sigma_{\text{cp,отн}} &= \frac{\sigma_{12,\text{cp}}}{\sigma_{\text{вол}}} = \frac{N_{12} \cos \alpha}{bL \sigma_{\text{вол}}}, \\ \sigma_{12,\text{отн}} &= \frac{\sigma_{12}(x)}{\max \sigma_{12}}, \end{aligned}$$

которые позволяют сравнить полученные результаты расчета с аналогичными данными других авторов, а также с результатами экспериментальных исследований процессов волочения, представленными в технической литературе [2–5, 8, 9, 12, 13].

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты расчета  $\sigma_{\text{вол,отн}}$  и  $\sigma_{\text{cp,отн}}$  по разработанной методике и уравнениям<sup>1</sup> [5]:

$$\begin{cases} \frac{\sigma_{\text{вол}}}{2\tau_{s,\text{cp}}} = \left( \ln \mu + \frac{\alpha}{2} \right) \left( 1 + \frac{f}{\alpha} \right), \\ \frac{\sigma_{12,\text{cp}}}{\sigma_{\text{вол}}} = \frac{1}{(\mu - 1) \left( 1 + \frac{f}{\alpha} \right)}. \end{cases} \quad (17)$$

<sup>1</sup> В формулах (17) обозначения параметров (напряжение волочения, среднее нормальное контактное напряжение, коэффициент вытяжки и коэффициент трения) приняты в соответствии с обозначением этих же величин в материалах настоящей статьи.

Таблица 1  
Сравнение результатов расчета по предложенной методике (числитель) и уравнениям (22) работы [5] (знаменатель)

μ	f	σ <sub>вол,отн</sub>			σ <sub>ср,отн</sub>		
		α = 5°	10°	15°	5°	10°	15°
1,1	0	0,139	0,182	0,227	10,508	10,508	10,508
		0,139	0,182	0,227	10,0	10,0	10,0
	0,1	0,3	0,292	0,322	4,913	6,742	7,723
		0,298	0,287	0,313	4,66	6,357	7,236
	0,15	0,382	0,347	0,369	3,88	5,717	6,82
		0,378	0,339	0,356	3,678	5,378	6,357
1,3	0	0,306	0,35	0,393	3,855	3,855	3,855
		0,306	0,35	0,393	3,333	3,333	3,333
	0,1	0,662	0,558	0,558	1,8	2,72	2,832
		0,657	0,55	0,543	1,553	2,119	2,412
	0,15	0,842	0,665	0,641	1,422	2,096	2,501
		0,832	0,65	0,619	1,226	1,793	2,119
1,5	0	0,449	0,493	0,536	2,533	2,533	2,533
		0,449	0,493	0,536	2,0	2,0	2,0
	0,1	0,972	0,787	0,761	1,182	1,623	1,86
		0,964	0,775	0,741	0,932	1,271	1,447
	0,15	1,237	0,937	0,874	0,933	1,376	1,642
		1,221	0,916	0,844	0,736	1,076	1,271
1,7	0	0,574	0,618	0,662	1,972	1,972	1,972
		0,574	0,618	0,662	1,429	1,429	1,429
	0,1	1,245	0,988	0,939	0,919	1,262	1,443
		1,232	0,972	0,914	0,666	0,908	1,034
	0,15	1,584	1,176	1,078	0,725	1,07	1,277
		1,561	1,149	1,041	0,525	0,768	0,908

Сравнение представленных расчетных параметров процессов волочения показывает, что при принятых допущениях при определении  $W_{\phi}$ ,  $W_{\tau}$  и характеристик сил трения в очаге деформации по закону Кулона [1–3, 5, 6] результаты расчетов  $\sigma_{вол,отн}$  практически соответствуют друг другу. Вместе с тем отличия значений  $\sigma_{ср,отн}$  составляют 1,04–1,07 и 1,38–1,41 при  $\mu = 1,1$  и 1,7 соответственно, и требует уточнения закон распределения нормальных контактных напряжений, обуславливающих распределение удельных сил трения по длине очага деформации, которые определяют износ поверхностей инструмента и заготовки и оказывают влияние на распределение остаточных напряжений в протянутом изделии [14].

С этой целью в табл. 2 и на рис. 4 представлены результаты сравнения экспериментальных

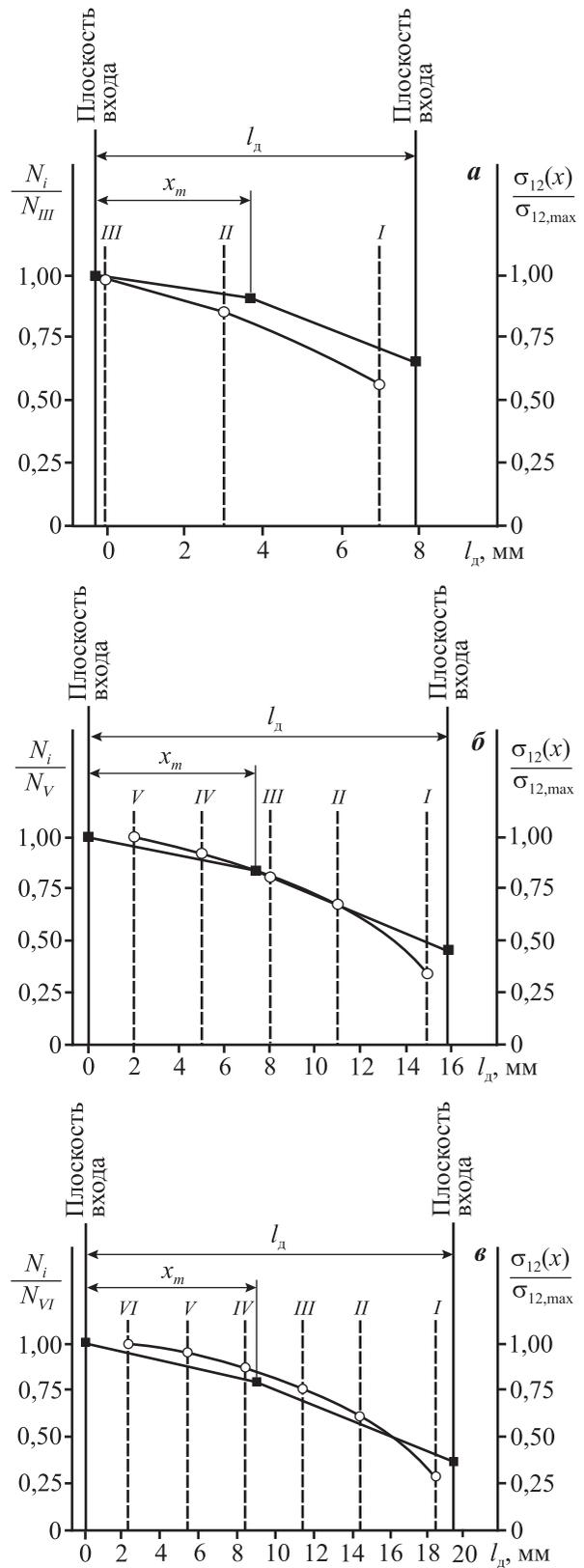


Рис. 4. Характер распределения измеренных сил давления  $N_i/N_{i,max}$  (○) в сечениях I–VI очага деформации [15] и расчетных величин  $\sigma_{12}(x)/\sigma_{12,max}$  (■)  $a - \mu = 1,27, б - 1,56, в - 1,72$

Таблица 2  
**Результаты эксперимента [15] и теоретических расчетов**

Результаты эксперимента						Результаты расчета приведенной полосы							
Диаметр заготовки $d_0$ , мм	Коэффициент вытяжки $\mu$	№ $i$ -го сечения по длине волокна	Длина очага деформации $l_d$ , мм	Нормальная сила давления на месдозу в $i$ -м сечении		Приведенный угол конусности клиновидной волокна $\alpha_{пр}$ , град	Высота заготовки $2h_0$ , мм	Расчетная длина очага деформации $l_d$ , мм	Координата $N_{12}$		Распределение напряжений по длине волокна $l_d$		
				$N_i$ , Н	$N_i/\max N_i$				$x_N$ , мм	$x_N/l_d$	$\frac{\sigma_{12,N}}{\sigma_{12,A}}$	$\frac{\sigma_{12,B}}{\sigma_{12,A}}$	
18	1,27	<i>I</i>	15,71	115	0,57	10,2	18	15,71	7,54	0,48	0,91	0,66	
		<i>II</i>		173	0,86								
		<i>III</i>		202	1,0								
19	1,41	<i>I</i>	21,43	108	0,67	10,0	19	21,43	10,07	0,47	0,87	0,55	
		<i>II</i>		171	0,74								
		<i>III</i>		209	0,91								
		<i>IV</i>		230	1,0								
20	1,56	<i>I</i>	28,57	90	0,33	9,9	20	28,57	13,14	0,46	0,83	0,45	
		<i>II</i>		185	0,69								
		<i>III</i>		222	0,83								
		<i>IV</i>		245	0,91								
		<i>V</i>		269	1,0								
21	1,72	<i>I</i>	35,7	75	0,26	9,8	21	35,7	16,07	0,45	0,79	0,37	
		<i>II</i>		185	0,64								
		<i>III</i>		220	0,74								
		<i>IV</i>		250	0,87								
		<i>V</i>		277	0,95								
		<i>VI</i>		288	1,0								

исследований [15] распределения нормальных контактных напряжений (сил, действующих нормально контактной поверхности и измеренных штифтовыми месдозами в различных сечениях по длине очага деформации) в монолитной волоке с углом конусности  $7^\circ$  и выходным отверстием  $d_1 = 16$  мм при волочении прутков с расчетной величиной  $\sigma_{ср,отн}$  приведенной полосы, для которой принято

$$2h_{0,пр} = d_0, \quad h_{1,пр} = h_{0,пр}/\mu,$$

$$\alpha_{пр} = \arctg\left(\operatorname{tg}\alpha \frac{2(h_{0,пр} - h_{1,пр})}{d_0 - d_1}\right), \quad (18)$$

$$b_0 = b_1 = b = 1.$$

Здесь  $h_{0,пр}$  и  $h_{1,пр}$  — соответственно значения высоты приведенной полосы на входе и выходе из очага деформации с приведенным углом конусности волокна ( $\alpha_{пр}$ ), обеспечивающие равные

величины коэффициента вытяжки ( $\mu$ ) и длины очага деформации ( $l_d$ ) в условиях эксперимента по волочению прутка [15] и в расчетной схеме волочения приведенной полосы единичной ширины (см. рис. 1, б).

Анализ данных табл. 2 и рис. 4 подтверждает качественное совпадение результатов экспериментов [15] и расчетов нормальных контактных напряжений по уравнениям (5), (14)—(16).

Следовательно, характер распределения удельных сил трения, действие которых подчиняются закону Кулона, в каждом из поперечных сечений очага деформации определяется приведенным коэффициентом трения [14] и не является постоянной величиной на поверхности контакта инструмента и пластически деформируемой заготовки:

$$f_{пр}(x) = f_{пр,D} \frac{v_m}{v(x)} \neq \text{const}. \quad (19)$$

## Заключение

На основании развития энергетического метода решения технологических задач ОМД разработана методика и получены расчетные формулы для определения энергосиловых параметров процесса волочения полосы в монолитной волоке, учитывающие неравномерное распределение удельных сил трения в очаге деформации в условиях неравномерной скорости скольжения заготовки на контактной поверхности.

Показано, что влияние сил трения скольжения, подчиняющихся закону Кулона, на процесс трения заготовки по инструменту отличается от влияния тех же сил на процесс трения твердых (недеформируемых) тел при постоянной скорости относительного скольжения.

Эти отличия учитываются, когда при определении результирующей силы трения в очаге деформации используется приведенный коэффициент трения скольжения, который рассчитывается на основании баланса мощности удельных сил трения и мощности результирующей силы трения на поверхности заготовки.

## Литература

1. Колмогоров В.Л. Механика обработки металлов давлением. М.: Металлургия, 1986.
2. Rubio E.M., Camacho A.M., Sevilla L., Sebastián M.A. Calculation of the forward tension in drawing processes // *J. Mater. Process. Technol. A*. 2005. Vol. 162-163. P. 551–557.
3. Hernan A. Gonzalez R., Calvet J., Bubnovich V. A new analytical solution for prediction of forward tension in the drawing process // *J. Mater. Process. Technol. A*. 2008. Vol. 198. P. 93–98.
4. Kesavulu P., Ravindra Reddy G., Sreedhar N. Finite element analysis of concave and convex die contours in wire drawing process // *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng. A*. 2014. Vol. 4. P. 477–480.
5. Степаненко В.Н., Стукач А.Г., Железняк А.Г. Механика процесса волочения полосы // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 1972. No. 8. С. 93–97.
6. Радионов А.А., Радионова Л.В. Энергетический подход к исследованию влияния противонапряжения на процесс волочения // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2008. No. 5. С. 19–22.
7. Dobrov I.V. Power Parameters of the Drawing Process in a Roller Die // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. P. 221–227.

8. Добров И.В., Семичев А.В., Гетьман И.И. Расчетно-энергетический метод определения силовых параметров волочения круглого профиля в монолитной волоке // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2010. No. 7. С. 32–38.
9. Sang-Kon L., Seon-Bong L., Bynung-Min K. Process design of multi-stage wet wire drawing for improving the drawing speed for 0,72 wt.% C steel wire // *J. Mater. Process. Technol. A*. 2010. Vol. 210. P. 776–783.
10. Битков В.В. Технология и машины для производства проволоки. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
11. Радионов А.А., Радионова Л.А. Современное состояние перспективы развития волочильного производства стальной проволоки // *Машиностроение: Эл. сет. журн.* 2013. No. 1. С. 3–11.
12. Panteghini A., Genna F. An engineering analytical approach to the design of cold wire drawing processes for strain-hardening materials // *Int. J. Mater. Form. A*. 2010. Vol. 3. P. 279–289.
13. Massé T., Fourment L., Montmitonnet P., Bobadilla C., Foissey S. The optimal die semi-angle concept in wire drawing, examined using automatic optimization techniques // *Int. J. Mater. Form. A*. 2013. Vol. 3. P. 377–389.
14. Добров И.В. К вопросу пластического трения в очаге деформации с неподвижными контактными поверхностями // *Кузн.-штамп. пр-во. Обработка материалов давлением*. 2013. No. 12. С. 9–14.
15. Чекмарев А.П., Чуйко П.И. Силовые параметры при волочении // *Металлургия и коксохимия. Межвед. респ. науч.-техн. сб. (Обработка металлов давлением)*. 1966. Вып. 4. С. 179–190.

## References

1. Kolmogorov V.L. *Mehanika obrabotki metallov davleniem* [Mechanics of metal forming]. Moscow: Metallurgija, 1986.
2. Rubio E.M., Camacho A.M., Sevilla L., Sebastián M.A. Calculation of the forward tension in drawing processes. *J. Mater. Process. Technol. A*. 2005. Vol. 162-163. P. 551–557.
3. Hernan A. Gonzalez R., Calvet J., Bubnovich V. A new analytical solution for prediction of forward tension in the drawing process. *J. Mater. Process. Technol. A*. 2008. Vol. 198. P. 93–98.
4. Kesavulu P., Ravindra Reddy G., Sreedhar N. Finite element analysis of concave and convex die contours in wire drawing process. *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng. A*. 2014. Vol. 4. P. 477–480.
5. Stepanenko V.N., Stukach A.G., Zheleznyak A.G. *Mehani-ka processa volochenija polosity* [The mechanics of the

- process of drawing the strip]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgija*. 1972. No. 8. P. 93–97.
6. Radionov A.A., Radionova L.V. Jenergeticheskij podhod k issledovaniju vlijaniya protivonatjazhenija na process volochenija [Energy method of the investigation of the counterstrain influence on the process of drawing]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgija*. 2008. No. 5. P. 19–22.
  7. Dobrov I.V. Power parameters of the drawing process in a roller die. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. P. 221–227.
  8. Dobrov I.V., Semichev A.V., Get'man I.I. Raschetno-jenergeticheskij metod opredelenija silovyh parametrov volochenija kruglogo profilja v monolitnoj voloke [Energy method for determining of the force parameters of drawing a round profile in a monolithic die]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgija*. 2010. No. 7. P. 32–38.
  9. Sang-Kon L., Seon-Bong L., Bynung-Min K. Process design of multi-stage wet wire drawing for improving the drawing speed for 0,72 wt.% C steel wire. *J. Mater. Process. Technol. A*. 2010. Vol. 210. P. 776–783.
  10. Bitkov V.V. Tehnologija i mashiny dlja proizvodstva provoloki [Technology and machines for the production of wire]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2004.
  11. Radionov A.A., Radionova L.A. Sovremennoe sostojanie perspektivy razvitija volochil'nogo proizvodstva stal'noj provoloki [The actual conditions of development possibilities of drawing of steel wire]. *Mashinostroenie: Jelektronnyj setevoj zhurnal*. 2013. No. 1. P. 3–11.
  12. Panteghini A., Genna F. An engineering analytical approach to the design of cold wire drawing processes for strain-hardening materials. *Int. J. Mater. Form. A*. 2010. Vol. 3. P. 279–289.
  13. MasséT., Fourment L, Montmitonnet P., Bobadilla C., Foissey S. The optimal die semi-angle concept in wire drawing, examined using automatic optimization techniques. *Int. J. Mater. Form. A*. 2013. Vol. 3. P. 377–389.
  14. Dobrov I.V. K voprosu plasticheskogo trenija v ochage deformacii s nepodvizhnymi kontaktnymi poverhnostjami [To the question of plastic friction in the deformation zone with fixed surfaces]. *Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniem*. 2013. No. 12. P. 9–14.
  15. Chekmarev A.P., Chujko P.I. Silovye parametry pri volochenii [Force parameters of drawing]. In: *Metallurgija i koksohimija. Mezhvedomstvennyj resp. nauch.-tehn. sbornik (Obrabotka metallov davleniem)*. 1966. Vol. 4. P. 179–190.

## ТВЕРДОСТЬ, АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДАПТИВНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N

© 2016 г. В.С. Сергевнин, И.В. Блинков, Д.С. Белов, А.О. Волхонский,  
Ю.А. Крупин, А.В. Черногор

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 16.10.15 г., доработана 23.12.15 г., подписана в печать 25.12.15 г.*

Исследованы свойства наноструктурных мультислойных покрытий состава (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N, полученных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения (arc-PVD). Толщина слоев покрытия сопоставима с размером зерна, который составлял порядка 30–50 нм. Твердость покрытий достигала 40 ГПа с относительной работой пластической деформации около 60 %. Методом измерительного царапания установлено, что когезионный характер разрушения покрытия происходит исключительно по механизму пластического деформирования, что свидетельствует о высокой его вязкости. Локальное истирание покрытия до подложки происходило при нагрузке порядка 75 Н. Коэффициент трения покрытия в условиях испытаний по схеме «стержень–диск» с применением контртела из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при нагрузке 5 Н составлял 0,35 и 0,50 при температурах 20 и 500 °С соответственно. При этом оно практически не изнашивалось из-за образования в зоне трения оксида MoO<sub>3</sub> (фазы Магнели), работающего в качестве твердого смазывающего материала. При дальнейшем повышении температуры испытания наблюдалось повышение коэффициента трения и появление заметного износа, что связано с интенсификацией процессов сублимации MoO<sub>3</sub> с рабочих поверхностей и снижением эффективности его работы как смазывающего материала.

**Ключевые слова:** arc-PVD, наноструктура, мультислойные покрытия, твердость, трибология, износостойкость, адаптивные покрытия.

**Сергевнин В.С.** – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: v.s.sergevnnin@gmail.com.

**Блинков И.В.** – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: biv@misis.ru.

**Белов Д.С.** – аспирант той же кафедры. E-mail: lightningn4s@yandex.ru.

**Волхонский А.О.** – канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: abwest@mail.ru.

**Черногор А.В.** – студент той же кафедры. E-mail: av\_chernogor@live.com.

**Крупин Ю.А.** – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры металловедения и физики прочности НИТУ «МИСиС». E-mail: rhegby29@ya.ru.

**Для цитирования:** Сергевнин В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О., Крупин Ю.А., Черногор А.В. Твердость, адгезионная прочность и трибологические свойства адаптивных наноструктурных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 67–75.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-67-75.

*Sergevnnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskii A.O., Krupin Yu.A., Chernogor A.V.*

### **Hardness, adhesion strength and tribological properties of adaptive nanostructured plasma-ion vacuum-arc coatings (Ti, Al)N–Mo<sub>2</sub>N**

The article reviews the properties of nanostructured multilayer coatings (Ti, Al)N–Mo<sub>2</sub>N obtained by plasma-ion vacuum arc deposition method (arc-PVD). The thickness of coating layers was comparable to the size of a grain, which was about 30–50 nm. Coating hardness reached 40 GPa with relative plastic work of deformation of about 60 %. It was found by the measuring scratching method that cohesive nature of coating destruction takes place entirely by a plastic strain mechanism, which was the evidence of its high viscosity. Local coating abrasion to a substrate level occurred at a load in the order of 75 N. Under test conditions as per «pin-on-disk» scheme using the opposing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> element at a load of 5 N, coating friction factor was equal to 0,35 and 0,50 at 20 °C and 500 °C respectively. Besides, it was practically not worn due to formation of MoO<sub>3</sub> oxide in the friction zone (Magneli phase) which served as a solid lubricant. The increase in friction factor and appearance of significant wear were observed with further rising of test temperature. Such effect was due to intensified sublimation of MoO<sub>3</sub> from friction surfaces with subsequent reduction of its lubricating efficiency.

**Keywords:** arc-PVD, nanostructure, multilayer coatings, hardness, tribology, wear resistance, adaptive coatings.

**Sergevni V.S.** – Ph.D. Student, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (FNS&HTM), NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospect, 4). E-mail: v.s.sergevni@gmail.com.

**Blinkov I.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: biv@isis.ru.

**Belov D.S.** – Ph.D. Student, Department FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: lightning4s@yandex.ru.

**Volkhonskii A.O.** – Ph.D., Assistant, Department FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: abwest@mail.ru.

**Chernogor A.V.** – Student, Department FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: av\_chernogor@live.com.

**Krupin A.Yu.** – Ph.D., Assistant Professor, Department of metal science and physics of strength, NUST «MISIS». E-mail: rhegby29@ya.ru.

**Citation:** *Sergevni V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskii A.O., Krupin Yu.A., Chernogor A.V. Tverdost', adgezionnaya prochnost' i tribologicheskie svoystva adaptivnykh nanostrukturnykh ionno-plazmennyykh vakuumno-dugovykh pokrytii (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2016. No. 4. P. 67–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-67-75.*

## Введение

Одним из серьезных недостатков износостойких покрытий на основе TiN является достаточно высокий коэффициент трения, достигающий, по оценке ряда авторов [1–3], значений 0,7–0,8. Это определяет повышенную вероятность изнашивания материала покрытия и необходимость значительных усилий на преодоление силы трения в зоне соприкасающихся поверхностей, особенно в области высоких температур [4–7], что связано с увеличенным энергопотреблением.

Известно, что значительное улучшение трибологических свойств трущихся поверхностей может быть достигнуто в случае образования в процессе трения продуктов, выполняющих роль твердой смазки [8–14]. В частности, присутствие Mo-содержащих фаз в покрытии может привести к образованию при трении оксида MoO<sub>3</sub>, характеризующегося низким усилием сдвига атомных плоскостей.

В опубликованных работах по модифицированию покрытий из нитрида титана путем добавления в них различных количеств молибдена [12–14] сообщается о повышении микротвердости покрытий до значений порядка 34 ГПа и снижении коэффициента трения до 0,4–0,5. Данные покрытия получали методом магнетронного распыления или ионной имплантации молибдена в нитрид титана.

В настоящей работе приведены результаты исследования свойств наноструктурных покрытий состава Ti–Al–Mo–N, нанесенных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения. Использование методики arc-PVD позволяет получать наноструктурированные слоистые покрытия с регулированием размера слоев, что придает им более высокую, по сравнению с полученными ранее результатами, твердость при сохранении их вязкости [15–17].

Дополнительное введение алюминия в состав покрытия должно приводить к повышению твердости осаждаемого материала за счет замещения атомов Ti атомами Al в кристаллической решетке TiN и ее упрочнения из-за возникновения микродеформаций [18], а введение Mo в покрытие, как было сказано выше, способствует улучшению трибологических характеристик износостойкого покрытия.

Присутствие в покрытии фазы Mo<sub>2</sub>N, обладающей более низкой температурой окисления по сравнению с металлическим Mo, будет способствовать расширению диапазона температур, в котором триоксид молибдена сыграет роль твердой смазки.

Перечисленные особенности структуры и состава данных покрытий должны способствовать их адаптации к меняющимся условиям трения — воздействию постоянных и знакопеременных нагрузок, уменьшению износа при абразивном изнашивании и трении скольжения, в том числе в условиях повышенных температур.

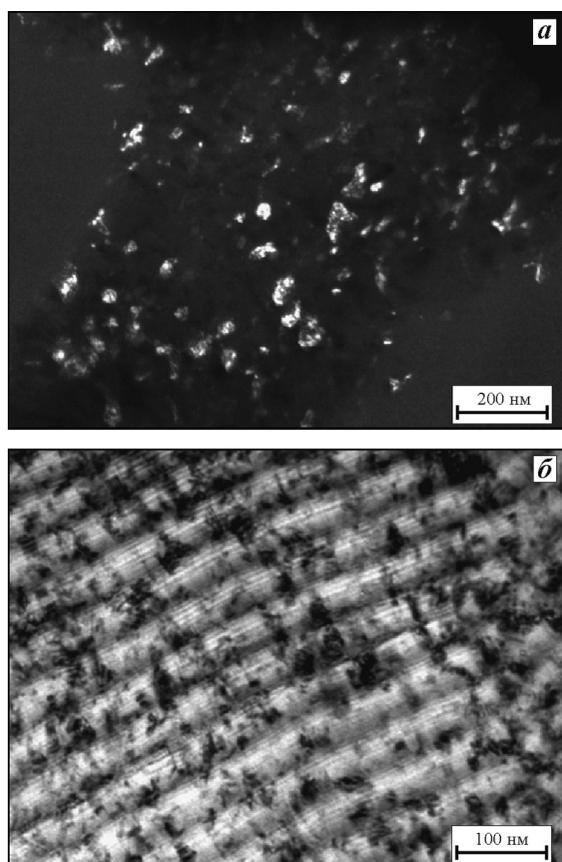
## Методика исследований

Исследуемые Ti–Al–Mo–N-покрытия наносились методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения (Arc-PVD) на подложки из твердого сплава ВК6. Напыление осуществлялось на установке Булат-ННВ 6.6-И1 с двумя испаряемыми катодами, оснащенной сепараторами капельной фазы. Применялись катоды из сплава ВТ5 (5 мас.% Al и 95 мас.% Ti) и молибдена. Ток испаряющих дуг составлял  $I = 135$  и  $100$  А на катоде из сплава ВТ5 и молибдена соответственно. Отрицательное напряжение смещения ( $U$ ), подаваемое на подложку, составлялось равным  $-120$  В. Осаждение покрытий

осуществлялось в атмосфере смеси азота и аргона при давлении 2,7 Па, парциальное давление реакционного газа азота  $P_{N_2} = 0,5$  Па.

Толщина полученных покрытий (Ti,Al)N—Mo<sub>2</sub>N составляла ~4 мкм, они имели нанокристаллическое строение с размером зерна 30—50 нм и характеризовались мультислойной архитектурой с периодом модуляции около 80 нм (рис. 1). Содержание Al в нитриде титана было порядка 1,5 ат.%, а доля Mo<sub>2</sub>N в покрытии — 52 мас.%.

Твердость покрытий ( $H$ ), их модуль упругости ( $E$ ) и относительная работа пластической деформации ( $W_p$ ), характеризующая вязкость материала [19], определялись путем измерительного индентирования при малых нагрузках (по методу Оливера и Фарра [20]) при помощи микроиндентометра Micro-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария). Испытания проводились в динамическом режиме при постоянно возрастающей нагрузке. Результаты измерений, представленные в виде



**Рис. 1.** Микроструктура покрытия (Ti,Al)N—Mo<sub>2</sub>N, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии

*a* — темнопольное изображение покрытия;

*б* — светлопольное изображение его поперечного сечения

графических зависимостей твердости и модуля упругости от глубины проникновения индентора, давали возможность определить значения физико-механических характеристик на глубине проникновения индентора, не превышающей 10 % от толщины покрытия, что отвечает требованиям стандарта [21].

Для оценки адгезионной/когезионной прочности в системе покрытие—подложка использовался метод скрайбирования (измерительного царапания). Испытания проводились при помощи скретч-тестера Revetest («CSM Instruments», Швейцария). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа Rockwell C с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины длиной 5 мм при непрерывно нарастающей нагрузке со скоростью 90 Н/мин. Одновременно из зоны контакта индентора и покрытия осуществлялась регистрация акустической эмиссии, силы трения и коэффициента трения. В процессе испытаний микроскопически наблюдался характер разрушения материала покрытия вдоль царапины. Результаты измерений были обработаны с помощью компьютерной программы Scratch Software 3.70 («CSM Instruments», Швейцария).

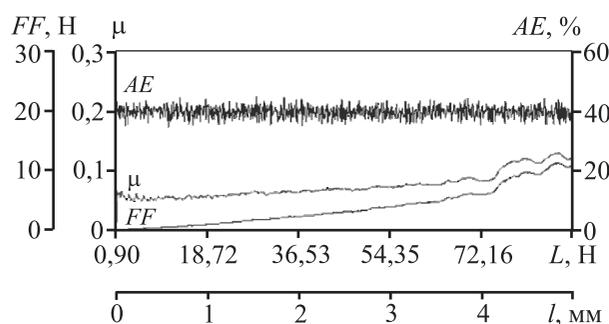
Трибологические свойства покрытий (коэффициенты трения скольжения и износа) определялись с помощью автоматизированной машины трения Tribometer («CSM Instruments», Швейцария) по схеме «стержень—диск». Эксперименты осуществлялись в воздушной среде с использованием контртела из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при приложении нагрузки 5 Н, скорости движения 10 см/с, длине пути трения 100 м и температурах 20, 500 и 650 °С. Исследования бороздок износа на образцах выполнялись на оптическом профилометре WYKO NT1100 («Veeco», США). После трибологических испытаний при различных температурах химический состав поверхности и энергия связи элементов в покрытиях изучались на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) PHI 5500 ESCA («Perkin-Elmer», США).

Термогравиметрические исследования окисления покрытий на воздухе осуществлялись в электропечи в алундовом тигле по ГОСТ 6130-71 [22]. Температура проведения экспериментов составляла 500 и 650 °С, продолжительность — 80 мин. Изменение массы образцов определялось с помощью аналитических весов GR-202 (AND, Япония) с точностью до 10<sup>-4</sup> г через возрастающие промежутки времени.

После отжига состояние поверхности и элементный состав покрытий оценивались с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6610LV, оснащенного приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F (JEOL, Япония). Рентгеновские исследования отожженных образцов на предмет обнаружения и идентификации в их составе окисленных фаз выполнены на дифрактометре ДРОН-3М.

## Результаты и их обсуждение

В таблице представлены значения  $H$ ,  $E$ ,  $W_p$ , а также параметров  $HE^{-1}$  и  $H^3E^{-2}$ , характеризующих сопротивление материала упругой и пластической деформации соответственно [23, 24], для изучаемых покрытий в сравнении с покрытиями (Ti,Al)N, содержащими в том же количестве Al. Из ее данных видно, что наноструктурированные покрытия (Ti,Al)N—Mo<sub>2</sub>N имеют большую твердость по сравнению с покрытиями (Ti,Al)N, не содержащими нитрид молибдена и обладающими столбчатой структурой. При этом они также имеют относительно высокую вязкость разрушения, что может быть обусловлено формированием в них наноструктуры и слоистой архитектуры, характеризующейся большой протяженностью границ зерен и слоев, препятствующих развитию трещин в покрытии [15, 16].



**Рис. 2.** Зависимости акустической эмиссии (AE), силы трения (FF) и коэффициента трения ( $\mu$ ) от приложенной нагрузки ( $L$ ) при измерительном царапании наноструктурного покрытия (Ti,Al)N—Mo<sub>2</sub>N

Важной характеристикой износостойких покрытий является прочность сцепления с подложкой. На рис. 2 представлены графики изменения в ходе измерительного царапания трех регистрируемых параметров: силы трения ( $FF$ ), коэффициента трения ( $\mu$ ) и акустической эмиссии ( $AE$ ), от длины царапины ( $l$ ) и увеличивающейся нагрузки на индентор ( $L$ ) для системы покрытие (Ti,Al)N—Mo<sub>2</sub>N/подложка ВК6.

По виду изменения амплитуды  $AE$  можно судить об интенсивности образования трещин и их развитии в образце при скрайбировании. У покрытия (Ti,Al)N—Mo<sub>2</sub>N ее относительно малая величина практически не менялась в течение всего времени эксперимента, что свидетельствует об отсутствии его разрушения из-за трещинообразования.

Изнашивание происходит по когезионному механизму исключительно в результате пластической деформации. Это находит подтверждение при визуальном осмотре зоны разрушения покрытия и анализе изображений следа индентора на поверхности образца покрытия после скрайбирования, в ходе которого не обнаружено крупных сколов и отслоения покрытия от подложки (рис. 3). След от индентора образуется в результате пластического деформирования материала покрытия и выдавливания его из царапины, которая имеет ровные края (см. рис. 3,  $a$ — $в$ ). Видно, что присутствующие в структуре покрытия неоднородности, унаследованные при его напылении от предварительно нанесенных на подложку рисок, изгибаются в процессе царапания вдоль пути индентора по линии деформирования вплоть до истирания покрытия. Эти результаты находятся в соответствии со значениями  $W_p$  и параметра  $H^3E^{-2}$  для данных образцов (см. таблицу), свидетельствующими о большой доле пластической деформации при их разрушении и меньшей их сопротивляемости этому процессу по сравнению с покрытиями (Ti,Al)N [25].

О частичном истирании покрытия до подложки судили по резкому изменению интенсивности роста коэффициента трения и силы трения, связанному с проникновением индентора в материал

### Физико-механические свойства наноструктурированных покрытий Ti—Al—Mo—N

Состав покрытия	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$HE^{-1}$	$H^3E^{-2}$ , ГПа	$W_p$ , %
(Ti,Al)N [25]	23±1	300±12	0,080	0,140	44
(Ti,Al)N—Mo <sub>2</sub> N	38±2	719±32	0,051	0,100	59

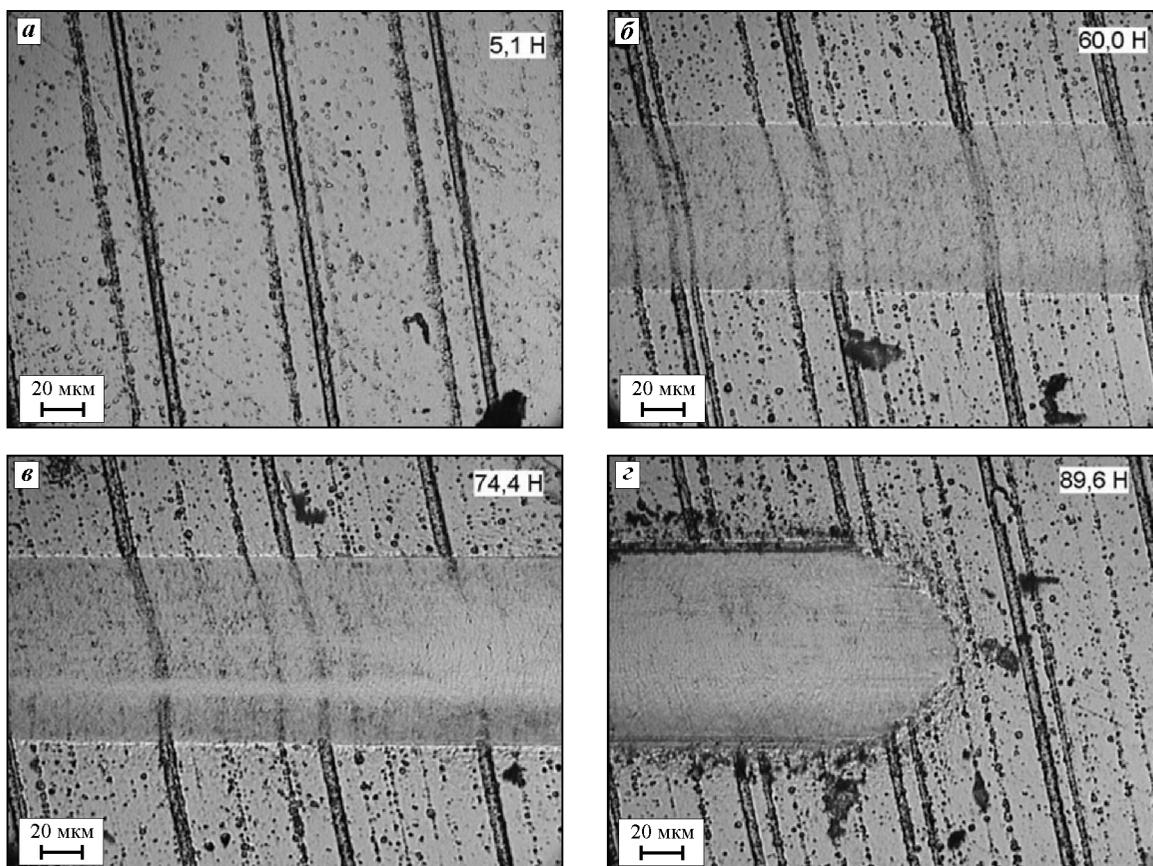


Рис. 3. Микрофотографии царапины после скрайбирования образца покрытия (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N при возрастании нагрузки на индентор

подложки. Это происходило при нагрузке  $L_{c3} \sim 75$  Н, что также подтверждается визуальными наблюдениями, фиксирующими изменение цвета материала образца на дне царапины (см. рис. 3, в, г). Такое значение  $L_{c3}$  говорит о высокой адгезионной прочности сцепления покрытий с подложкой.

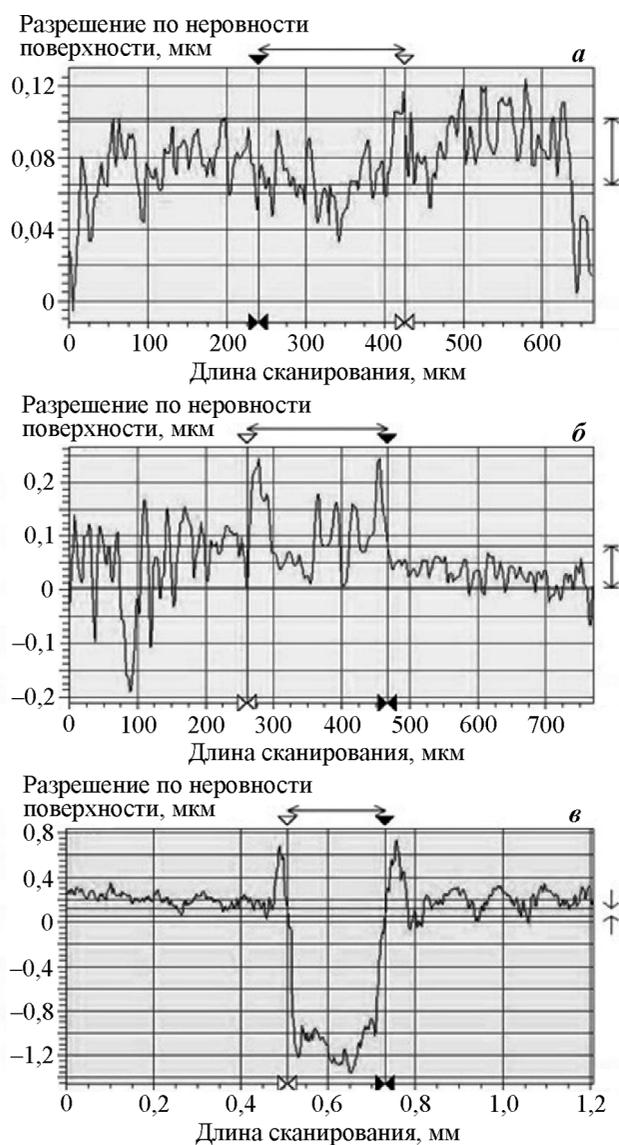
Характер разрушения исследуемого покрытия существенно отличается от такового для покрытия (Ti,Al)N [25]. Оно сопровождается появлением трещин при относительно малых нагрузках ( $L_{c1} \approx 16$  Н), отделением от покрытия крупных фрагментов и вскрытием подложки при  $L_{c3} \approx 60$  Н.

В ходе трибологических испытаний покрытия (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N показали коэффициент трения 0,35 и 0,50 при комнатной температуре и 500 °С соответственно. Такие сравнительно невысокие значения  $\mu$  достигаются за счет образования при трении оксида MoO<sub>3</sub>, обладающего низким усилием сдвига атомных плоскостей [11]. Исследование дорожек износа этих образцов методом РФЭС выявило, что энергии связи фотоэлектронов Ti2p<sub>3/2</sub> и Mo3d<sub>5/2</sub> равны 458,6 и 232,4 эВ соответственно,

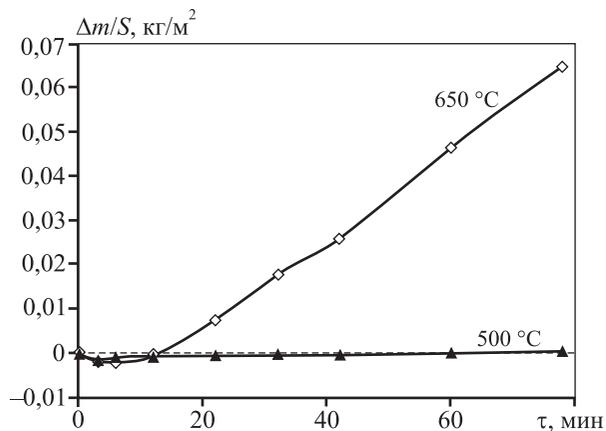
что свидетельствует об окислении Ti- и Mo-содержащих фаз до TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> [26]. Изнашивания наноструктурированных покрытий (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N в ходе испытаний по трению при  $t = 20$  и 500 °С практически не происходит, что следует из формы профилограмм дорожек износа (рис. 4, а, б). Их глубины сопоставимы с размером шероховатости поверхности исходных образцов.

На поверхности образца, подвергнутого трибологическим испытаниям при 650 °С, молибден практически не обнаружен, а титан окислен до TiO<sub>2</sub>. В этих условиях происходят как образование MoO<sub>3</sub>, так и его интенсивная сублимация с трущейся поверхности [10, 11]. Это явление приводит к уменьшению эффективности использования MoO<sub>3</sub> в качестве материала смазки для поверхностей трения, что сопровождается увеличением коэффициента трения до 0,56 и появлением заметного изнашивания материала покрытия (см. рис. 4, в).

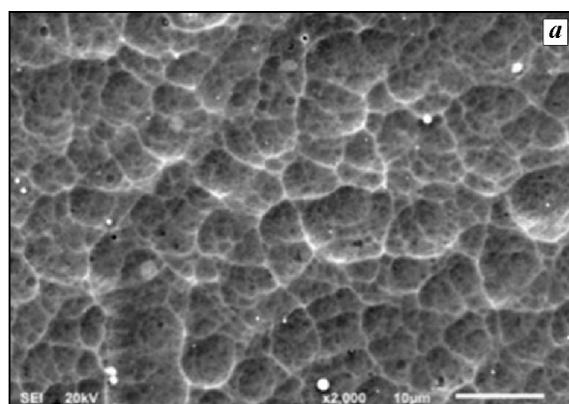
Результаты термогравиметрических исследований процессов окисления образцов с покрытием в



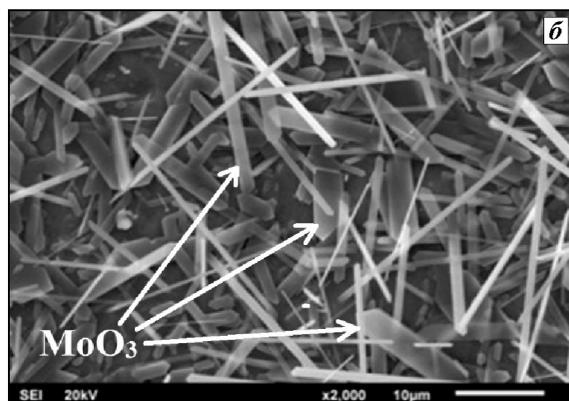
**Рис. 4.** Профилограммы дорожек трения образцов покрытий (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N, подвергнутых трибологическим испытаниям при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а),  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б) и  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в)



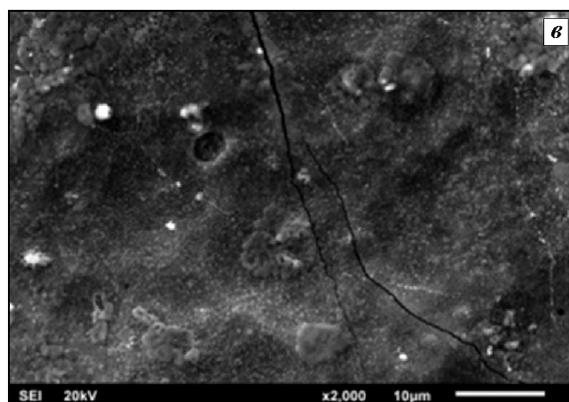
**Рис. 5.** Термогравиметрические кривые окисления образцов слоистых покрытий (Ti,Al)N–Mo<sub>2</sub>N на воздухе



10 мкм



10 мкм



10 мкм

**Рис. 6.** Микрофотографии поверхности образцов покрытий: исходного (а) и после отжига при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б) и  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в)

условиях испытаний приведены на рис. 5. Из его данных следует, что изменения массы образца в процессе отжига при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  практически не происходит, в то время как при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  отмечается заметный ее прирост.

После отжига при  $t = 500$  и  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  морфология поверхности образцов с покрытием заметно отличается от исходной (рис. 6). После окисления при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  на ней образуются кристаллы игловидной

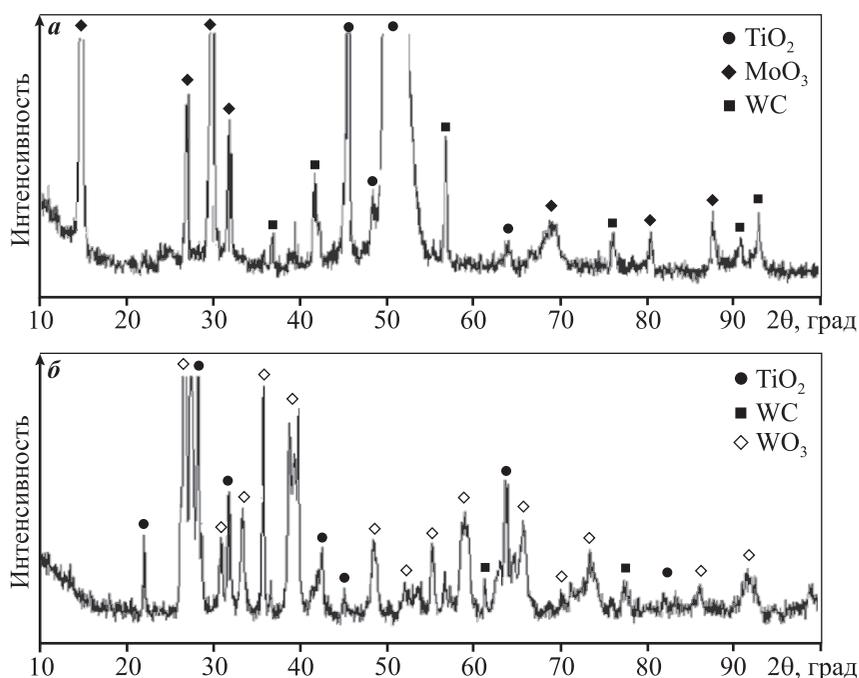


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы окисленных образцов WC + Co с покрытием состава (Ti,Al)N—Mo<sub>2</sub>N после отжига при 500 °C (а) и 650 °C (б)

формы, характерной для MoO<sub>3</sub>. Их состав, по данным элементного анализа, и отвечает формуле MoO<sub>3</sub>. Окисление образцов при 650 °C приводит к выглаживанию их поверхности. В приповерхностном слое формируются оксиды титана и вольфрама. Это свидетельствует о разрушении покрытия, вскрытии подложки и испарении с поверхности образующегося при окислении MoO<sub>3</sub>. Полученные рентгеновские дифрактограммы окисленных образцов приведены на рис. 7.

Таким образом, окисление покрытия происходит как при 500 °C, так и при 650 °C. Полученные результаты зависимости изменения массы от времени окисления при  $t = 500$  °C с нулевым ее значением (см. рис. 5) объясняются тем, что при данной температуре происходят как образование, так и сублимация MoO<sub>3</sub>. Причем скорости этих процессов сопоставимы. При  $t = 650$  °C наряду с формированием оксида молибдена и его интенсивным испарением (после испытания на поверхности не обнаружены следы MoO<sub>3</sub>) начинают заметно окисляться TiN и WC, содержащийся в подложке, до TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> соответственно, что обуславливает прирост массы образца. Такое поведение покрытий при нагреве на воздухе находится в соответствии с результатами высокотемпературных трибологических испытаний и появлением заметного износа образцов при  $t = 650$  °C.

## Выводы

1. Твердость наноструктурных слоистых покрытий (Ti,Al)N—Mo<sub>2</sub>N составляет 40 ГПа, что превышает твердость покрытий из TiN приблизительно в 1,5—2,0 раза, а их относительная работа пластической деформации достигает 60 %. Такое повышение твердости с сохранением высокой пластичности связано с наноструктурированием нитридной составляющей покрытия и наличием слоистой архитектуры.

2. Установлен когезионный механизм разрушения исследуемых покрытий, что говорит о хорошей адгезии к подложке и подтверждает полученные результаты об их высокой вязкости разрушения. При испытании

покрытия царапанием его разрушение происходило исключительно по механизму пластического деформирования, что свидетельствует о его высоком сопротивлении зарождению и росту трещин, а нагрузка, соответствующая локальному истиранию покрытия, составляет около 75 Н.

3. Полученные покрытия характеризуются высокими трибологическими свойствами в диапазоне температур от комнатной до 500 °C. Коэффициент трения при комнатной температуре достигает 0,35. Его снижение в зоне контакта (изнашивания рабочих поверхностей) связано с образованием MoO<sub>3</sub>, выступающего в качестве твердого смазывающего материала.

4. Снижение износостойкости и повышение коэффициента трения при увеличении температуры более 500 °C объясняется интенсификацией процессов сублимации MoO<sub>3</sub> с рабочих поверхностей и падением эффективности его работы в качестве твердой смазки.

*Исследования проведены по заданию №11.1108.2014/к на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.*

*Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».*

## Литература

1. *Ichimura H., Rodrigo A.* The correlation of scratch adhesion with composite hardness for TiN coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 126. P. 152—158.
2. *Akira Azushima, Yasuo Tanno, Hiroyuki Iwata, Kohshiro Aoki.* Coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations under dry condition // *Wear.* 2008. Vol. 265. No. 7-8. P. 1017—1022.
3. *Tanno Y., Azushima A.* Effect of counter materials on coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations // *Wear.* 2009. Vol. 266. No. 11-12. P. 1178—1184.
4. *Ramalho A., Celis J.-P.* High temperature fretting behaviour of plasma vapour deposition TiN coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 169—175.
5. *Jianxin D., Aihua L.* Dry sliding wear behavior of PVD TiN, Ti<sub>55</sub>Al<sub>45</sub>N, and Ti<sub>35</sub>Al<sub>65</sub>N coatings at temperatures up to 600 °C // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 241—249.
6. *Fateh N., Fontalvo G.A., Gassner G., Mitterer C.* Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behavior of TiN and VN coatings // *Wear.* 2007. Vol. 262. No. 9-10. P. 1152—1158.
7. *Badisch E., Fontalvo G.A., Stoiber M., Mitterer C.* Tribological behavior of PACVD TiN coatings in the temperature range up to 500 °C // *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163-164 P. 585—590.
8. *Franz R., Mitterer C.* Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 1—13.
9. *Lugscheider E., Knotek O., Bobzin K., Bärfwulf S.* Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications // *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 133-134. P. 362—368.
10. *Solak N., Ustel F., Urgan M., Aydin S., Cakir A.F.* Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174-175. P. 713—719.
11. *Gassner G., Mayrhofer P.H., Kutschej K., Mitterer C., Kathrein M.* Magnéli phase formation of PVD Mo—N and W—N coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3335—3341.
12. *Yang Q., Zhao L.R., Patnaik P.C., Zeng X.T.* Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering // *Wear.* 2006. Vol. 261. No. 2. P. 119—125.
13. *Tian B., Yue W, Fu Zh., Gu Y., Wang Ch., Liu J.* Surface properties of Mo-implanted PVD TiN coatings using MEVVA source // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 280. P. 482—488.
14. *Deng B., Tao Y., Wang Y., Liu P.* Study of the microstructure and tribological properties of Mo+C-implanted TiN coatings on cemented carbide substrates // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 597—600.
15. *Андреевский П.А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 19. No. 5. С. 50—56.
16. *Гуткин М.Ю., Овидько И.А.* Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1: Нанокристаллические материалы. СПб.: Янус, 2003.
17. *Nordin M., Larsson M., Hogmark S.* Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN // *Wear.* 1999. Vol. 232. No. 2. P. 221—225.
18. *Avila R.F., Mancosu R.D.* Comparative analysis of wear on PVD TiN and (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N coatings in machining process // *Wear.* 2013. Vol. 302. No. 1-2. P. 1192—1200.
19. *Zhou Y., Asaki R., Soe W-H., Yamamoto R., Chen R., Iwabuchi A.* Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers // *Wear.* 1999. Vol. 236. No. 1-2. P. 159—164.
20. *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007.
21. ISO/FDIS14577-1:2002. Металлические материалы — инструментальное индентирование для определения твердости и механических свойств.
22. ГОСТ 6130-71. Металлы. Методы определения жаростойкости. М.: Изд-во стандартов, 1971.
23. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior // *Wear.* 2000. Vol. 246. No. 1-2. P. 1—11.
24. *Tsui T.Y., Pharr G.M., Oliver W.C., Bhatia C.S., White R.L., Anders S., Anders A., Brown I.G.* Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 383. P. 447—452.
25. *Anikin V.N., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Sobolev N.A., Tsareva S.G., Kratokhvil R.V., Frolov A.E.* Ion-plasma Ti—Al—N coatings on a cutting hard-alloy tool operating under conditions of constant and alternating-sign loads // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 4. P. 424—431.
26. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984.
27. *Sanjines R., Wiemer C., Almeida J., Levy F.* Valence band photoemission study of the Ti—Mo—N system // *Thin Solid Films.* 1996. Vol. 290-291. P. 334—338.

## References

1. *Ichimura H., Rodrigo A.* The correlation of scratch adhesion with composite hardness for TiN coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 126. P. 152—158.
2. *Akira Azushima, Yasuo Tanno, Hiroyuki Iwata, Kohshiro Aoki.* Coefficients of friction of TiN coatings with pre-

- ferred grain orientations under dry condition. *Wear*. 2008. Vol. 265. No. 7-8. P. 1017—1022.
3. *Tanno Y., Azushima A.* Effect of counter materials on coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations. *Wear*. 2009. Vol. 266. No. 11-12. P. 1178—1184.
  4. *Ramalho A., Celis J.-P.* High temperature fretting behaviour of plasma vapour deposition TiN coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 169—175.
  5. *Jianxin D., Aihua L.* Dry sliding wear behavior of PVD TiN, Ti<sub>55</sub>Al<sub>45</sub>N, and Ti<sub>35</sub>Al<sub>65</sub>N coatings at temperatures up to 600 °C. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 241—249.
  6. *Fateh N., Fontalvo G.A., Gassner G., Mitterer C.* Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behavior of TiN and VN coatings. *Wear*. 2007. Vol. 262. No. 9-10. P. 1152—1158.
  7. *Badisch E., Fontalvo G.A., Stoiber M., Mitterer C.* Tribological behavior of PACVD TiN coatings in the temperature range up to 500 °C. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163—164. P. 585—590.
  8. *Franz R., Mitterer C.* Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 1—13.
  9. *Lugscheider E., Knotek O., Bobzin K., Bärwulf S.* Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 133-134. P. 362—368.
  10. *Solak N., Ustel F., Urgen M., Aydin S., Cakir A.F.* Oxidation behavior of molybdenum nitride coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174-175. P. 713—719.
  11. *Gassner G., Mayrhofer P.H., Kutschej K., Mitterer C., Kathrein M.* Magnéli phase formation of PVD Mo—N and W—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3335—3341.
  12. *Yang Q., Zhao L.R., Patnaik P.C., Zeng X.T.* Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron. *Wear*. 2006. Vol. 261. No. 2. P. 119—125.
  13. *Tian B., Yue W, Fu Zh., Gu Y., Wang Ch., Liu J.* Surface properties of Mo-implanted PVD TiN coatings using MEVVA source. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 280. P. 482—488.
  14. *Deng B., Tao Y., Wang Y., Liu P.* Study of the microstructure and tribological properties of Mo+C-implanted TiN coatings on cemented carbide substrates. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 597—600.
  15. *Andrievskii R.A.* Nanomaterialy: kontsepsiya i sovremennye problem [Nanomaterials: concept and contemporary issues]. *Ros. khim. zhurnal.* 2002. Vol. 19. No. 5. P. 50—56.
  16. *Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A.* Fizicheskaya mekhanika deformiruemykh nanostruktur. T. 1. Nanokristallicheskie materialy [Physical mechanics of deformed nanostructures. Vol. 1. Nanocrystalline materials ]. SPb.: Yanus, 2003.
  17. *Nordin M., Larsson M., Hogmark S.* Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. *Wear*. 1999. Vol. 232. No. 2. P. 221—225.
  18. *Avila R.F., Mancosu R.D.* Comparative analysis of wear on PVD TiN and (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N coatings in machining process. *Wear*. 2013. Vol. 302. No. 1-2. P. 1192—1200.
  19. *Zhou Y., Asaki R., Soe W-H., Yamamoto R., Chen R., Iwabuchi A.* Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. *Wear*. 1999. Vol. 236. No. 1-2. P. 159—164.
  20. *Golovin Yu.I.* Vvedenie v nanotekhniku [Introduction to nanotechnology]. Moscow: Mashinostroenie, 2007.
  21. ISO/FDIS14577-1:2002 Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.
  22. GOST 6130-71. Metally. Metody opredeleniya zharostoikosti [Metals. Heat resistance determination methods]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1971.
  23. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior. *Wear*. 2000. Vol. 246. No. 1-2. P. 1—11.
  24. *Tsui T.Y., Pharr G.M., Oliver W.C., Bhatia C.S., White R.L., Anders S., Anders A., Brown I.G.* Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 383. P. 447—452.
  25. *Anikin V.N., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Sobolev N.A., Tsareva S.G., Kratochkvil R.V., Frolov A.E.* Ion-plasma Ti—Al—N coatings on a cutting hard-alloy tool operating under conditions of constant and alternating-sign loads. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009 Vol. 50. No. 4. P. 424—431.
  26. *Nefedov V.I.* Rentgenoelektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedinenii [X-Rays spectroscopy of chemical compounds]. Moscow: Khimiya, 1984.
  27. *Sanjines R., Wiemer C., Almeida J., Levy F.* Valence band photoemission study of the Ti—Mo—N system. *Thin Solid Films.* 1996. Vol. 290-291. P. 334—338.

## О ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ Cu–Pb ПУТЕМ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

© 2016 г. **О.А. Чикова, Г.В. Сакун, В.С. Цепелев**

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

*Статья поступила в редакцию 22.12.14 г., доработана и подписана в печать 08.05.16 г.*

Исследована микроструктура сплавов Cu–Pb, содержащих 7, 32, 50, 55 и 73 ат.% Pb, предварительно перегретых в жидком состоянии до температуры 1300 °С и закристаллизованных со скоростью охлаждения 10 °С/с. Показано, что перегрев расплава приводит к полному или частичному подавлению расслоения металла и формированию более однородной его структуры, что косвенно свидетельствует об изменении структурного состояния металлической жидкости. Обосновано применение гомогенизирующей термической обработки расплавов Cu–Pb путем перегрева до определенной для каждого состава температуры как способа получения массивных слитков с однородной структурой. Показано, что сплав Cu–50 ат.% Pb, характеризующийся наибольшим значением энтропии смешения, является наиболее перспективной композицией для получения массивных слитков способом гомогенизирующей термической обработки расплава. Наименьшая разность значений микротвердости фаз на основе меди и свинца для сплава Cu–50 ат.% Pb определяет способность материала выдерживать механические нагрузки без остаточного формоизменения и разрушения, а также устойчивость к различным видам изнашивания.

**Ключевые слова:** сплавы Cu–Pb, микроструктура, микротвердость, расплав, расслоение, монотектика, термическая обработка расплава.

**Чикова О.А.** – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).  
E-mail: chik63@mail.ru.

**Сакун Г.В.** – канд. физ.-мат. наук, доцент той же кафедры. E-mail: sagal-66@inbox.ru.

**Цепелев В.С.** – докт. техн. наук, директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей  
Института материаловедения и металлургии УрФУ. E-mail: v.s.tsepelev@ustu.ru.

**Для цитирования:** Чикова О.А., Сакун Г.В., Цепелев В.С. О получении сплавов Cu–Pb путем гомогенизации жидкого металла // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 76–82. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-76-82.

*Chikova O.A., Sakun G.V., Tsepelev V.S.*

### On production of Cu–Pb alloys by liquid metal homogenization

The study covers the microstructure of Cu–Pb alloys containing 7, 32, 50, 55 and 73 at.% Pb preliminary superheated in their liquid state to 1300 °C and crystallized at a cooling rate of 10 °C/sec. It was demonstrated that melt overheating resulted in complete or partial suppression of metal separation and formation of its more uniform structure that serve as an indirect evidence of changes in the structural state of metallic liquid. The application of homogenizing heat treatment of Cu–Pb melts by superheating to a temperature specific for each compound as a method to obtain massive ingots with a homogeneous structure was justified. It was demonstrated that Cu–50 at.% Pb alloy characterized by the highest value of mixing entropy is the most promising composition for massive ingot production by homogenizing heat treatment of a melt. The minimum micro-hardness difference of phases based on copper and lead for Cu–50 at.% Pb alloy determined material ability to withstand mechanical loads without residual deformation and failure, as well as its resistance to various types of wear.

**Keywords:** Cu–Pb alloys, microstructure, micro-hardness, melt, separation, monotectic, melt heat treatment.

**Chikova O.A.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of physics, Ural Federal University named after the first Russian President Boris Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: chik63@mail.ru.

**Sakun G.V.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of physics, UrFU. E-mail: sagal-66@inbox.ru.

**Tsepelev V.S.** – Dr. Sci. (Tech.), Director of Research center of the Institute of physics of metal liquids, UrFU.  
E-mail: v.s.tsepelev@ustu.ru.

**Citation:** Chikova O.A., Sakun G.V., Tsepelev V.S. O poluchenii splavov Cu–Pb putem gomogenizatsii zhidkogo metalla. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 76–82. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-76-82.

## Введение

Сплавы Cu–Pb известны как перспективный антифрикционный материал [1–3]. Относительная простота их получения в наиболее практиче-

ски важном интервале концентраций объясняется особенностями диаграммы состояния этой системы: невысокой критической температурой рассло-

ения  $t_{кр} = 1000$  °С (температура монотектического превращения  $t_M = 955$  °С) и значительным содержанием свинца в сплаве монотектического состава — 15,5 ат. %[4]. Основной проблемой при производстве отливок из таких сплавов является получение однородной по сечению структуры с высокой дисперсностью выделений. Расплавы Cu—Pb, нагретые выше температуры несмешиваемости, расслаиваются до кристаллизации на две жидкости, которые в поле силы тяжести разделяются по плотностям. В результате образуется неоднородный слиток, нижняя часть которого обогащена свинцом. Подавить расслоение можно, используя кристаллизацию жидкого металла с повышенной скоростью охлаждения ( $v_{охл} = 103 \div 106$  °С/с) либо перегревая расплав на 200—400 °С выше «купола» макрорасслоения [5—8].

По нашему мнению, гомогенизирующая термическая обработка расплава путем его перегрева до определенной для каждого состава температуры  $t_{гом}$  — наиболее перспективный способ получения сплава Cu—Pb с однородной структурой [7—9]. Он позволяет изготавливать массивные слитки в условиях естественной гравитации даже при сравнительно невысоких скоростях охлаждения. Идея предложенного метода основана на предположении о том, что за пределами области несмешиваемости в металлической жидкости в течение длительного времени могут существовать мелкодисперсные капли коллоидного масштаба, обогащенные одним из компонентов. Для их разрушения нужны перегревы над куполом расслоения до определенной для каждого состава температуры  $t_{гом}$  или иные энергетические воздействия на расплав. После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла.

Ранее [7, 8] было экспериментально установлено, что разрушение микрогетерогенной структуры расплавов монотектических систем Al—In и Al—Pb при последующих охлаждении и кристаллизации приводит к полному или частичному подавлению расслоения и формированию однородной микроstructures с высокой дисперсностью выделений.

В данной работе изучена микроструктура сплавов Cu—Pb, предварительно перегретых в жидком состоянии до температуры 1300 °С и закристаллизованных со скоростью охлаждения 10 °С/с. Для исследования были выбраны сплавы указанной системы с концентрациями свинца 7, 32, 50, 55 и

73 ат.%, так как составы Cu—7%Pb и Cu—73%Pb находятся за пределами купола макрорасслоения, а остальные — внутри него, причем справа и слева от эквипотенциального состава [4]. Медные сплавы, содержащие 32, 50 и 55 ат.% Pb, в жидком состоянии расслаиваются на две жидкости, которые в поле силы тяжести разделяются по плотностям.

Как показало ранее проведенное вискозиметрическое исследование, для расплавов Cu—Pb [10]  $t_{гом} < 1300$  °С (рис. 1). В данной работе проверяли гипотезу о том, что максимальная энтропия смешения компонентов сплава, характерная для эквипотенциального состава, способствует формированию более однородной макроstructures слитка.

Ранее в работе [1] уже изучалось влияние перегрева до 1000—1400 °С расплава Cu—Pb монотектического состава на микроstructure слитка. Скорости охлаждения металла не превышала 10 °С/с. Было экспериментально показано, что при увеличении температуры нагрева расплава перед кристаллизацией включения свинца несколько измельчаются и однородность их распределения также возрастает, однако нерегулярность в форме и размерах этих включений сохраняется. Повышенные скорости охлаждения до 150 °С/с с закалкой от 1100 °С позволило получить эффект полного подавления ликвации и сильного диспергирования включений фазы на основе свинца для сплавов, содержащих 15,5—65,0 ат.% Pb. Микрорентгено-

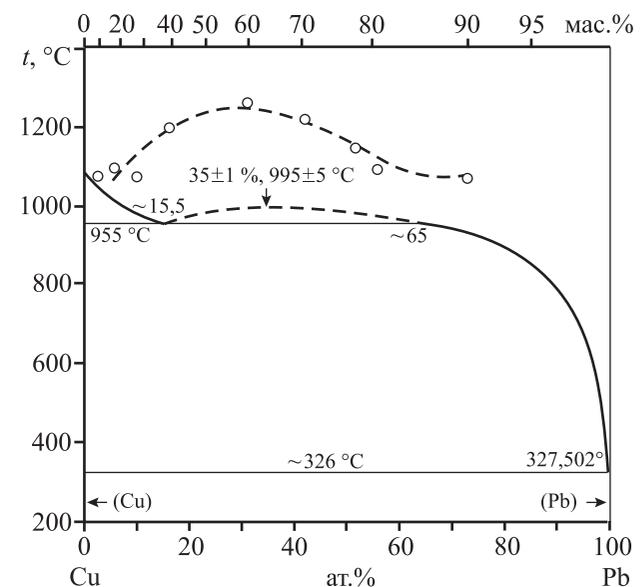


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов Cu—Pb [4]

○ — купол распада микрогетерогенности, построенный авторами настоящей работы по результатам измерения вязкости расплава (данные [10])

спектральный анализ выявил аномальное пере-  
сыщение твердых растворов: на основе меди свин-  
цом — в 30 раз, а на основе свинца медью — в 15 раз.  
Оказалось, что у закаленного образца микротвер-  
дость в среднем выше в 1,5 раза, а плотность ниже  
на 7–10 % [1].

В отличие от [1] в настоящей работе изучается  
влияние на степень однородности слитка элемен-  
тного состава сплава и перегрева расплава выше  
определенной для каждого состава температуры.  
Скорость охлаждения металла в том и другом слу-  
чаях была одинакова — примерно 10 °С/с. Кроме  
того, предложен механизм, поясняющий форми-  
рование более однородной структуры в сплавах  
системы Cu—Pb после воздействия перегрева.

Идея основана на предположении о том, что за  
пределами области несмешиваемости в жидких  
металлических сплавах с эвтектическим и моно-  
тектическим типами диаграммы состояния су-  
ществуют мелкодисперсные капли коллоидного  
масштаба, обогащенные одним из компонентов.  
Для их разрушения нужен перегрев над куполом  
расслоения до определенной для каждого состава  
температуры ( $t_{\text{ГОМ}}$ ), которая определяется по ре-  
зультатам исследования температурных зависи-  
мостей какого-либо структурно-чувствительного  
свойства расплава, например вязкости (см. рис. 1).  
После такого перегрева расплав необратимо пере-  
ходит в состояние истинного раствора, что суще-  
ственно изменяет условия его кристаллизации [8,  
9]. В работе [1] научно обоснованного определения  
температуры перегрева расплава Cu—Pb монотек-  
тического состава не проводилось.

## Материалы и методика эксперимента

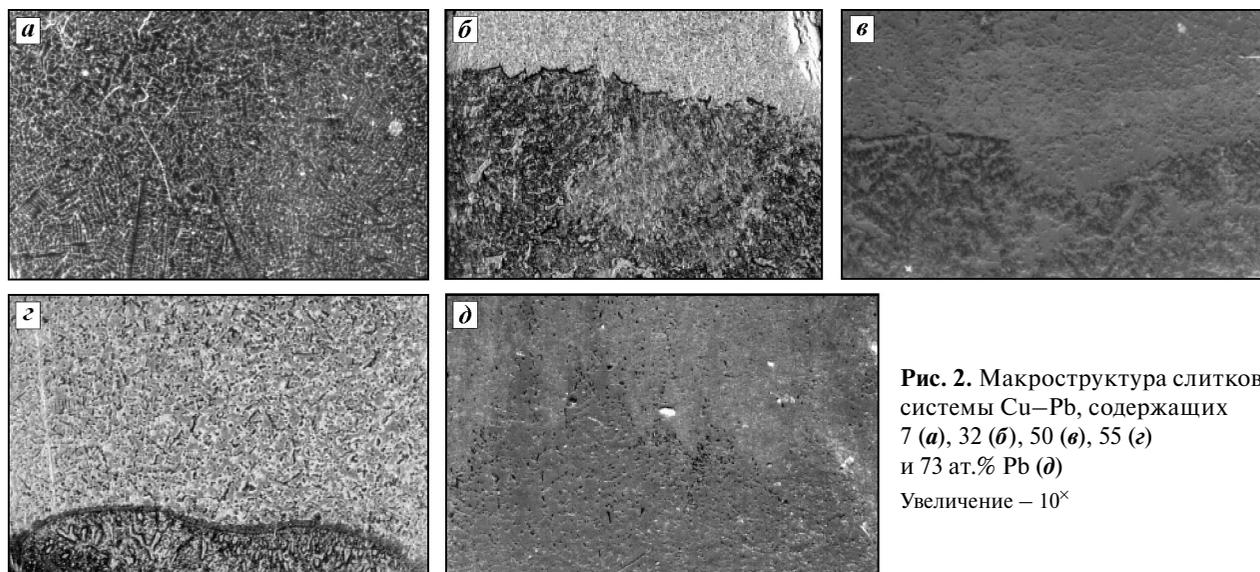
Объектами исследования были сплавы Cu—Pb  
с содержанием свинца 7, 32, 50, 55 и 73 ат.%, полу-  
ченные в лабораторных условиях методом литья.  
Металл в печи сопротивления в атмосфере вы-  
сокочистого гелия нагревался до 1300 °С и кри-  
сталлизовался со скоростью 10 °С/с. Шихтовыми  
материалами служили медь марки М00к и свинец  
квалификации ХЧ.

Структура литых образцов изучена традицион-  
ными методами качественной и количественной  
металлографии с помощью оптических микроско-  
пов МБС-9 и Neophot-32.

Микротвердость ( $H_{\mu}$ , МПа) фазовых состав-  
ляющих слитка измерялась с помощью прибора  
ПТМ-3 (ГОСТ 9450-76) при нагрузке 20 гс (1 гс =  
= 9,80665·10<sup>-3</sup> Н).

## Результаты исследований и их обсуждение

Результаты металлографического анализа спла-  
вов Cu—Pb, предварительно перегретых в жидком  
состоянии до 1300 °С, представлены на рис. 2 и 3.  
Купол распада микрогетерогенности для распла-  
вов Cu—Pb лежит ниже 1300 °С (см. рис. 1), таким  
образом, исследованы слитки, полученные кри-  
сталлизацией гомогенного расплава [8]. После их  
нагрева до 1300 °С >  $t_{\text{ГОМ}}$  зафиксировано переох-  
лаждение жидкого металла  $\Delta t = 50\text{--}140$  °С, что так-  
же подтверждает нашу гипотезу о гомогенизации  
металлической жидкости.



**Рис. 2.** Макроструктура слитков  
системы Cu—Pb, содержащих  
7 (а), 32 (б), 50 (в), 55 (г)  
и 73 ат.% Pb (д)  
Увеличение — 10<sup>х</sup>

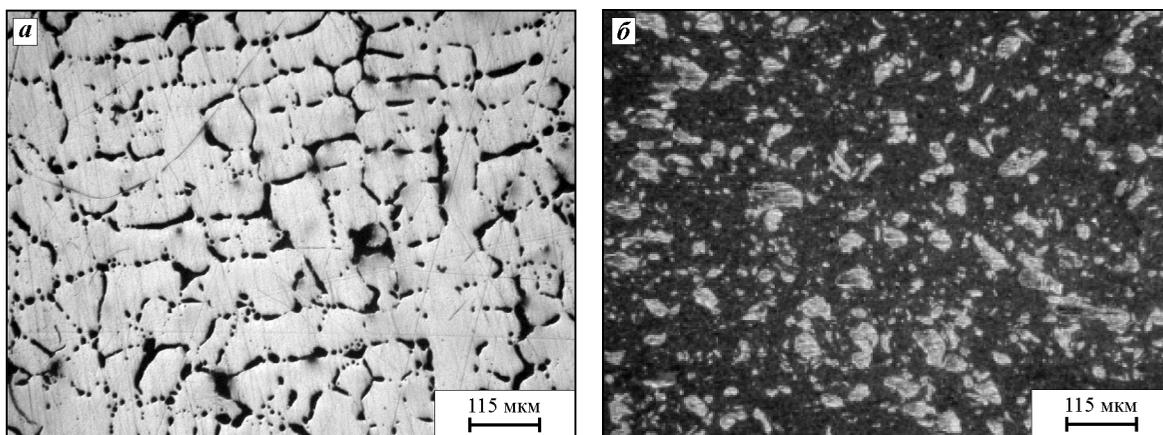


Рис. 3. Микроструктура слитков Cu–7ат.%Pb (а) и Cu–73ат.%Pb (б) без расслоения

Из данных рис. 2 и 3 следует, что нагрев расплавов, содержащих 7 и 73 ат.% Pb, до  $t > t_{\text{ГОМ}}$  при последующем охлаждении и кристаллизации со скоростью порядка  $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$  приводит к формированию полностью однородных по сечению макро- и микроструктур слитка. Для сплавов с 35, 50 и 55 ат.% Pb наблюдается расслоение металла на две зоны: нижняя часть обогащена свинцом, верхняя — медью. Включения фазы на основе меди имеют размер  $\sim 30 \text{ мкм}$  и равномерно распределены по сечению в нижней части слитка, а включения на основе свинца, находящиеся в верхней его части, также равномерно распределены по сечению, но имеют больший разброс по размерам.

Отметим, что для сплава эквимолярного состава нет четкой границы между верхней и нижней частями слитка (рис. 4). Сплав Cu–50ат.%Pb характеризуется наибольшей среди изученных в данной работе энтропией смешения компонентов.

Энтропию смешения расплава оценивали как энтропию образования идеального раствора:

$$S_{\text{ид}} = -(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)k,$$

где  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента,  $k$  — постоянная Больцмана.

Отсюда следует, что наибольшей энтропией смешения для данного числа элементов обладают сплавы эквимолярного состава. В отношении многокомпонентных композиций эквимолярных составов известна концепция высокоэнтропийных сплавов [11–13], согласно которой высокая энтропия смешения способствует образованию твердых растворов в процессе кристаллизации и препятствует образованию интерметаллических соединений. Поэтому высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью, термической ста-

бильностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии.

Закономерности формирования структуры в сплавах Cu–Pb изучены относительно подробно [1–3]:

- в домотектических сплавах кристаллизация начинается с выделения первичных кристаллов меди, которые в силу разности плотностей по отношению к расплаву, обогащенному свинцом, всплывают;

- в замонотектических сплавах внутри купола расслоения наблюдается разделение расплава на две жидкие фазы. Причем фаза, содержащая больше меди, всплывает и по мере снижения температуры приобретает монотектический состав.

Закалка Cu–Pb-сплавов даже со скоростями порядка  $106 \text{ }^\circ\text{C/s}$  не исключает появления грубых включений свинца, что обусловлено неоднородностью расплава перед закалкой, его гетерогенностью. Согласно [8] неоднородность микроструктуры, заложенная в твердом сплаве, наследуется расплавом и может сохраняться вплоть до относительно высоких температур ( $t_{\text{ГОМ}}$ ).

Результаты измерения микротвердости фазовых составляющих сплавов Cu–Pb представлены в таблице. В сплаве эквимолярного состава зафиксированы наименьшие ее значения для фазы на основе меди.

Разность значений  $H_{\mu}$  для фаз на основе меди и свинца определяет способность материала выдерживать механические нагрузки без остаточного формоизменения и разрушения: чем она меньше, тем более прочен материал. Наименьшая ее величина обнаружена для сплава Cu–50ат.%Pb, полученного путем перегрева расплава выше  $t_{\text{ГОМ}}$ , что позволяет предсказать для него повышенный

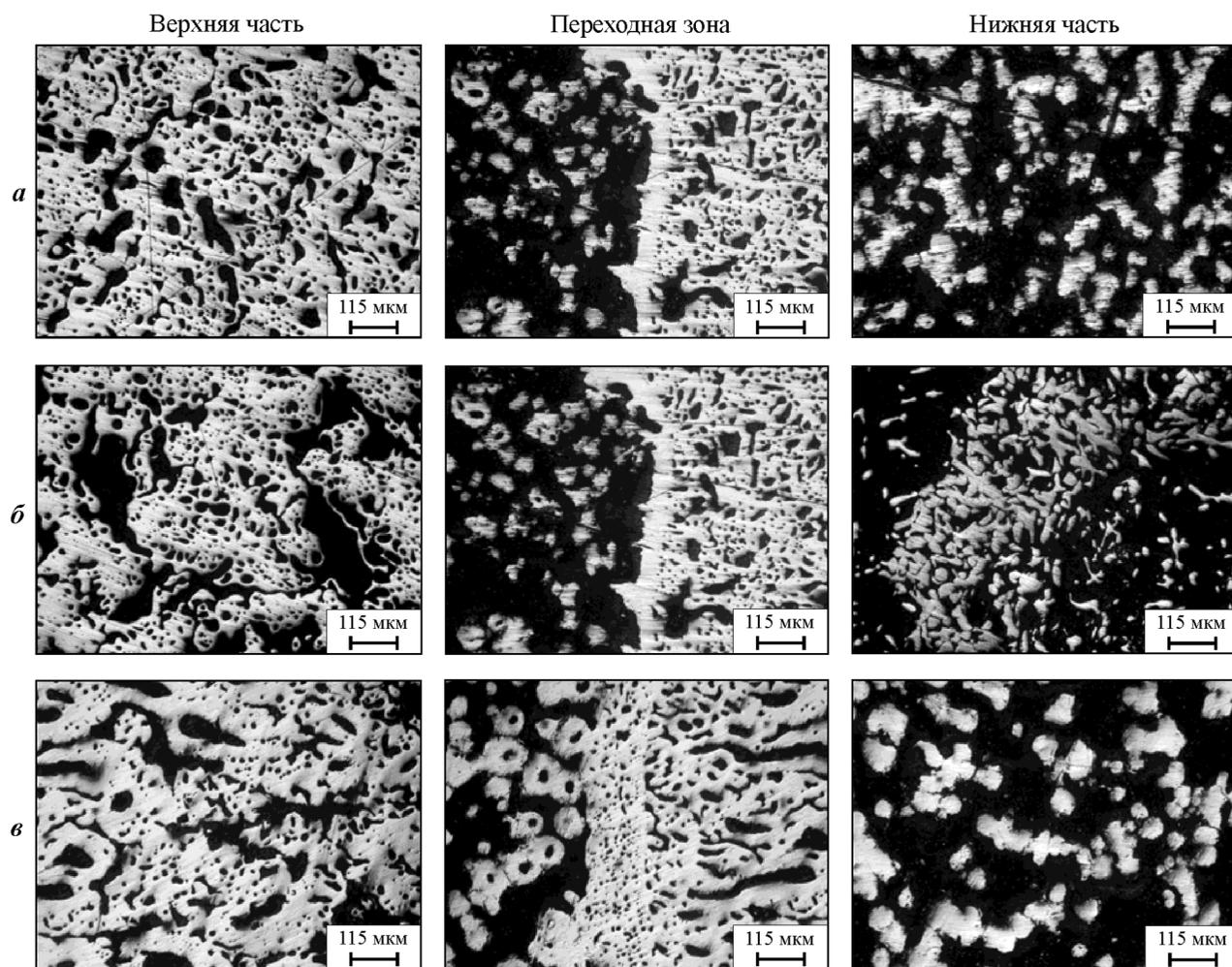


Рис. 4. Микроструктура слитков Cu–Pb, содержащих 32 (а), 50 (б) и 55 ат.% Pb (в), с частичным расслоением

**Микротвердость ( $H_{\mu}$ , МПа) фазовых составляющих сплавов Cu–Pb**

Содержание Pb, ат.%	Фаза на основе Cu		Фаза на основе Pb		Разность значений $H_{\mu}$	
	Верхняя часть	Нижняя часть	Верхняя часть	Нижняя часть	Верхняя часть	Нижняя часть
7	956		162		794	
32	725	645	146	131	579	514
50	693	503	149	148	544	355
55	801	732	141	142	660	590
73	712		137		575	

уровень механических характеристик. На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что этот сплав будет более устойчив к различным видам изнашивания, что, безусловно, важно для практического применения данного конструкционного материала. В соответствии с концепцией высокоэнтропийных сплавов [11–13] именно он обладает наибольшим значением энтропии смешения и является наи-

более перспективной композицией для практики производства.

В качестве конкретной технологической рекомендации для производства сплавов Cu–Pb относительно их элементного состава и температуры нагрева расплава перед литьем и кристаллизацией необходимо указать, что наиболее перспективен сплав эквиатомного состава, перегретый перед кристаллизацией до  $t > t_{\text{ГОМ}} = 1200$  °С. При этом

скорость охлаждения металла может оставаться на уровне  $\sim 10$  °C/с.

Таким образом, результаты данного исследования позволяют предложить научно обоснованный способ получения массивных литых изделий из сплавов Cu—Pb при медленных скоростях охлаждения ( $\sim 10$  °C/с) в условиях естественной гравитации, основанный на представлениях о метастабильной микрогетерогенности расплавов с эвтектическим и монотектическим типами диаграммы состояния [8]. Необходимо отметить уникально высокий уровень механических характеристик полученного указанным способом высокоэнтروпийного сплава Cu—50ат.%Pb.

## Выводы

1. Изучен перспективный способ получения отливок из сплавов Cu—Pb с однородной структурой — гомогенизирующая термическая обработка расплава, приводящая к необратимому разрушению микронеоднородностей наследственного характера и образованию однородного на атомном уровне жидкого металла. Гомогенизирующая термическая обработка расплавов Cu—Pb проводилась путем их перегрева до 1300 °C. Предложенная технология предполагает охлаждение металла с невысокими скоростями — порядка 10 °C/с, что позволяет получать массивные образцы в условиях естественной гравитации.

2. Традиционными методами качественной и количественной металлографии изучена структура литых образцов Cu—Pb, полученных путем кристаллизации предварительно гомогенизированной расплава со скоростью  $\sim 10$  °C/с. Гомогенизация расплава привела к формированию полностью однородной по сечению структуры слитка только для образцов, составы которых лежат за пределами купола макрорасслоения, т.е. сплавов Cu—7ат.%Pb и Cu—73ат.%Pb.

3. Обнаружено, что для предварительно гомогенизированного в жидком состоянии сплава Cu—50ат.%Pb отсутствует четкая граница между верхней и нижней частями слитка, а также зафиксированы наименьшие значения микротвердости для фазы на основе меди. Этот материал, характеризующийся наибольшим значением энтропии смешения, является наиболее перспективной композицией для получения массивных слитков способом гомогенизирующей термической обработки расплава.

## Литература

1. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: Получение, структура, свойства. М.: МГИУ, 1999.
2. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. М.: Интерконтактнаука, 2002.
3. Троицкий О.А., Баранов Ю.В., Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Физические свойства и технологии обработки современных материалов (теория, технология, структура и свойства). Т. 2. Москва—Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2004.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
5. Иванов И.И., Земсков В.С., Кубасов В.К., Пименов В.И., Белокурова И.Н., Гуров К.П., Демина Е.В., Титков А.Н., Шульпина И.Л. Плавление, кристаллизация и формообразование в невесомости. М.: Наука, 1979.
6. Добаткин В.И., Елагин В.И. Структура сплавов монотектических систем при быстром охлаждении // Металлы. 1979. No.1. С. 105—111.
7. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В. Особенности структурообразования при кристаллизации сплавов Al—In // ФММ. 1992. No. 9. С. 111—115.
8. Суханова Т.Д., Чикова О.А., Попель П.С., Бродова И.Г. Взаимосвязь структурного состояния жидких и твердых сплавов Al—Pb // Расплавы. 2000. No. 6. С. 11—15.
9. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid metal processing: Application to aluminium alloy production. L.—N.Y.: Taylor & Francis, 2002.
10. Вьюхин В.В., Соколов А.М., Цепелев В.С., Чикова О.А. Вязкость и расслоение расплавов Cu—Pb // Металлы. 2015. No. 4. С. 19—22.
11. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноструктуры. 2011. No. 2. С. 5—20.
12. Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-Tsung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 1—5.
13. Fichter R.E. High-entropy multielemental alloys: Pat. 0159914 A1 (USA). 2002.

## References

1. Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D. Novie kompozitsionnie materialy na osnove nesmeshivayuschihskomponenten-

- тов: Poluchenie, struktura, svoystva [New composite materials based on immiscible components: Acquisition, structure, properties]. Moscow: MGIU, 1999.
2. *Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D.* Splavy na osnove system s ogranichennoy rastvorimosti v zidkom sostoyani [Alloys based systems with unlimited solubility in the liquid state]. Moscow: Interkontaktnauka, 2002.
  3. *Troitskiy O.A., Baranov Yu.V., Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D.* Fizicheskiye svoystva i tekhnologyy obrabotki sovremennykh materialov (teoriya, tekhnologiya, struktura i svoystva) [Physical properties and processing technology of advanced materials (theory, technology, structure and properties)]. Vol. 2. Moscow—Izhevsk: Institut kompyuternykh issledovaniy, 2004.
  4. *Lyakishev N.P.* (Ed.) Dyagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem [The diagrams of binary metallic systems]. Vol. 2. Moscow: Mashinostroenie, 1996.
  5. *Ivanov I.I., Zemskov V.S., Kubasov V.K., Pimenov V.I., Belokurova I.N., Gurov K.P., Demina E.V., Titkov A.N., Shulpi-na I.L.* Plavleniye, kristallizatsiya i formoobrazovaniye v nevesomosti [Melting, crystallization and morphogenesis in weightlessness]. Moscow: Nauka, 1979.
  6. *Dobatkin V.I., Elagin V.I.* Struktura splavov monoteknicheskikh system pry bystrom ohlazdeniyi [The structure of alloys monotectic systems for rapid cooling]. *Metally*. 1979. No. 1. P.105—111.
  7. *Popel P.S., Chikova O.A., Brodova I.G., Polents I.V.* Osobennosty strukturoobrazovaniya pri kristallyzatsii splavov Al—In [Features of structure formation in the crystallization of alloys Al—In]. *Phyzyka metallov i metallovedenie*. 1992. No. 9. P. 111—115.
  8. *Suhanova T.D., Chikova O.A., Popel P.S., Brodova I.G.* Vzaimosvyaz strukturnogo sostoyaniya zydkih i tyordyh splavov Al—Pb [Correlation of the structural state of liquid and solid alloys Al—Pb]. *Raspilavy*. 2000. No. 6. P. 11—15.
  9. *Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I.* Liquid metal processing: Application to aluminium alloy production. L.—N.Y.: Taylor & Francis, 2002.
  10. *Vyuhin V.V., Sokolov A.M., Tsepelev V.S., Chikova O.A.* Vyazkost i rassloenie rasplavov Cu—Pb [ The viscosity and the stratification of the melts of Cu—Pb]. *Metally*. 2015. No. 4. C. 19—22.
  11. *Firstov S.A., Gorban V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy E.P.* Uprochneniye i mehanicheskiye svoystva lityh vysokentropiynykh splavov [Hardening and mechanical properties of cast high-entropy alloys]. *Kompozity i nanostruktury*. 2011. No. 2. P. 5—20.
  12. *Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-Tsung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen.* On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 1—5.
  13. *Fichter R.E.* High-entropy multielement alloys: Pat. 0159914 A1 (USA). 2002.