

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»
Российская академия естественных наук

**ВЕСТНИК
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

Отделение металлургии

Сборник научных трудов

Издается с 1994 г. ежегодно

Выпуск 37

Москва
Новокузнецк
2016

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)

ББК 34.3я4

В 387

В 387 Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. Вып. 37 / Редкол.: Е.В. Протопопов (главн. ред.), М.В. Темлянецв (зам. главн. ред.), Г.В. Галевский (зам. главн. ред.) [и др.]: Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2016 – 237 с., ил.

Издание сборника статей, подготовленных авторскими коллективами, возглавляемыми действительными членами и членами-корреспондентами РАЕН, других профессиональных академий, профессорами вузов России. Представлены работы по различным направлениям исследований в области металлургии черных и цветных металлов и сплавов, порошковой металлургии и композиционных материалов, физики металлов и металловедения, экономики и управления на предприятиях.

Сборник индексируется в РИНЦ, реферируется в РЖ Металлургия.

Электронная версия сборника представлена на сайте <http://www.sibsiu.ru> в разделе «Научные издания»

Ил. 65, табл. 55, библиогр. назв. 456.

Редакционная коллегия: Аренс В.Ж., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН, вице-президент РАЕН, г. Москва; Райков Ю.Н., д.т.н., д.ч. РАЕН, председатель горно-металлургической секции РАЕН, ОАО «Институт Цветметобработка», г. Москва; Протопопов Е.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (главный редактор), СибГИУ, г. Новокузнецк; Темлянецв М.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (зам. главного редактора), СибГИУ, г. Новокузнецк; Галевский Г.В., д.т.н., проф., д.ч. РАЕН (зам. главного редактора), СибГИУ, г. Новокузнецк; Буторина И.В., д.т.н., проф., СПбГПУ, г. Санкт-Петербург; Волокитин Г.Г., д.т.н., проф., д.ч. МАНЭБ, ТГАСУ, г. Томск; Медведев А.С., д.т.н., проф., д.ч. МАН ВШ, НИТУ «МИСиС», г. Москва; Максимов А.А., д.т.н., проф., АО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк; Немчинова Н.В., д.т.н., проф., НИ ИрГТУ, г. Иркутск; Руднева В.В., д.т.н., проф. (отв. секретарь), СибГИУ, г. Новокузнецк; Спиринов Н.А., д.т.н., проф., д.ч. АИН, УрФУ, г. Екатеринбург; Черепанов А.Н., д.ф.-м.н., проф., член РНК ТММ, ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск; Юрьев А.Б., д.т.н., проф., АО «Евраз – ЗСМК», г. Новокузнецк.

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)

ББК 34.3я4

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ И РУКОВОДИТЕЛЯХ АВТОРСКИХ КОЛЛЕКТИВОВ

Баранов П.П.	д-р экон. наук, проф., НГУЭиУ, г. Новосибирск
Галевский Г.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Деев В.Б.	д-р техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», г. Москва
Дорофеев В.В.	д-р техн. наук, АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк
Козырев Н.А.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Протопопов Е.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Руднева В.В.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Темлянцев М.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Школлер М.Б.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Якушевич Н.Ф.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	7
<i>М. Комрони, О.А. Полях</i>	
К вопросу переработки молибденовых руд: современное состояние и перспективы развития	8
<i>В.М. Павловец, А.В. Герасимук</i>	
Особенности движения зародыша сложной формы на тарели окомкователя в технологии производства окатышей, основанной на принудительном зародышеобразовании.....	15
<i>Н.Ф. Якушевич, А.А. Тяжина, О.А. Полях, М.В. Темлянец, И.М. Кашилев, А.В. Сидоров</i>	
Возможности повышения извлечения марганца при плавке силикомарганца	24
<i>В.А. Кечин, Е.С. Прусов</i>	
Рафинирование цинковых расплавов от примеси железа	37
<i>М.Б. Школлер, Е.В. Протопопов, С.Н. Кузнецов, М.В. Темлянец, В.П. Иванов</i>	
Разработка основ технологии адсорбционного обезвоживания и термохимического окускования конвертерных шламов	46
<i>М.В. Темлянец, А.А. Уманский, В.Я. Целлермаер</i>	
Оценка эффективности технологических решений по внедрению термоурочнения фасонных профилей в потоке сортовых прокатных станов.....	54
<i>А.А. Уманский, А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков, В.В. Дорофеев</i>	
Развитие методических основ расчета сопротивления пластической деформации вновь осваиваемых марок стали (на примере хромистой рельсовой стали).....	61
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	70
<i>К.Е. Полях, О.А. Полях</i>	
Нанокристаллические материалы: исторический экскурс, реальность и ближайшие прогнозы	71
<i>Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский</i>	
Применение карбида циркония: реальное состояние и прогнозы	76
<i>К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева</i>	
Физико-химические свойства диборида титана: анализ, актуализация, оценка практической значимости в современных условиях.....	90
<i>Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский</i>	
Технологические решения в производстве карбида циркония: анализ, оценка состояния и перспектив	102
<i>В.В. Руднева, Г.В. Галевский, О.В. Масляницына</i>	
Плазмообработка карбида кремния.....	120
<i>К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева</i>	
Исследование условий электроосаждения и физико-механических свойств композиционных покрытий никель-нанокристаллический диборид титана	129
<i>К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева</i>	
Термодинамика высокотемпературных взаимодействий при переработке титан-бор-углеродсодержащего сырья в плазменном потоке	140

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ.....	153
<i>В.Б. Деев, Р.И. Хосен, Э.Х. Ри, А.И. Куценко, С.В. Сметанюк</i>	
Железо в алюминиевых сплавах: перспективные способы нейтрализации влияния на структуру и свойства.....	154
<i>Е.С. Прусов, А.А. Панфилов, В.А. Кечин, А.В. Киреев</i>	
Формирование фазового состава алюмоматричных нанокмполитов в условиях жидкофазного реакционного синтеза.....	160
<i>Н.А. Козырев, А.А. Усольцев, Р.А. Шевченко, Р.Е. Крюков, П.Е. Шишкин</i>	
Современные способы сварки рельсов	166
<i>Р.А. Шевченко, Н.А. Козырев, П.Е. Шишкин, Р.Е. Крюков, А.А. Усольцев</i>	
Расчет оптимальных режимов электроконтактной сварки железнодорожных рельсов.....	175
<i>А.И. Гусев, Е.С. Корнев, А.В. Корнева, Н.А. Козырев, Р.Е. Крюков</i>	
Применение многофакторного анализа при оценке степени износа металла, наплавленного порошковыми проволоками системы С-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co-W.....	181
<i>И.В. Осетковский, Е.С. Корнев, А.В. Корнева, Н.А. Козырев, Р.Е. Крюков</i>	
Применение многофакторного анализа при оценке степени износа металла, наплавленного порошковыми проволоками системы С-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V с добавками кобальта и вольфрама	185
ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ.....	191
<i>Л.В. Думова, П.П. Баранов, А.А. Уманский</i>	
Анализ соответствия нефинансовых отчетов металлургических компаний России требованиям международных стандартов.....	192
<i>Н.С. Пономарев, Х.А. Коновалова, О.А. Полях</i>	
Некоторые аспекты утилизации и применения промышленных отходов коксохимического производства.....	199
<i>Н.Е. Крюков, Р.Е. Крюков, О.Е. Козырева, Н.А. Козырев, У.И. Липатова</i>	
Переработка техногенных отходов в технологиях изготовления сварочных флюсов и добавок ним.....	206
<i>Т.А. Михайличенко, М.В. Клишин</i>	
Перспективы использования топливных брикетов из отходов углеобогащения	213
<i>С.Г. Коротков, Я.Е. Сазонова</i>	
Влияние температуры вредных выбросов на формирование величины экологического риска.....	217
ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ	222
<i>М.Б. Тимошина, С.В. Масляницин, А.С. Масляницин, И.Н. Филлинберг</i>	
Пути совершенствования учебно-тренировочного процесса в вузе по элективной дисциплине «Баскетбол».....	223
<i>И.Н. Филлинберг, Т.Н. Сорокина, В.В. Зайцев, В.В. Васильева</i>	
Элективная дисциплина «Шахматы» в техническом вузе	227
ОТКЛИКИ, РЕЦЕНЗИИ И БИОГРАФИИ	232
<i>Г.Г. Волокитин</i>	
Рецензия на учебное пособие «Производство цветных металлов» (Авторы: Галевский Г.В., Руднева В.В. – М.: Наука: Флинта, 2016. – 256 с.)	233
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ.....	235

ПРЕДИСЛОВИЕ

37-й выпуск сборника научных трудов «Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии» содержит статьи российских ученых, посвященные решению различных научно-технических проблем современной металлургии и материаловедения. Теоретические и прикладные исследования выполнены авторскими коллективами сотрудников Сибирского государственного индустриального университета, Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Санкт-Петербургского горного университета, Национального исследовательского Томского политехнического университета, Новосибирского государственного университета экономики и управления, Владимирского государственного университета, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат».

В традиционных разделах сборника научных трудов представлены результаты исследований в областях повышения качества железорудного сырья, обработки сплавов, практики применения высокотемпературных материалов, перспективных технологий сварки рельсов, различных аспектов утилизации промышленных отходов.

Редакционная коллегия благодарит авторов за предоставленные материалы и приглашает принять участие в очередном 38-м выпуске сборника научных трудов.

**МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

УДК 669.7 (075)

М. Комрони, О.А. Полях

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

К ВОПРОСУ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНОВЫХ РУД: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Проанализированы свойства молибдена и области его применения. Рассмотрен процесс обогащения руд различного состава, проведена оценка основных технологий переработки молибденовых флотационных концентратов различного состава.

The properties of molybdenum and its use. The process of enrichment of ores of different composition, assess key technologies for processing molybdenum flotation concentrates of various compositions.

Введение

Основной сферой потребления молибдена является чёрная металлургия, где он используется как легирующий компонент для увеличения закаливаемости, прочности, вязкости, износостойкости и коррозионной устойчивости сталей и сплавов. Соединения молибдена широко применяются в химической промышленности – при производстве катализаторов, различных пигментов и смазочных материалов. Чистый металл используют в производстве электроосветительных ламп, электровакуумных приборов, нагревателей для высокотемпературных печей. [1-4]

Основным сырьем для производства молибдена, его сплавов и соединений служат молибденитовые концентраты, содержащие 47-50 % Мо, 28-32 % S, 1-9 % SiO₂ и примеси других элементов.

1 Основные технологии получения молибденовых концентратов

Для обогащения Мо-содержащих (молибденовых, медно-молибденовых и т.д.) руд применяют чаще всего флотацию – способ разделения минералов, основанный на различии в смачиваемости водой их поверхности и в способности удерживаться на границе раздела фаз.

Сульфидные молибденовые руды (Мо_{общ}=0,03-0,06 %) относятся к наиболее легко обогатимым. На рисунке приведена схема обогащения такой руды. Медно-молибденитовые руды перерабатывают обычно по схеме коллективной флотации с последующим разделением коллективного концентрата на медный и молибденовый, иногда получают и пиритный концентрат. При обогащении кварцево-молибдено-вольфрамитовых руд соче-

тают методы гравитации (для получения вольфрамитового концентрата) и флотации (для молибденита). При обогащении некоторых медно-молибденитовых и окисленных руд получают бедные по молибдену промпродукты, которые направляются на гидрометаллургическую переработку с целью получения «химического концентрата» [5].

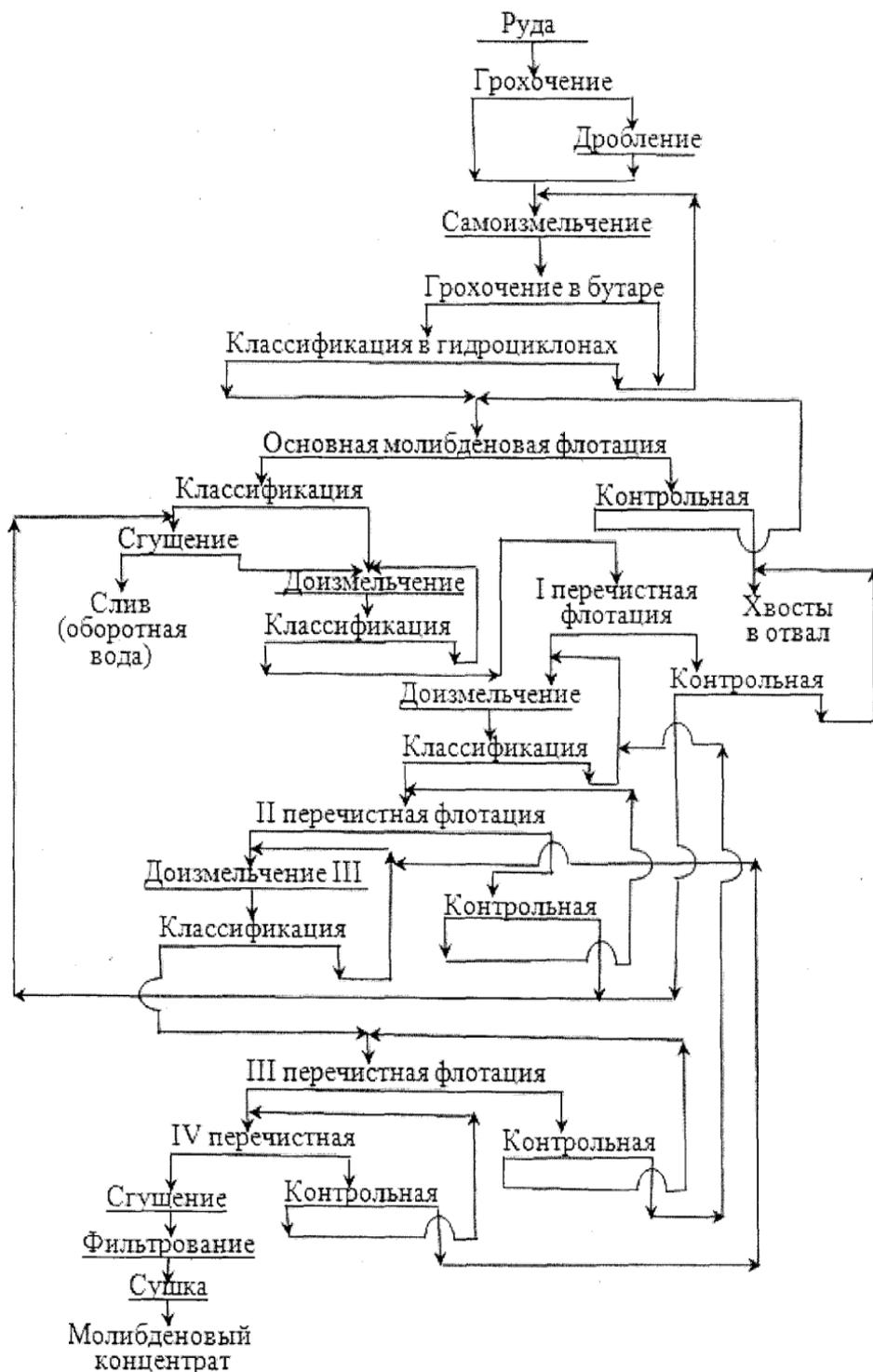


Рисунок – Схема обогащения сульфидной молибденовой руды

Первичная флотация сульфидов молибдена и меди из руд не представляет затруднений, но доводка черновых компонентов и разделение коллективных медно-молибденитовых продуктов для получения отдельных кондиционных концентратов требуют хорошего знания всех технологических приемов обработки и разделения их обогатительными, химическими и металлургическими методами.

В настоящее время в промышленной практике нашли применение следующие методы разделения коллективных медно-молибденовых концентратов:

- пропарка в среде сернистого натрия (Балхашская обогатительная фабрика);

- флотация молибденита и подавление сульфидов меди и пирита после окислительной пропарки коллективного концентрата в известковой среде в плотной пульпе (Алмалыкская обогатительная фабрика);

- флотация молибденита и подавление сульфидов меди и пирита после низкотемпературного окислительного обжига коллективного концентрата;

- подавление сульфидов меди и железа гидросульфидом натрия NaHS , сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или гидросульфидом аммония NH_4HS (Канада – фабрики «Бренда», «Гибралтар» и др.);

- флотация молибденита и подавление сульфидов меди и железа реагентом «Ноукс» (США – фабрики «Пима», «Эль-Сальвадор» и др.);

- подавление сульфидов меди и железа реагентом «Анимол Д» (Чили – фабрика «Чукикамата», Канада – фабрика «Лорнекс»);

- флотация молибденита и подавление сульфидов меди и железа феррицианидами или цианидом натрия в слабощелочной среде совместно с сульфатом цинка (США – фабрика «Моренси», Канада – фабрика «Гаспе» и др.);

- подавление сульфидов меди и железа с помощью окислителей, например, перекиси водорода (США – фабрика «Сан-Мануэль»);

- подавление молибденита органическими коллоидами (крахмал) и флотация сульфидов меди (США – фабрики «Магна», «Сильвер-Белл»).

Каждая технология имеет свои особенности, но в любой схеме для получения высококачественных молибденовых концентратов применяются перечистные операции, количество которых колеблется от 5 до 14 в зависимости от типа руды. Перечистки сочетаются с другими технологическими операциями, такими как доизмельчение, термическая обработка и т.д. [5-7].

Специалистами обогатительной фабрики ООО «Сорский ГОК» предложен гидрометаллургический метод дообогащения молибденового концентрата путем обработки концентратов слабым раствором соляной кислоты. Цель технологии – снизить содержание легкоплавких соединений (Na_2O , K_2O и т.д.) в концентратах, поступающих на окислительный обжиг.

Это позволит получить в дальнейшем огарки с содержанием серы менее 0,1 %. Этот показатель важен для производства ферромолибдена, который в настоящее время востребован на рынке черных металлов [9].

Высококачественный концентрат – это гарантия возможности использования современных технологий, позволяющих максимально извлечь ценный компонент в готовую продукцию (металлический молибден, сплавы на его основе).

2 Извлечение молибдена из концентратов и промпродуктов

В ассортимент товаров мирового рынка молибдена входят молибденовые концентраты, ферромолибден, оксиды молибдена, металлический молибден и изделия из него. Практически во всех производствах исходным сырьем служат молибденовые концентраты (Mo=48-56 %), в которых молибден находится в виде сульфида MoS_2 .

Молибденит можно разложить, применяя гидрометаллургические методы окисления. К ним относятся окисление азотной кислотой, автоклавное окисление кислородом в щелочных и кислых растворах, окисление растворами гипохлорита натрия. Эти способы можно использовать для любых концентратов. Растворы, полученные в результате окисления, отправляют на получение молибдена и рения.

Важнейшей операцией различных технологических схем переработки молибденитовых концентратов является окислительный обжиг, цель которого перевести максимально возможно MoS_2 в триоксид по реакции:



За счет протекания ряда побочных реакций (вторичное взаимодействие между MoO_3 и MoS_2 ; взаимодействие между MoO_3 и оксидами, карбонатами, сульфатами элементов – примесей с образованием молибдатов) снижается извлечение молибдена в триоксид. На эффективность процесса окисления большое влияние оказывают условия обжига: температура, продолжительность, а также принцип работы и конструкция печи.

На предприятиях обжиг молибденитовых концентратов проводят в многоподовых печах с механическим перегребанием и в печах кипящего слоя.

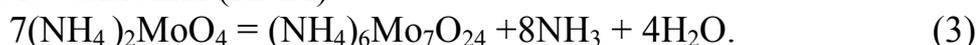
Относительно низкая температура кипения MoO_3 (1155 °С) послужила основой для разработки промышленной технологии его получения из молибденовых огарков методом возгонки (заводы США, Австрии). Если используется высокосортный молибденитовый концентрат (56 % Mo), то возогнанный триоксид имеет высокую степень чистоты (99,975 % MoO_3). Он дисперсен (насыпная масса $\approx 0,24$ г/см³). Столь легкие, объемистые порошки неудобны для транспортировки и использования. С целью получения более «тяжелого» MoO_3 , а также дополнительной очистки возогнанный триоксид растворяют в аммиачной воде (8-10 % раствор):



Помимо высокого извлечения молибдена в раствор и достаточно полного отделения примесей преимуществами аммиачного способа являются простота дальнейшей очистки аммиачного раствора, легкость выделения молибдена из растворов в виде чистого парамолибдата аммония и легкость подбора материала для аппаратуры.

В зависимости от состава огарков извлечение молибдена в раствор составляет 80-95 %, выход хвостов колеблется от 10 до 25 %. Хвосты выщелачивания содержат 5-25 % молибдена в форме молибдатов кальция и железа, диоксида молибдена, неокислившегося молибденита и т.д. Для извлечения молибдена из хвостов применяют щелочные способы (спекание с содой, выщелачивание растворами соды в автоклавах) или разложение соляной кислотой.

Аммиачные растворы (120-140 г/л MoO_3) после отделения примесей (Cu, Zn, Fe и ряд других) отправляют на выпарку и кристаллизацию чистого парамолибдата аммония (ПМА):



В производственной практике триоксид молибдена получают термическим разложением ПМА при 450-500 °С в барабанных печах непрерывного действия. Разложение протекает по схеме:



В результате термического разложения получают порошок триоксида молибдена бледно-зеленого цвета.

Общее извлечение молибдена из концентрата в готовый продукт при переработке огарка по гидрометаллургической схеме составляет ≈ 95 %.

На ряде производств вместо окислительного обжига применяют окисление молибденита 30-35 %-ной азотной кислотой при нагревании. Взаимодействие протекает по следующей реакции:



Примерно 80-85 % молибдена находится в осадках в составе молибденовой кислоты. Отфильтрованные осадки выщелачивают аммиачной водой. Растворы перерабатывают по обычной схеме.

Молибден и рений извлекают из маточных растворов, используя различные варианты экстракции или ионного обмена [1].

Для производства металлического молибдена предлагается применять следующие способы:

- восстановление MoO_3 водородом или углеродом;
- восстановление галогенидов молибдена водородом;
- металлотермическое восстановление оксида молибдена;
- термическая диссоциация некоторых соединений молибдена;
- электролиз.

Наибольшее распространение получил метод восстановления MoO_3 водородом. Полученные этим способом порошки могут быть ис-

пользованы для производства компактного металла. С целью получения компактного молибдена применяют ряд технологий [1, 7]:

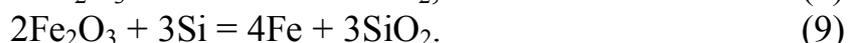
- порошковая металлургия;
- электродуговая плавка;
- электроннолучевая плавка (содержание примесей не превышает 10^4 %).

Металлотермическое восстановление оксида молибдена получило распространение в производстве молибденовых покрытий и ферросплавов (содержание молибдена не менее 50 %).

Металлические ферросплавы можно получать и электролизом. Такой продукт переплавляют в слитки.

Основной сферой потребления молибдена в виде ферросплава является черная металлургия, где он используется как легирующий компонент для увеличения закаливаемости, прочности, износостойкости и коррозионной устойчивости сталей.

Выплавка ферромolibдена осуществляется внепечным металлотермическим методом без подвода тепла. Расплавление и нагрев жидкого расплава до требуемой температуры происходит за счет тепла экзотермических реакций восстановления молибдена и железа из их оксидов кремнием:



В состав шихты для производства ферромolibдена входят следующие материалы: обожженный молибденовый концентрат, ферросилиций или ферросиликоалюминий, железная руда, стальная стружка, алюминиевая крупка (корректируется термичность шихты), известь, плавиковый шпат (корректируется состав шлака).

Извлечение молибдена из флотационных концентратов в ферромolibден составляет 92-94 % [4].

Выводы

В результате анализа литературных источников установлено, что для обогащения Мо-содержащих руд чаще всего применяют флотацию с получением молибденитовых концентратов (содержание молибдена до 56 %).

Наиболее перспективной схемой переработки медно-молибденовых руд является схема коллективной флотации с последующим разделением коллективного концентрата на медный и молибденовый, что требует хорошего знания всех технологических приемов обработки исходного сырья.

Переработка молибденовых концентратов может производиться по гидро- и пирометаллургическим схемам с получением оксида молибдена, ферромolibдена и металлического молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н. *Металлургия редких металлов* / А.Н. Зеликман. – М: *Металлургия*, 1991. – 432 с.
2. Иванов А.В. Особенности российского рынка ферросплавов: из тени в свет перелетая // *Национальная металлургия*. – 2006. – №3. – С. 59-62.
3. Лаптева А.К. *Мировой рынок молибдена* // *Национальная металлургия*. – 2005. – № 6. – С. 15-21.
4. Рысс М.А. *Производство ферросплавов* / М.А. Рысс. – М.: *Металлургия*, 1985. – 344 с.
5. Ватолин Н.А. Краткий обзор способов переработки молибденовых концентратов и поиск экологически чистой технологии / Н.А. Ватолин // *Цветная металлургия*. – 2008. – № 3. – С. 170-175.
6. Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения): *Материалы междунар. Совещания (2-8 октября 2006 г.)*; ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», ИХХТ СО РАН. – Красноярск, 2006. – 560 с.
7. Абрамов А.А. *Обогащение руд цветных металлов* [Текст]: Учебник для вузов / А.А. Абрамов, С.Б. Леонов. – М.: *Недра*, 1991. – 574 с.
8. Абрамов А.А. *Технология переработки и обогащения руд цветных металлов* [Текст]: Учебник для вузов / А.А. Абрамов, С.Б. Леонов. – М.: *Недра*, 1991. – 556 с.
9. Верхотуров М.В. *Гравитационные процессы обогащения: учебник для вузов* / М.В. Верхотуров. – М: *МАКС-Пресс*, 2006. – 341 с.
10. Черных С.И. Флотация медно-молибденовых руд Жирекенского месторождения при грубом помоле исходной руды / С.И. Черных, В.М. Столяров // *Цветная металлургия*. – 2002. – № 11. – С. 14-19.

УДК 669. 162. 12:622

В.М. Павловец, А.В. Герасимук

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ ЗАРОДЫША СЛОЖНОЙ ФОРМЫ НА ТАРЕЛИ ОКОМКОВАТЕЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОКАТЫШЕЙ, ОСНОВАННОЙ НА ПРИНУДИТЕЛЬНОМ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИИ

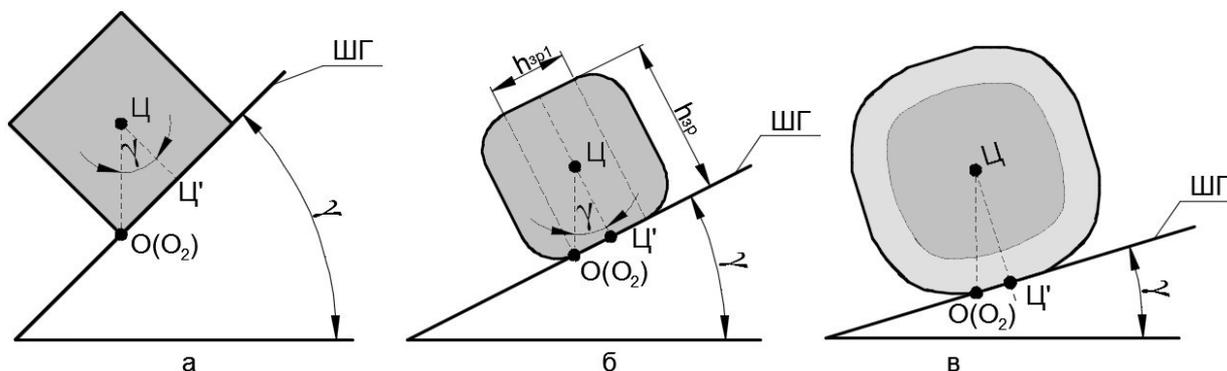
В работе проанализированы силы, действующие на кубический зародыш, условия его движения на шихтовом гарнисаже и определены параметры работы окомкователя.

This paper analyzes the forces acting on the rooting embryo, the conditions of its motion for charge skull and the parameters of pelletizer.

Получение сырых окатышей по технологии принудительного зародышеобразования включает две основные стадии: формирование зародышей по форме, близкой форме куба, в холостой зоне тарели и создание оболочки окатышей путем их доокомкования в рабочей зоне окомкователя в режиме переката [1, 2]. Эта технология экспериментально опробована в лабораторных условиях на окомкователях малого диаметра (0,6 и 1,0 м) и позволяет получать окатыши с дифференцированным распределением пористости по его сечению с более высокой удельной производительностью. Для организации режима переката зародышей сложной формы и формирования окатышей на промышленном окомкователе необходимо задать соответствующий угол наклона тарели к горизонту и её частоту вращения [3-5]. Для этого требуется теоретическая проработка силового воздействия на зародыш сложной формы со стороны тарели окомкователя в режиме переката. Целью работы является анализ сил, действующих на кубический зародыш при его перекате на шихтовом гарнисаже (ШГ) в условиях его пластической деформации, и определение рабочих параметров работы окомкователя.

Частным случаем устойчивости зародыша на наклонной плоскости является отсутствие переката на ШГ при минимальной величине центробежной силы, что соответствует расположению зародыша в центральных областях зоны окомкователя или работе рабочего органа с низкой частотой вращения ($n < 3$ об/мин) (рисунок 1). В этом случае устойчивость зародыша или, напротив, его перекат определяются горизонтальным положением его центра массы (Ц) относительно опорного ребра OO_2 , расположенного поперек вероятного направления переката (рисунок 1). Если линия дейст-

вующей силы (в данном случае силы тяжести) переместится за ребро OO_2 и опорную плоскость, то сформируется момент силы, который выведет зародыш из состояния устойчивости и сформирует перекаат зародыша. Это справедливо в отношении зародыша со смятыми (деформированными) углами (рисунок 1, б) и в отношении зародыша, на котором при перекаате сформирована оболочка окатыша (рисунок 1, в). Выход из положения устойчивости характеризуется углом перекаата γ_k , составленным из перпендикуляра на опорную плоскость и линии действующей силы. Для этого частного случая у зародыша правильной кубической формы угол перекаата превышает 45° (рисунок 1, а).



зародыши: а – правильной кубической формы; б – с частично смятыми углами и гранями; в – с полностью смятыми углами и гранями

Рисунок 1 – Схемы, иллюстрирующие устойчивость зародыша на ШГ

Для зародыша с частично смятыми углами и гранями угол перекаата зависит от степени его деформации, которую определяли по коэффициенту смятия (деформации) зародыша $K_{см}$, вычисляемого по выражению:

$$K_{см} = h_{зр1} / h_{зр}, \quad (1)$$

где $h_{зр}$ – размер стороны несмятого зародыша правильной кубической формы, м; $h_{зр1}$ – размер стороны зародыша с частично смятыми углами и гранями, м.

Численное значение $K_{см}$ может варьироваться от 1 у несмятого зародыша кубической формы до нуля у зародыша с полностью смятыми углами и гранями, на которые одновременно накатывается влажная шихта. В процессе перекаата его плоские стороны округляются и становятся выпуклыми. В конце технологии форма окатыша приближается к форме шара (рисунок 1, в).

Угол перекаата зародыша с частично смятыми углами и гранями может быть определен геометрическими построениями из треугольника ЦЦ'О (рисунок 1, б) как арктангенс отношения его сторон:

$$\gamma_k = \arctg (h_{зр1} / h_{зр}) = \arctg (K_{см}). \quad (2)$$

Для рассматриваемого частного случая величины углов переката γ_k для коэффициентов K_{cm} , равных 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0, соответственно равны 0° ; 14° ; $26,6^\circ$; $36,9^\circ$; 45° .

Более общим случаем выхода зародыша из состояния устойчивости в режим переката на наклонной плоскости ШГ является работа окомкователя при сравнительно высокой величине центробежной силы ($n > 3$ об/мин) и расположение зародыша в периферийных областях рабочей зоны окомкователя (квадранты I и II) (рисунок 2).

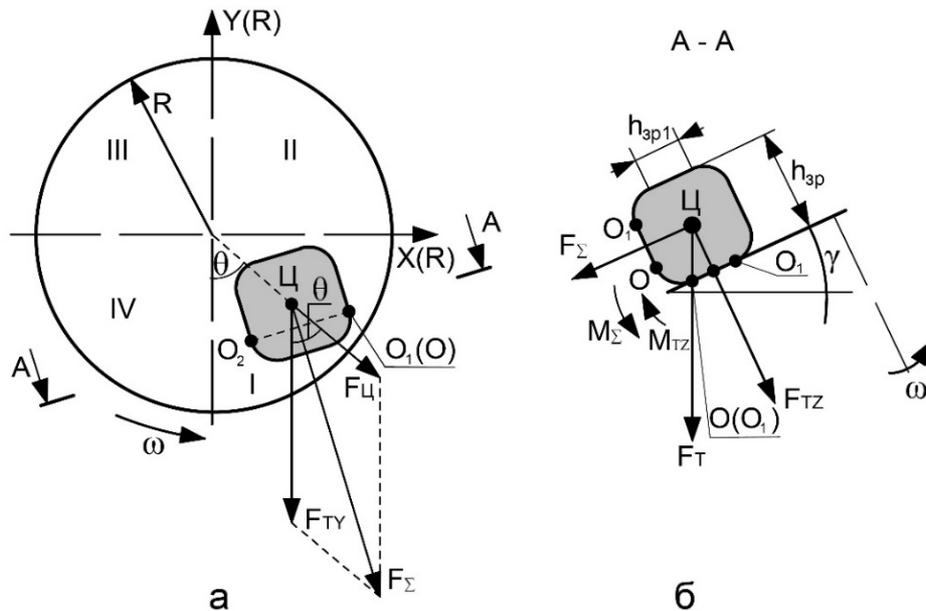


Рисунок 2 – Схема сил и моментов сил, действующих на зародыш, расположенный на тарели окомкователя до момента начала качения

Условно примем, что смятие зародыша не сопровождается изменением его массы, а действием силы трения пренебрегаем, так как она мала, по сравнению силами, вызывающими перекал.

Устойчивость зародыша на вращающемся шихтовом гарнисаже определяется балансом моментов сил, вызывающих перекал, и сил, препятствующих перекалу.

Баланс моментов этих сил представляет собой равенство [6]:

$$M_{\Sigma} = M_{\Sigma 0}, \quad (3)$$

где M_{Σ} – момент сил, вызывающих перекал зародыша, Н·м; $M_{\Sigma 0}$ – момент сил, препятствующих перекалу зародыша, Н·м.

Для того, чтобы произошел выход зародыша из состояния устойчивости в режим переката необходимо выполнить условие:

$$M_{\Sigma} > M_{\Sigma 0}. \quad (4)$$

К силам, вызывающим перекал зародыша через опорное ребро OO_2 , относятся: сила F_{TY} , являющаяся проекцией силы тяжести на ось $Y(R)$, и центробежная сила F_C . К силе, препятствующей перекалу зародыша через

опорное ребро OO_2 , относится сила F_{TZ} , которая является проекцией силы тяжести на ось Z и ориентирована перпендикулярно ШГ и силам $F_{Ц}$ и F_{TY} . Центробежная сила способствует перекату зародыша в квадранте I и препятствует перекату в квадранте II, так как её проекция на ось $Y(R)$ в этом квадранте противоположна силе F_{TY} .

Момент сил, вызывающих перекаат зародыша, описывается уравнением:

$$M_{\Sigma} = 0,5 \cdot h_{зр} \cdot F_{\Sigma}. \quad (5)$$

где F_{Σ} – суммарная сила, вызывающая перекаат зародыша, Н.

Для этого момента суммарной силы плечом является расстояние $0,5 \cdot h_{зр}$.

Момент силы F_{TZ} , препятствующей перекаату зародыша, описывается уравнением:

$$M_{TZ} = 0,5 \cdot K_{см} \cdot h_{зр} \cdot F_{TZ}, \quad (6)$$

Для этого момента силы плечом является расстояние $0,5 \cdot K_{см} \cdot h_{зр}$.

Силы, влияющие на устойчивость и перекаат зародыша, определяются по выражениям:

$$F_{TY} = mg \cdot \sin \gamma_k, \quad (7)$$

$$F_{Ц} = m\omega^2 R = m(\pi n/30)^2 R, \quad (8)$$

$$F_{TZ} = mg \cdot \cos \gamma_k, \quad (9)$$

где m – масса зародыша, кг; g – ускорение свободного падения, м/с²; ω – угловая частота вращения, рад/с; n – частота вращения тарели окомкователя, об/мин.

Суммарная сила F_{Σ} формируется как результирующая величина между проекцией силы тяжести F_{TY} и центробежной силой $F_{Ц}$. Она определяется по известному выражению [7]:

$$F_{\Sigma} = [m^2 g^2 \cdot \sin^2 \gamma_k + m^2 \omega^4 R^2 + 2 m^2 \omega^2 R g \cdot \sin^2 \gamma_k \cdot \cos \theta]^{0,5}, \quad (10)$$

где θ – угол между силами $F_{Ц}$ и F_{TY} . С его помощью определяется положение зародыша на ШГ и область рабочей зоны окомкователя в квадрантах I и II, до того момента, когда начинается перекаат зародыша. При движении зародыша в этой зоне от точки 1 к точке 2, в которой происходит его перекаат, угол θ увеличивается от 0° до 180° .

Равенство (3) с учётом выражений (5) – (10) примет вид:

$$0,5 h_{зр} [(m\omega^2 R)^2 + (mg \cdot \sin \gamma_k)^2 + 2 m^2 \omega^2 R g \cdot \cos \theta]^{0,5} = 0,5 K_{см} h_{зр} mg \cdot \cos \gamma_k. \quad (11)$$

Решая уравнение (11) найдём выражение для нахождения угла перекаата γ_k :

$$\gamma_k = - \arcsin [\omega^2 R \cos \theta - (\omega^4 R^2 \cos^2 \theta - K_{см}^2 \omega^4 R^2 - \omega^4 R^2 + K_{см}^2 g^2 (1 + K_{см}^2)^{0,5} / (1 + K_{см}^2) g)]. \quad (12)$$

Задавая угол θ в этом уравнении от 0 до 180° и соответственно область ШГ рабочей зоны окомкователя в квадрантах I и II, можно вычислить значение угла γ_k , при котором происходит перекаат зародыша на ШГ.

Анализируя формулу (10) можно отметить, что суммарная сила представляет собой периодическую функцию угла поворота θ и может иметь как знакопеременный (при $F_{TY} < F_{Ц}$, рисунок 3 а), так и пульсирующий характер (при $F_{TY} \geq F_{Ц}$, рисунок 3 б). Можно заключить, что при угле $\theta = 0 \dots 90^\circ$ (квадрант I) условия для переката зародыша по ШГ наиболее благоприятные, так как сила тяжести F_{TY} и центробежная сила $F_{Ц}$ направлены под острым углом друг к другу в результате чего уменьшается значение результирующей силы. В квадранте II, при угле $\theta = 90 \dots 180^\circ$ указанные силы располагаются под тупым углом и величину результирующей силы, напротив, уменьшают.

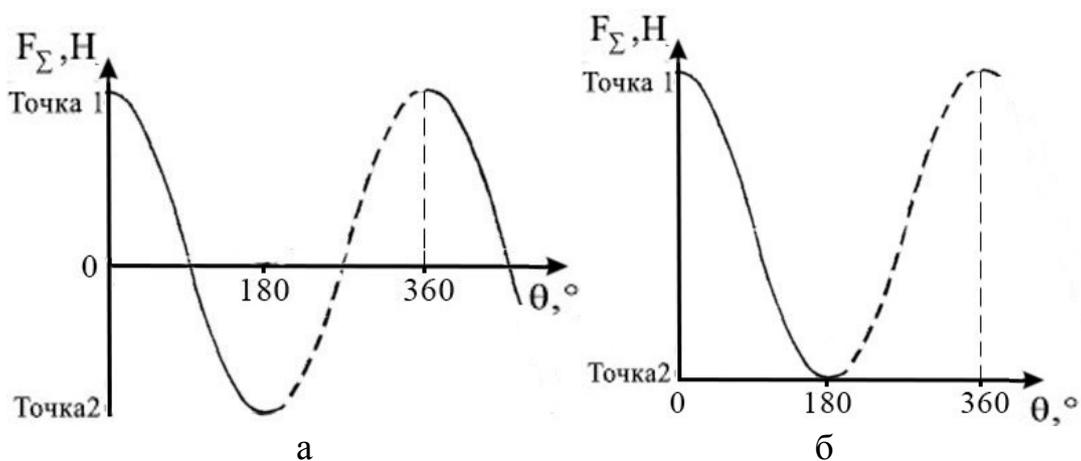


Рисунок 3 – Зависимости суммарной силы F_{Σ} от угла θ . Пунктирная линия соответствует углам поворота тарели, при которых зародыш не может находиться в квадрантах I и II

Поэтому для расчетов угла переката γ_k была выбрана точка 2 и угол $\theta = 180^\circ$, в которой реализуются наименее благоприятные условия для переката, так как в ней сила F_{TY} и центробежная сила $F_{Ц}$ направлены диаметрально противоположно друг другу и суммарная сила F_{Σ} имеет минимальное значение. Дополнительным условием для выбора угла $\theta = 180^\circ$ (точка 2) явились требования технологии [8-10], согласно которым комкуемый материал должен полностью занимать площадь рабочей зоны тарели, вследствие чего перекат зародышей должен быть реализован в верхней точке вертикального диаметра тарели. Результаты расчётов представлены в виде безразмерного комплекса N , составленного из отношения рассчитанного угла γ_k и угла, заданного в технологическом процессе γ :

$$N = \gamma_k / \gamma. \quad (11)$$

Результаты расчетов представлены на рисунках 4-8. Безразмерный комплекс N позволяет в зависимости от коэффициента смятия и частоты вращения тарели окомкователя прогнозировать условия переката зародыша на ШГ и назначить соответствующий угол наклона днища тарели к

горизонту γ . Зависимость $N = f(K_{см})$ (рисунок 4) показывает, что перекаат зародыша по ШГ возможен при $N < 1$. Видно, что с увеличением угла наклона тарели γ свыше 45° параметр N резко снижается и область возможного перекаата зародышей расширяется. При $N > 1$ перекаат зародыша по ШГ невозможен. Поскольку процесс перекаата несмятого зародыша ($K_{см} = 1,0$) протекает при $N < 1$, то величина угла γ для $n=3$ об/мин должна быть не менее 45° (рисунок 4, а). С увеличением частоты вращения окомкователя значение угла γ должно быть скорректировано в сторону увеличения. В частности для $n=12$ об/мин угол γ должен быть более 55° (рисунок 4, г). Результаты расчетов показывают (рисунок 4), что с уменьшением коэффициента смятия зародыша и приближения его формы к сферической, область перекаата по величине угла γ_K расширяется, а перекаат возможен при меньших углах наклона тарели к горизонту. Это характерно для зародышей с малой степенью смятия $K_{см} = 0,6 - 1,0$, у которых $\gamma = 30^\circ$ и $K_{см} = 0,7 - 1,0$, у которых $\gamma = 35^\circ$ ($n=3$ об/мин). В процессе сфероидизации зародыша назначаемый угол γ естественно остается неизменным в течении всего технологического процесса, а величины $K_{см}$ и γ_K изменяются довольно существенно. Это значит, что траектория движения зародыша меняется, и он перемещается из квадранта II в квадрант I, что реально происходит на практике [1, 2]. Следует подчеркнуть, что величина угла γ_K может измениться на стадии зародышеобразования, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные в источнике [2]. На этой стадии можно организовать предварительное смятие углов и граней механическим путем, что приведет к изменению угла γ_K . Все это на стадии перекаата и роста массы зародышей потребует корректировки угла γ . Полученные результаты расчетов позволяют сделать корректировку технологического режима достаточно оперативно.

С увеличением частоты вращения тарели окомкователя n область стабильного перекаата зародышей ($N < 1$) существенно снижается (рисунок 5). Вернуть процесс перекаата в стабильную зону перекаата возможно с увеличением угла наклона тарели свыше 45° . Заметим, что на производстве это наиболее мобильный параметр воздействия на технологический процесс.

С ростом угла наклона тарели окомкователя γ параметр N уменьшается, и зона стабильного перекаата зародышей расширяется (рисунок 6). Данные этого рисунка дополняют ранее полученные выводы о том, что с ростом частоты вращения тарели параметры N и γ_K увеличиваются. Для того, чтобы скорректировать режим перекаата ($N < 1$), используя полученные данные, с необходимо с ростом угла γ на каждые 5° (при условии $\gamma_K < \gamma$) частоту вращения тарели окомкователя увеличивать примерно на 3 об/мин.

При перемещении зародыша от точки 1 к точке 2 (на рисунке 7 угол θ меняется от 30 до 180°) расчетный угол перекаата γ_K повышается с разной

интенсивностью при работе тарели окомкователя на различных частотах вращения. Это значит, что для соблюдения условия $N < 1$ следует одновременно увеличивать и угол γ , что физически сделать невозможно. Поэтому следует подобрать такую частоту вращения тарели окомкователя, при которой угол переката γ_K изменялся бы в наиболее узких пределах. В частности, это возможно реализовать для частоты вращения $n=3$ об/мин ($K_{см} = 1,0$), для которой угол γ_K меняется в наиболее узком интервале значений ($\gamma_K = 44-46^\circ$). Это позволяет на практике сделать соответствующую корректировку угла γ при условии $N < 1$.

В результате проведенного анализ сил, действующих на кубический зародыш при его перекате на шихтовом гарнисаже (ШГ) в условиях пластической деформации, построена математическая модель, позволяющая определить оптимальные параметры работы окомкователя для производства окатышей по технологии принудительного зародышеобразования.

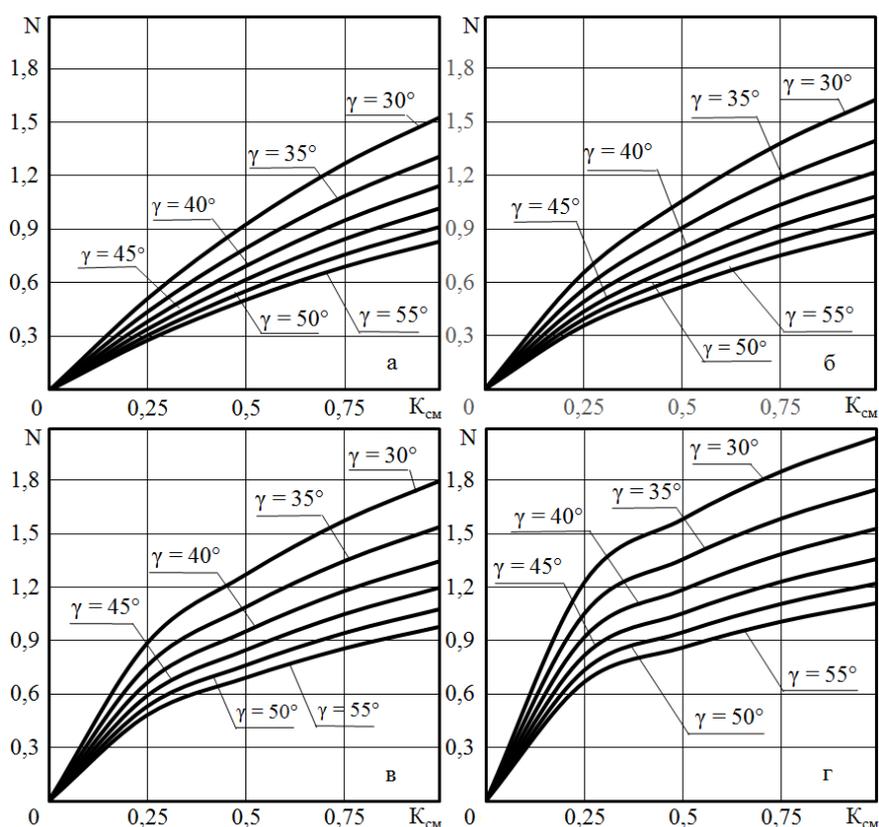


Рисунок 4 – Зависимость параметра N от коэффициента смятия зародыша $K_{см}$ и угла наклона тарели γ при частотах вращения n , об/мин, равных: 3 (а), 6 (б), 9 (в) и 12 (г)

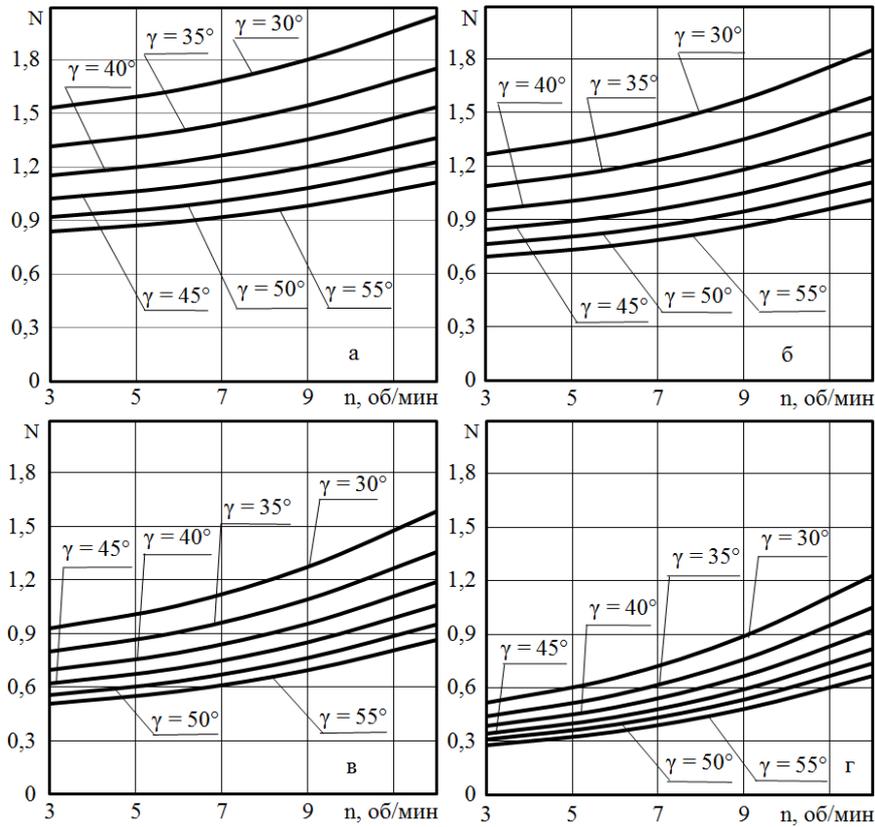


Рисунок 5 – Зависимость параметра N от частоты вращения n и угла наклона тарели γ при коэффициентах смятия зародыша $K_{см}$, равных: 1 (а); 0,75 (б); 0,5 (в) и 0,25 (г)

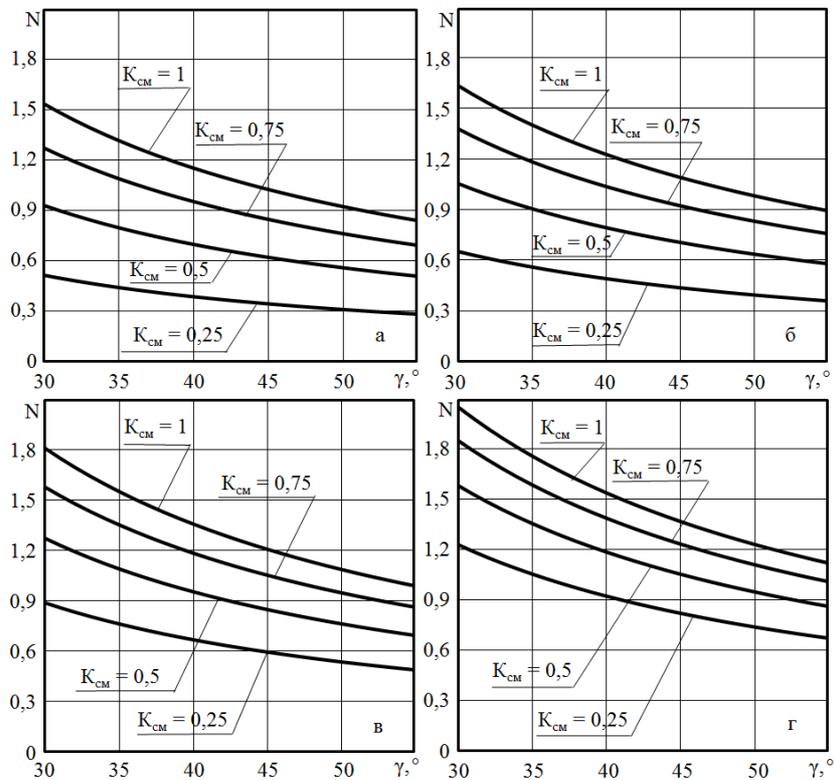


Рисунок 6 – Зависимость параметра N от угла наклона тарели γ и коэффициента смятия $K_{см}$ при частотах вращения тарели n , об/мин, равных: 3 (а), 6 (б), 9 (в) и 12 (г)

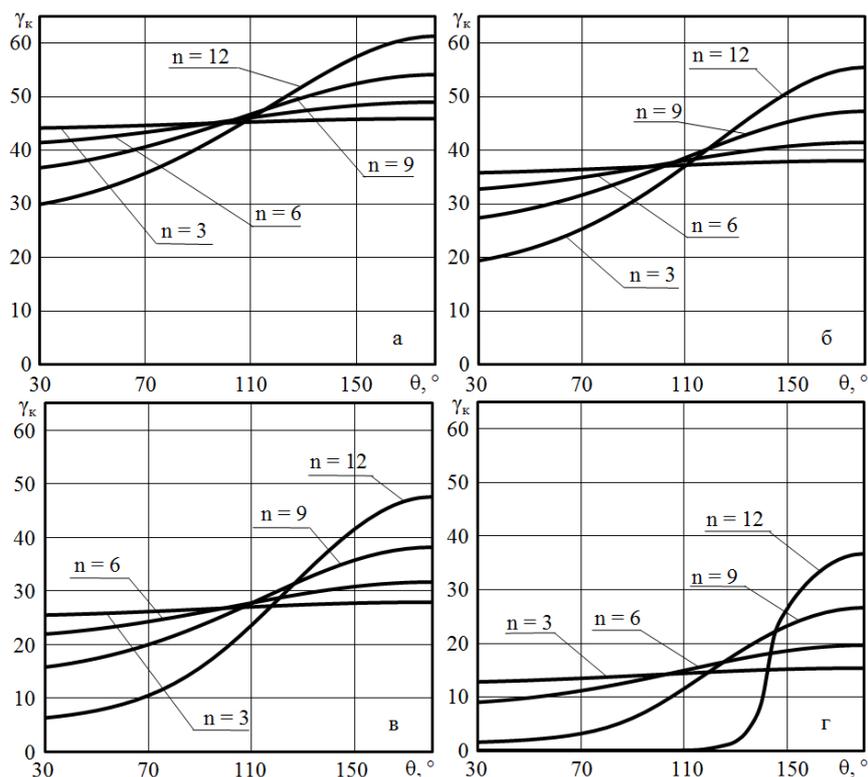


Рисунок 7 – Зависимость угла переката γ_k от угла θ и частоты вращения тарели окомкователя n при коэффициентах смятия зародыша $K_{см}$, равных: 1 (а); 0,75 (б); 0,5 (в) и 0,25 (г)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павловец В.М. Окатыши в технологии экстракции металлов из руд: учеб. пособие / В.М. Павловец. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2014. – 345 с.
2. Павловец В.М. Расширение функциональных возможностей агрегатов для подготовки железорудного сырья к металлургической плавке: монография / В.М. Павловец. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2016. – 373 с.
3. Павловец В.М. Исследование теплосиловых режимов напыления влажной шихты, предназначенных для принудительного зародышеобразования / В.М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 6. – С. 9 – 13.
4. Павловец В.М. Исследование процесса получения влажных окатышей с использованием принудительного зародышеобразования / В.М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 6. – С. 15 – 20.
5. Павловец В.М. Развитие принципов принудительного зародышеобразования в процессе получения железорудных окатышей / В.М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 10. – С. 15 – 22.

6. Яблонский А.А. Курс теоретической механики. Часть 1 / А.А. Яблонский, В.М. Никифорова. – М.: Высшая школа, 1966. – 429 с.

7. Демидович Б.П. Краткий курс высшей математики. Учебное пособие для вузов / Б.П. Демидович, В.А. Кудрявцев. – М.: Астрель; АСТ, 2001. – 656 с.

8. Интенсификация производства и улучшение качества окатышей / Ю. С. Юсфин [и др.]. – М.: Metallurgia, 1994. – 240 с.

9. Ручкин И.Е. Производство железорудных окатышей / И.Е. Ручкин. – М.: Metallurgia, 1976. – 184 с.

10. Маерчак Ш. Производство окатышей / Ш. Маерчак. – М.: Metallurgia, 1982. – 232 с.

УДК 666.782:536.7

Н.Ф. Якушевич¹, А.А. Тяжина¹, О.А. Полях¹, М.В. Темлянцев¹,
И.М. Кашлев², А.В. Сидоров²

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

² ООО «ЗСЭМЗ», г. Новокузнецк

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ПРИ ПЛАВКЕ СИЛИКОМАРГАНЦА

Систематизированы данные по зависимости температуры плавления и вязкости шлаков от их состава и температуры применительно к плавке силикомарганца. Определены допустимые значения вязкости шлака, позволяющие эффективно осуществлять выпуск металла из летки, отсадку корольков металла. Изучены варианты снижения потерь марганца и кремния. Сделана оценка возможности довосстановления жидкого шлакового расплава более эффективными восстановителями. Проведены промышленные испытания по применению карбида кремния и карбида кальция в качестве восстановителей в технологии выплавки силикомарганца. Показана возможность повышения извлечения марганца при использовании в качестве восстановителей карбидокремниевых материалов (на 8,8 %) и карбида кальция (на 3,8 %).

Systematized information on the dependence of the melting temperature and the viscosity of the slags from

their composition and temperature in relation to the smelting of silicomanganese have been. Identified allowable values of slag viscosity have been, allowing to effectively implementing the release of metal from the tap hole. The options to reduce the losses of manganese and silicon have been determined. Possibility of recovery evaluated of the liquid molten slag with using reducing agents that are more efficient. Industrial tests conducted on the use of silicon carbide and calcium carbide as a reducing agent in smelting technology silicomanganese. The possibility shown to increase recovery ratio of manganese when using silicon carbide as reducing materials (8,8 %) and calcium carbide (3,8 %).

При плавке силикомарганца по-прежнему важным остается вопрос более полного извлечения марганца из марганцевых руд. Потери марганца в виде недовосстановленного и неосажденных королек металла достаточно велики, до ~ 20 %. Исследованы свойства шлаков производства силикомарганца и выявлены различные варианты технологии повышения извлечения марганца в металл. С целью определения возможности максимального извлечения марганца из шлака, были систематизированы данные по зависимости температуры плавления и вязкости шлаков от их состава и температуры в диапазоне режимов, близких к плавке силикомарганца (системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$).

Вязкость шлаков один из определяющих параметров, влияющих на скорость протекания химических реакций и скорость перемещения в шлаковом расплаве пузырьков газа, королек металла, частиц рудного и углеродистого материала, капель металла и их коагуляции. Допустимые значения вязкости шлака, позволяющие эффективно осуществлять выпуск металла из летки, отсадку королек металла, достаточно полное восстановление марганца и кремния составляет менее 8 Пз (0,8 Па/с). Этому условию удовлетворяет довольно узкая по концентрационному составу область. На рисунке 1 представлена диаграмма состояния базовой для металлургов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, на которой выделен фрагмент А – В – С, в пределах которого находятся шлаки со значениями вязкости < 10 Пз, при температурах 1400 °С и 1500 °С. Узкая область гомогенных шлаковых расплавов при 1400 °С ограничена изотермой 1400 °С, при 1500 °С область гомогенных расплавов расширяется и ограничена, соответственно, изотермой 1500 °С.

Значения вязкости в пределах концентраций фрагмента А – В – С представлена на рисунке 2 (а), из которого видно, что при 1400 °С практически все шлаки имеют вязкость более 7 Пз, при 1500 °С существует область жидкотекучих шлаков при концентрациях $\text{SiO}_2 = 45 \div 55$ % при малых содержаниях Al_2O_3 (до 10 %), которая расширяется в сторону умень-

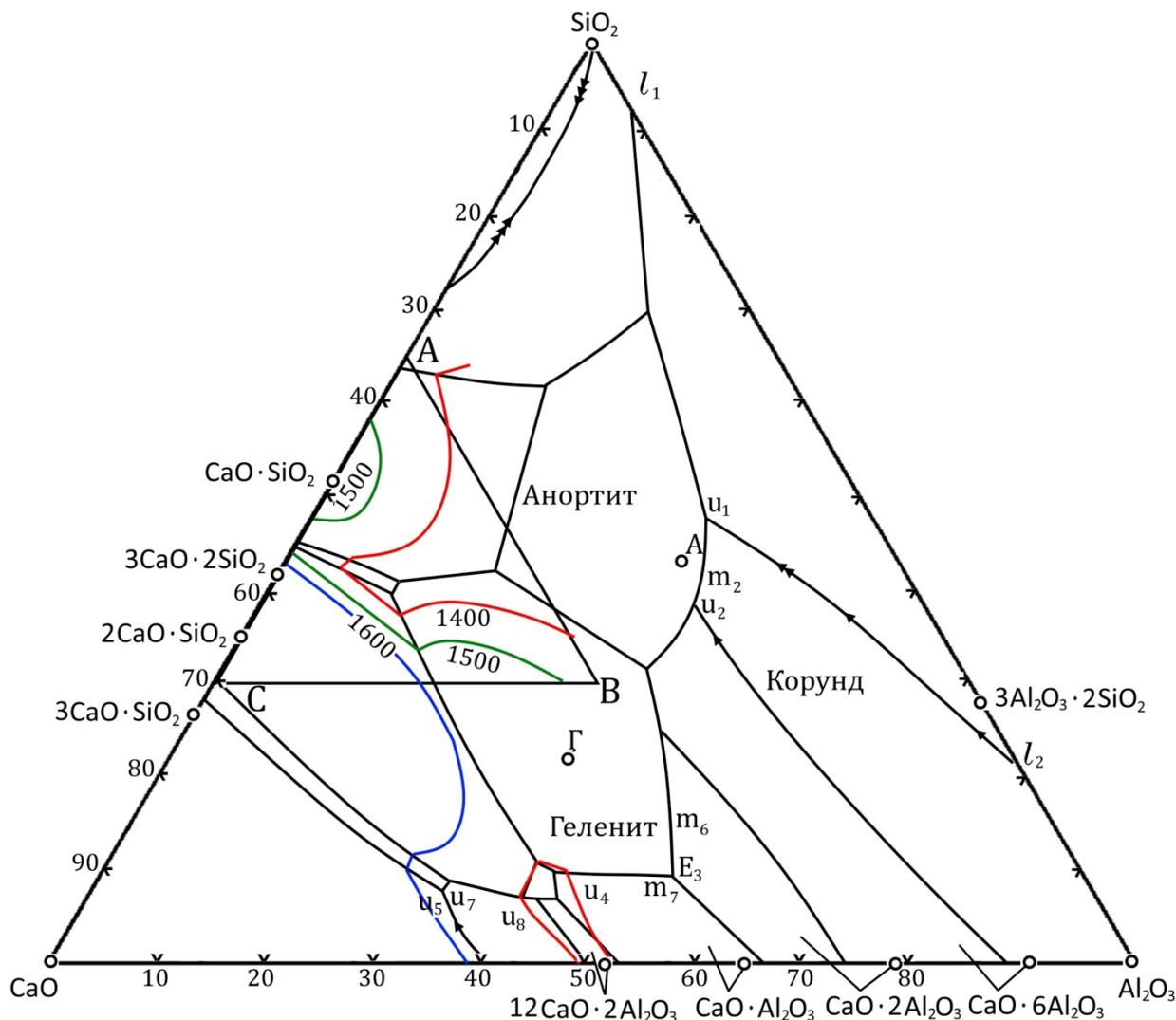
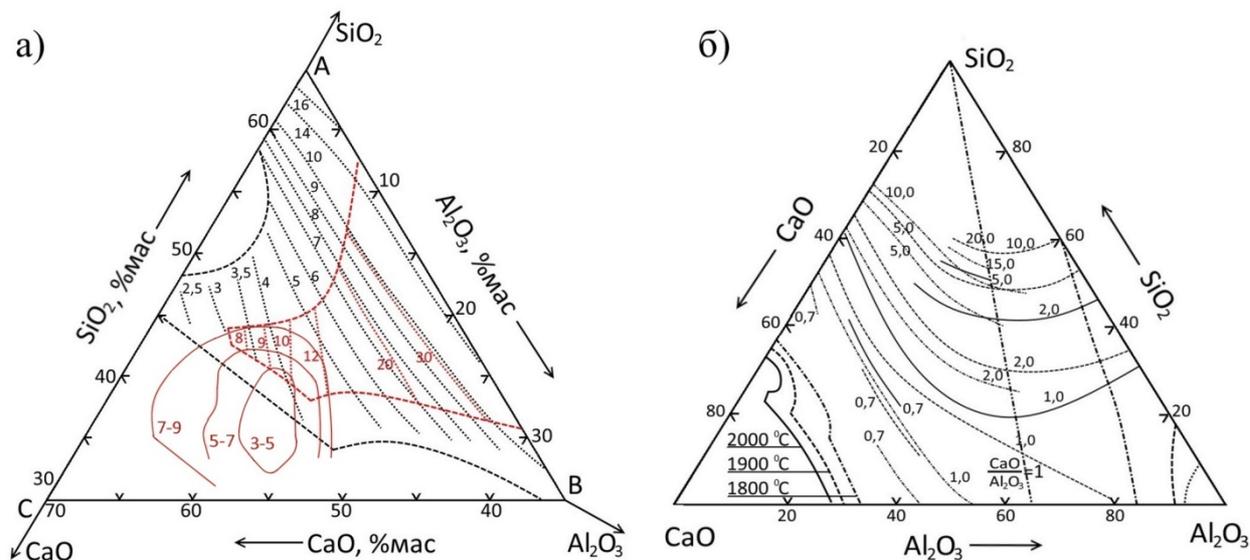


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы CaO – Al₂O₃ – SiO₂ [1]

шения концентрации SiO₂ (до 30 %) при увеличении концентрации Al₂O₃ до 25 %. Наименьшими значениями вязкость (2,5 ÷ 5 Пз) обладают шлаки с отношением $\frac{CaO}{SiO_2} \approx (50 \div 55) : (45 \div 50)$. При температурах выше 1800 °C высокой жидкотекучестью обладают практически все шлаки системы CaO – Al₂O₃ – SiO₂ (кроме насыщенных оксидами кремния и кальция) (рисунок 2 (б)).

Аналогичные зависимости наблюдаются в шлаках системы CaO – MgO – SiO₂ (рисунок 3). Здесь также существует узкая концентрационная область существования жидкотекучих шлаков (CaO = 43 ÷ 60 %; MgO = 0 ÷ 25 %; SiO₂ = 40 ÷ 57 %). Наименьшей вязкостью (< 3 Пз) обладают шлаки с содержанием SiO₂ = 45 ÷ 50 %. При больших или меньших концентрациях SiO₂ вязкость шлаков увеличивается.



- а) CaO – Al₂O₃ – SiO₂; ----- – границы области гомогенных шлаков при 1500 °С; ----- – границы области гомогенных шлаков при 1400 °С; – вязкость шлаков при 1500 °С; – вязкость шлаков при 1400 °С; ——— – вязкость расплавов системы Al₂O₃ – CaO – MnO – SiO₂ при 1400 °С, 10 % MnO;
- б) CaO – Al₂O₃ – SiO₂; границы области гомогенных расплавов: -.-.-.- – при 1800 °С; ----- – при 1900 °С; ——— – при 2000 °С; [2].
Цифры у кривых – значения вязкости в пузах (1 Пз = 0,1 Па/с).

Рисунок 2 – Вязкость шлаков системы

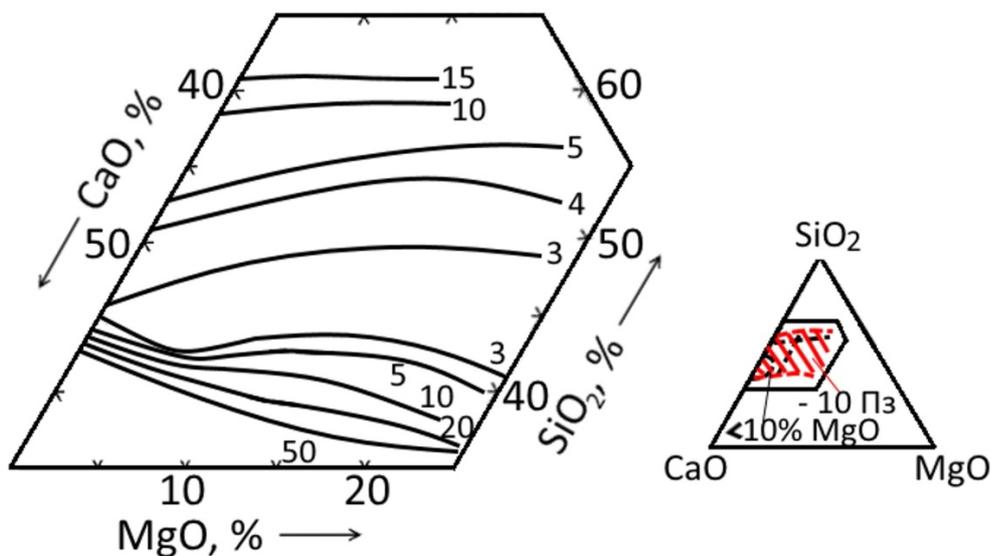
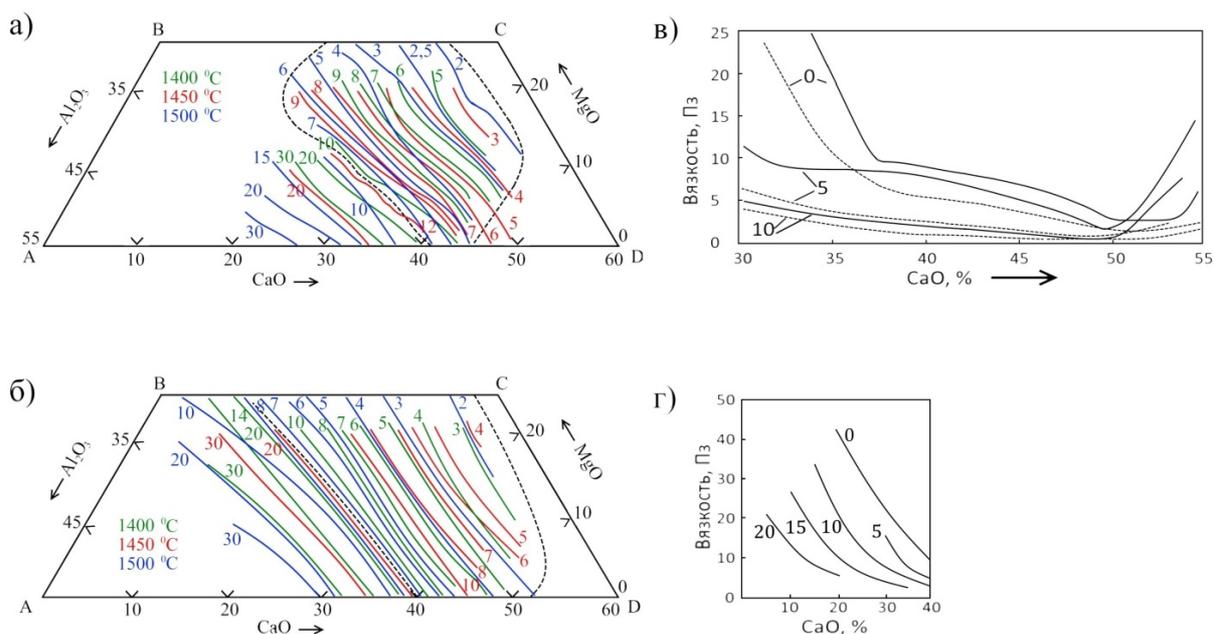


Рисунок 3 – Вязкость расплавов системы CaO – MgO – SiO₂ при 1500 °С (цифры у кривых – значения вязкости в пузах (1 Пз = 0,1 Па/с) [2].

Зависимость вязкости шлаков системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ от температуры и состава шлака при постоянных значениях концентрации SiO_2 (40 и 45 %) представлены на рисунке 4 (а, б). Область гомогенных жидкотекучих шлаков при 1500 °С при 45 % SiO_2 в шлаке (ограничена пунктирной кривой) простирается в пределах концентраций $\text{MgO} = 0 \div 25$ %; $\text{CaO} = 50 \div 10$ %; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25 \div 17$ %; при понижении температуры до 1400 °С область жидкотекучих шлаков значительно сужается до концентраций $\text{CaO} = 55 \div 20$ %; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 22 \div 18$ %; при 1350 °С практически все шлаки имеют вязкость более 10 Пз. Влияние CaO и MgO на вязкость шлаков системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температурах 1500 и 1600 °С и отношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4$ (что примерно соответствует анализируемым шлакам) показано также на рисунке 4 (в) из которого видно, что минимальной вязкостью обладают шлаки с содержанием $\text{CaO} = 38 \div 50$ %, при больших и меньших концентрациях CaO вязкость шлаков резко возрастает. Кислые шлаки, содержащие 30 % CaO , становятся достаточно жидкотекучими при добавлении 5 ÷ 10 % MgO , без добавок MgO такие шлаки имеют высокую вязкость (более 20 Пз) как при 1500 °С так и при 1600 °С.



а, б) --- Область жидкотекучих шлаков при 1500 °С; Цифры у кривых – значения вязкости, Пз; а) 40 % SiO_2 ; б) 45 % SiO_2 [3];

в) влияние MgO на вязкость шлаков системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при 1500 °С (—) и 1600 °С (- - -) и $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:4$; цифры у кривых – содержание MgO , % [2]; г) влияние MgO на вязкость кислых шлаков системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при 1500 °С и отношении $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; цифры у кривых – содержание MgO , % [2].

Рисунок 4 – Вязкость шлаков системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Влияние MgO на вязкость кислых шлаков системы CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ при 1500 °С и отношении SiO₂ : Al₂O₃ = 2 показано на рисунке 4 (г), из которого видно что жидкотекучие шлаки с вязкостью < 7 Пз при добавлении в них MgO от 5 до 20 % должны содержать от 25 до 40 % CaO. Присутствие FeO и MnO (а также K₂O, Na₂O, CaF₂) в качестве «плавней» в количестве до 15 % практически вдвое снижает вязкость шлаков и расширяет диапазоны составов жидкотекучих сплавов: даже при температуре 1300 °С и содержании Al₂O₃ ≈ 5 % жидкотекучие шлаки содержат 25 ÷ 47 % SiO₂ и 27 ÷ 47 % CaO, а при содержании Al₂O₃ ≈ 15 % – 30 ÷ 44 % SiO₂ и 40 ÷ 55 % CaO.

В шлаках, содержащих SiO₂, CaO, Al₂O₃, MnO при концентрации MnO ≈ 10 % и температуре 1400 °С, область жидкотекучих шлаков лежит в интервалах концентраций 35 ÷ 48 % SiO₂, 5 ÷ 20 % Al₂O₃, 36 ÷ 46 % CaO. Наиболее жидкотекучие шлаки ($\eta < 5$ Пз) соответствуют составам с основ-

ностью $R = \frac{CaO}{SiO_2} = 0,82 (\pm 0,06)$. Вязкость шлака в значительной степени зависит от степени перегрева расплава над поверхностью ликвидуса (в тройных системах) или выше температуры плавления в более сложных системах.

Температура плавления шлаков при плавке марганцевых сплавов, в первую очередь, зависит от их основности. При основности $R = 1,2 \div 0,6 t_{пл} \approx 1400 \div 1450$ °С и понижается при увеличении содержания в шлаке Al₂O₃ до 15 % и MgO до 10 ÷ 12 % до 1300 ÷ 1250 °С, небольшие добавки MnO (до 15 %) мало влияют на температуру плавления таких шлаков.

Таким образом, довольно узкая область составов гомогенных шлаковых расплавов с вязкостью менее 7 Пз при 1500 °С еще более сужается при понижении температуры до 1400 °С, а при 1300 °С практически все шлаки имеют вязкость более 10 Пз, и наоборот, при повышении температуры до 1800 °С практически все шлаки обладают высокой жидкотекучестью ($\eta = 0,5 \div 2$ Пз).

Потери марганца и кремния с металлическими корольками при флюсовой плавке силикомарганца зависят от количества шлака, находящегося в печи, высоты слоя шлакового расплава, температуры, состава шлака, его вязкости, температуры плавления, плотности, степени гомогенности.

При вязкости шлака 1 Пз (0,1 Па·с), в шлаке силикомарганца к моменту выпуска его из печи остается (в процентах от общего количества корольков данного диаметра, образующихся от выпуска до выпуска) ~ 15 % корольков диаметром 0,1 мм; ~ 4 % диаметром 0,2 мм и ~ 1,5 % диаметром 0,4 мм. При вязкости шлака 4 Пз из шлака в печи успевает осесть 48 % корольков сплава диаметром 0,4 мм; 15 % – диаметром 0,2 мм; 3,7 % – диаметром 0,4 мм; 2,5 % – диаметром 0,6 мм. Даже корольки диаметром 0,8 мм не успевают полностью осесть в печи их остается 1,6 %.

Еще больше времени требуется для отделения королек металла из шлака после его выпуска в ковш. Корольки диаметром $< 0,3$ мм за 120 мин выдержки осаждаются из шлака вязкостью 4 Пз лишь на 50 %, а при вязкости 10 Пз на 50 % не успевают осесть даже корольки диаметром 0,5 мм. Корольки диаметром $< 0,1$ мм вообще не могут осадиться за реальные промежутки времени. Общее содержание королек металла в шлаке силикомарганца в печи (от выпуска до выпуска) в зависимости от температуры, состава и количества шлака и его вязкости оценивается в $1,6 \div 40$ %, в отвальном шлаке $3 \div 4$ % [4].

Снижение концентрации марганца в шлаке одно из важнейших направлений снижения потерь марганца. В качестве одного из возможных способов наиболее полного извлечения марганца из шлака рассмотрен процесс плавки в руднотермической печи с использованием углеродистых восстановителей полунепрерывным способом с проплавлением колошника в конце плавки (40 минут) с целью перегрева шлака до 2073 К, при этом достигается высокая жидкотекучесть (вязкость $< 0,15$ Па/с, рисунок 2 (б)) и химическая активность шлака, высокая степень восстановления марганца, высокая скорость отсадки королек металла, получение высоких концентраций кремния в металле из шлаков более высокой основности. Недостатки такого процесса – высокие потери марганца и кремния испарением, тяжелые условия труда и работы оборудования (короткие сети, электрододержатели), повышенный износ футеровки печи и ковшей, повышенный угар электродов и расход электроэнергии.

Возможность довосстановления марганца из шлака углеродом до получения его остаточной концентрации в шлаке менее 1 % подтверждена промышленными испытаниями [5]. Сделана оценка возможности довосстановления жидкого шлакового расплава более эффективным восстановителями, в качестве которых были рассмотрены карбид кремния, карбид кальция с содержанием CaC_2 50 и 70 %, алюминий. Сводка результатов расчетов материальных и тепловых балансов представлена в таблице 1.

Восстановление карбидом кремния может осуществляться за счет введения в ковш (на струю) мелкозернистого карбида кремния, полученного из отходов производства или мелкозернистого карбида кремния, синтезированного при относительно низких температурах (~ 1700 °С) из микрокремнезема, полученного в качестве отходов в производстве кремния и высококремнистых ферросплавов. Восстановление марганца из шлака осуществляется углеродом и кремнием карбида. Частично кремний карбида переходит в образующуюся металлическую фазу.

Процесс довосстановления шлака карбидом кремния имеет следующие достоинства: технологическая простота обработки шлака карбидом кремния любой зернистости или дробленых отходов абразивного инструмента – 5 мм; небольшой расход карбида (20 кг / 1 т шлака); возможность использования карбида кремния в виде отходов углеграфитовых, металло-

Таблица 1 – Сводные данные показателей процесса довосстановления шлака и осаждения корольков

Показатели	Тип процесса			
	Шлак + SiC + известь	Шлак + CaC ₂ (50 %)	Шлак + CaC ₂ (70 %)	Шлак + Al
Температура, °С	1500	1500	1500	1500
Степень восстановления марганца, %	90	90	90	90
Количество восстановленного марганца на 1 т шлака, кг	45	45	45	45
Содержание кремния в силикомарганце	17	12	12	17
Количество восстановителя на 1 т шлака, кг				
SiC	19,63	–	–	–
CaC ₂ (50 %)	–	58,46	–	–
CaC ₂ (75 %)	–	–	51,5	–
Al	–	–	–	56
Количество извести, кг/т	58,4	–	–	83
Количество конечного шлака, кг	934	992	989	1100
Основность конечного шлака $R = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	0,9	0,94	0,9	1,0
Вязкость конечного шлака при 1500 °С, Пз	4	7	3	5
Температура плавления конечного шлака, °С	1400	1400	1400	1450
Падение температуры шлака при введе- нии добавок, °С	1,7	4	4	5
Количество металла, образовавшегося в процессе довосстановления Mn и Si, кг	71,3	57	57	69,2
Количество корольков в шлаке, кг	25	25	25	25
Количество корольков, перешедших в металл, кг	76	64	59	75
в том числе поступивших в ковш из печи (~50 %)	12,5 (50 %)	12,5 (50%)	12,5 (50%)	12,5 (50%)
образовавшихся в процессе довосстанов- ления	64,1 (~90 %)	51,3 (90%)	51,3 (90%)	62,3 (90%)

обрабатывающих производств, или брекитированного карбида, синтезированного из отходов (микрокремнезем, угольная пыль) при относительно низких температурах (1650 – 1700 °С). Необходимость добавки извести (до 60 кг) с целью получения легкоплавкого ($t_{ш}$ ~1400 °С) жидкотекучего ($\eta_{1500} \sim 4$ Пз) шлака не приводит к увеличению его количества ($m_{шл.кон.} = 934$ кг) и позволяет повысить извлечение марганца ~ на 4 %.

Промышленные испытания по применению боя карбидокремниевой футеровки для выплавки ферросиликомарганца проводились на ООО «ЗСЭМЗ».

Химический состав применяемых материалов приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав применяемых материалов

Сырьё	Массовая доля, %											
	Mn	Fe	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	CO ₂	SiC	Si ₃ N ₄ , AlN, Si _{1,83} Al _{0,17} N _{1,83} O _{1,17}
Марганцевая руда (Жайрем, Казахстан)	35,38	4,02	0,10	10,08	1,28	14,63	0,5	1,05				
Марганцевая руда (Камыс, Казахстан)	29,70	4,30	0,10	14,50	3,00	6,02	0,5	7,10				
Бой кирпичной футеровки				15,9							67,5	~16
Доломит				4,00	1,50	28,00	19,00	3,20	1,40	42,90		

Технический анализ применяемого угля марки Т, массовая доля, % (на рабочую массу): влага 4-5; зола 19-20; летучие 14-15; C_{тв} 60-63.

Использовался следующий состав колоши, кг (изменение шихтовки):

марганцевая руда Жайрем	500
марганцевая руда Камыс	100
кварцит	100 (90)
уголь марки Т	220 (230)
бой карбидокремневой футеровки	25 (20)
доломит	50 (0)

Средние результаты химического анализа по восьми плавкам металла и шлака: Mn 67,7 (65,9 ÷ 69,5); Si 15,9 (15,5 ÷ 16,5); Fe 13,2 (9,8 ÷ 14,5);

Mn 7,8 (6,5 ÷ 9,9); SiO₂ 43,9 (42,8 ÷ 44,6); CaO 29,6 (26,8 ÷ 31,1); MgO 3,0 (1,8 ÷ 3,9); Al₂O₃ 9,4 (8,5 ÷ 10,5).

Произведена оценка технико-экономических показателей производства силикомарганца марки MnC17 при работе печи с использованием в шихтовке карбида кремния. Данная опытная компания показала, что работа печи с использованием в шихтовке карбида кремния ведет к некоторому увеличению производительности печи, увеличению активной мощности печи, незначительному увеличению расхода электроэнергии на тонну сплава, к увеличению извлечения марганца, значительному снижению потерь марганца со шлаком, к снижению себестоимости ферросиликомарганца по сравнению с работой без карбида кремния.

Аналогом карбида кремния по химическим свойствам и реакционной способности является шунгитовый углерод. Шунгитовый углерод – аморфный углерод с метастабильной структурой, не способной к графитации. В шунгитовой породе молярное соотношение SiO₂ : C = 1 : 3, что соответствует стехиометрии реакции SiO₂ + 3C = SiC + 2 CO. По реакционной способности углерод шунгита аналогичен коксу и способен заменить кокс в реакциях восстановления в электротермических процессах. Термические и петрографические исследования показали, что при 1250 °С в шунгитовых породах начинают осуществляться восстановительные процессы, а в интервале 1500 ÷ 1600 °С интенсивно синтезируется карбид кремния. При 1800 °С убыль массы составляет 57 %, а доля SiC в составе продуктов превышает 80 % [6].

Промышленное опробование проводилось в наклоняющейся печи 9 МВА на ООО «ЗСЭМЗ». Была проведена оценка технико-экономических показателей производства ферросиликомарганца марки MnC17 при работе печи с использованием в шихтовке шунгитовой породы.

Химический состав применяемых материалов приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав применяемых материалов

Сырьё	Массовая доля, %										
	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	CaO	MgO	H ₂ O	FeO	K ₂ O	C
Марганцевая руда (Жайрем, Казахстан)	37,87	3,38	10,04	1,35	0,40	14,42	0,5	1,05			
Шлак оборотный	31,21	5,8	41,74	15,34	<0,01	23,66	4,55	1,0			
Шунгитовая порода			57,0	4,3	1,5	0,3	1,2	3,0	2,8	1,5	28,0

Технический анализ применяемого угля марки Т, массовая доля, % (на рабочую массу): влага 4-5; зола 9-11; летучие 14-15; C_{ТВ} 69-73.

Использовался следующий состав колоши, кг:

марганцевая руда Жайрем	600
кварцит	110
уголь марки Т	200
шунгитовая порода	50
шлак оборотный	70

Средние результаты химического анализа по семи плавкам металла и шлака: Mn 69,4 (67,9 ÷ 70,7); Si 15,8 (15,2 ÷ 16,7); Fe 11,3 (10,8 ÷ 11,7); Mn 9,4 (8,5 ÷ 10,5); SiO₂ 44,6 (44,1 ÷ 45,8); CaO 31,9 (31,1 ÷ 32,8); MgO 1,9 (1,5 ÷ 2,3); Al₂O₃ 8,6 (7,7 ÷ 9,5).

Повышение извлечения марганца на 1,02 %. Применение в шихтовке печи шунгитовой породы в количестве 365 кг/т позволяет экономить 80 кг/т кварцита и 202 кг/т тощего угля. Значительного ухудшения технологического процесса во время использования шунгита замечено не было, однако применение шунгитовой породы при выплавке силикомарганца и его влияние на посадку электродов требует более глубокого изучения.

При обработке шлака карбидом кальция с содержанием CaC₂ 75 %, расчетное количество карбида кальция 51,5 %. Промышленные испытания по применению карбида кальция в качестве активного восстановителя в технологии выплавки силикомарганца проводились на ООО «ЗСЭМЗ».

Химический состав применяемых материалов приведён в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав применяемых материалов

Сырьё	Массовая доля, %										
	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	CaO	MgO	CaC ₂	C _{сво- бодный}	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	P
Марганцевая руда (Бразилия)	44,5	5,5	7,78	7,04	0,10	0,56	0,5				
Марганцевый концентрат МК - 30	26,84	1,16	31,17	3,56	<0,1	9,78	10,38				
Шлак оборотный	31,21	5,8	41,74	15,34	<0,01	23,66	4,55				
Карбид кальция			2,5			15,0	0,5	75,0	1,5	3,5	
Кварцит		1,54	94,5	1,91		0,54	0,12				0,02

Технический анализ применяемого угля марки ТО, массовая доля, % (на рабочую массу): влага 7,5; зола 18,8; летучие 14,2; C_{TB} 59,5.

Карбид кальция (для плавов 1, 2) задавался на подину печи в количестве 500 кг. На третьей плавке карбид кальция не задавался для оценки работы печи только на угле. После набора нагрузки и завалки шихты (12 колош). Две колоши были заданы в середине плавки. Дополнительных добавок не производилось. Весь кремний в виде корольков оборотного шлака растворился в сплаве (238 кг), а также карбид кальция дополнительно восстановил 502 кг кремния из шихтовых материалов и гарнисажа печи.

Состав колоши приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав колоши, кг

№ плавки	1, 2, 3	4, 5	6	7
марганцевая руда (Бразилия)	500	500	400	250
уголь марки ТО	250	230	213	226
шлак оборотный	250		300	510
марганцевый концентрат МК-30	350	350	300	320
доломит		490		
кварцит		100	600	

Для четвертой плавки карбид кальция задавался на подину печи в количестве 500 кг. Далее набор нагрузки и завалки шихты 14 колош. Кварцит задавался вручную с рабочей площадки. Для пятой плавки карбид кальция задавался в количестве 400 кг для оценки работы печи на его уменьшенном количестве. Для плавов 6, 7 карбид кальция задавался на подину печи в количестве 540 кг. Набор нагрузки и завалка шихты 15 колош. Весь кремний в виде корольков оборотного шлака растворился в сплаве (486 кг), а также карбид кальция дополнительно восстановил 692 кг кремния из шихтовых материалов и гарнисажа печи.

Средний химический анализ металла и шлака приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Средний химический анализ металла и шлака

№ плавки	Химический состав металла, %			Химический состав шлака, %					γ_{Mn} , %	γ_{Si} , %
	Mn	Si	Fe	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃		
1	69,7	13,6	8,3	7,7	42,6	22,1	9,0	15,0	77,32	30,57
2	72,6	13,7	9,0	5,4	40,4	28,2	8,4	17,8		
3	72,0	14,8	8,7	24,1	36,4	19,3	5,4	12,3		
4	70,2	17,2	8,6	5,3	38,3	28,4	5,9	17,7		
5	71,3	15,4	8,3	6,1	40,2	24,3	6,4	15,5		
6	70,4	16,2	9,1	6,2	39,8	26,0	6,0	15,9	81,85	55,46
7	66,6	19,3	9,1	6,2	41,1	23,8	5,8	17,6		

Промышленное опробование показало принципиальную возможность выплавки стандартного силикомарганца MnC17 при использовании карбида кальция в качестве активного восстановителя. При этом достигается высокое извлечение марганца (80 %) и кремния (50 %) из любых шихтовых материалов. Также применение карбида кальция дает значительную экономию по расходу электроэнергии (на 500 кВтч/т), экономию по расходу марганцевой руды (в 2 раза). При собственном производстве карбида кальция ожидается снижение производственной себестоимости MnC17.

Выводы:

1. При изучении зависимостей вязкости шлаков от их состава и температуры в диапазоне режимов, близких к плавке силикомарганца выявлена довольно узкая область составов гомогенных шлаковых расплавов с вязкостью менее 7 Пз при 1500 °С, которая еще более сужается при понижении температуры до 1400 °С, а при 1300 °С практически все шлаки имеют вязкость более 10 Пз, и наоборот, при повышении температуры до 1800 °С практически все шлаки обладают высокой жидкотекучестью ($\eta = 0,5 - 2$ Пз).

2. Использование для довосстановления марганца и кремния из шлаков более сильных чем углерод восстановителей позволяет существенно повысить извлечение марганца в металл. Показана возможность повышения извлечения марганца при использовании в качестве восстановителей карбидокремниевых материалов (на 8,8 %) и карбида кальция (на 3,8 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якушевич Н.Ф. Термодинамика первичных шлаков в системе CaO – Al₂O₃ – SiO₂. / Н.Ф. Якушевич, Д.В. Кондратьев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2000. – №. – С. 4 – 9.

2. Атлас шлаков: справочное издание – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

3. Эллиот Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.

4. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов / Н.В. Толстогузов. – М.: Металлургия, 1992. – 239 с.

5. Чепеленко Ю.В. Исследование процесса извлечения марганца из отвальных шлаков. / Ю.В. Чепеленко, С.И. Хитрик, А.П. Ем // Всесоюзная научно-техническая конференция «Производство марганцевых электроферросплавов и пути улучшения использования марганца». – ДМЕТИ: Днепропетровск, 1968. – № 11. – С. 10.

6. Толстогузов Н.В. Исследование кинетических закономерностей восстановления кремнезема углеродом на примере карельского шунгита. В кн. Кинетика, термодинамика и механизм процессов восстановления. Тез докл. / Н.В. Толстогузов, С.Ф. Павлов – М.: Черметинформация, 1986. – 67 с.

УДК 669.55

В.А. Кечин, Е.С. Прусов

ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир

РАФИНИРОВАНИЕ ЦИНКОВЫХ РАСПЛАВОВ ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА

В статье изложены основные принципы прогнозирования степени очистки цинковых расплавов от примеси железа при ликвационного рафинирования и методологические подходы к выбору элементов-присадок. Расчетные и экспериментальные данные показывают, что наибольшая эффективность очистки первичного цинка от железа достигается при использовании кремния как экстрагирующей присадки.

The paper describes the basic principles of forecasting the degree of purification of zinc melts from iron impurity by liquation refining and methodological approaches to the selection of additive elements. Calculated and experimental data shows that the maximum efficiency of primary zinc purification from iron is achieved by using silicon as extracting additive.

Цинк находит широкое применение в различных отраслях промышленности и используется для получения литейных, деформируемых и композиционных сплавов различного назначения, в том числе триботехнических, протекторных, демпфирующих, биосовместимых и др. [1-5]. Современные требования к чистоте первичного цинка, применяемого для получения сплавов, очень высоки. Основными примесями в цинке, полученном электролитическим способом, являются железо, свинец, кадмий, медь, олово и мышьяк [6]. Концентрации этих примесей определяют марку первичного цинка по ГОСТ 3640-94 и зарубежным стандартам. Особенно актуальной является проблема получения цинка с пониженным содержанием железа. Примесь железа вследствие низкой растворимости в цинке (0,01 %) образует хрупкие интерметаллидные соединения ($FeZn$, $FeZn_3$ и др.), существенно снижающие коррозионные, механические и литейные свойства цинка и сплавов на его основе [6-8].

Современные физические и физико-химические методы рафинирования цинковых расплавов от металлических примесей (Fe, Pb, Cd и др.) являются малопроизводительными и сложными с точки зрения конструктивно-технологического исполнения [9-11]. Наибольший интерес при получении цинковых расплавов с низким содержанием железа и других ме-

таллических примесей представляет метод ликвационного рафинирования, легко адаптируемый к условиям действующего промышленного производства. Этот метод основан на использовании в качестве рафинирующих присадок различных металлов, которые при взаимодействии с примесями цинка формируют тугоплавкие фазы, ликвирующие вследствие разницы в плотностях вновь образуемых фаз и расплава [12]. Последующее отделение образовавшихся фаз может быть осуществлено отстаиванием, центрифугированием или фильтрованием цинковых расплавов.

Целью настоящей работы является оценка эффективности ликвационного рафинирования при очистке цинковых расплавов от примеси железа с помощью экстрагирующих присадок.

Выбор элементов-присадок для получения металлических расплавов с низким содержанием примесных элементов с помощью метода ликвационного рафинирования основан на оценке характера взаимодействия элементов Периодической системы с примесями и металлом-основой. Возможность применения того или иного элемента в качестве экстрагирующей присадки при очистке цинковых расплавов определяется величиной его растворимости в цинке и эффективностью взаимодействия экстрагента с примесью. Анализ металлохимических свойств элементов при их взаимодействии с цинком и примесью железа показывает, что они образуют различные типы связи [6, 13]. Выбор элементов, оставленных для последующего рассмотрения в качестве потенциальных рафинирующих присадок, осуществлен с учетом характера их взаимодействия с цинком и примесью железа, а также их стоимости и токсичности. После отсеивания по этим признакам из всех элементов Периодической системы выделены потенциальные элементы-присадки, характеристика взаимодействия которых с цинком и железом представлена в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика взаимодействия элементов-присадок с цинком и примесью железа

Элемент (X)	Система Zn-Fe-X			Источник
	Тип взаимодействия с железом	Растворимость в цинке		
		% масс.	T, °C	
Ti	Химическое соединение	0,019	400	[14]
Mn	Химическое соединение + ограниченный твердый раствор	0,62	416	[15]
		0,017	200	[15]
Al	Химическое соединение + ограниченный твердый раствор	0,42	382	[16]
		0,25	275	[16]
C	Химическое соединение + ограниченный твердый раствор	не взаимодействуют		[17]
Si	Химическое соединение + ограниченный твердый раствор	не взаимодействуют		[18]
S	Химическое соединение + ограниченный твердый раствор	ограниченная смешиваемость в расплаве		[19]

Анализ данных табл. 1 показывает возможность использования элементов С, Si, S (группа А) в качестве рафинирующих присадок для очистки нелегированного цинка от примеси железа. Эти элементы практически не взаимодействуют с цинком или имеют очень малую растворимость в нем, но образуют с железом как химические соединения, так и твердые растворы. Элементы Al, Mn, Ti (группа Б) могут быть использованы для получения цинковых сплавов, одновременно выполняя роль как легирующих элементов, так и рафинирующих присадок.

В табл. 2 приведена характеристика образующихся фаз в системе «цинк-железо-присадка» для выбранных потенциальных экстрагентов при ликвационном рафинировании цинковых расплавов [13, 20].

Таблица 2 – Характеристика основных фаз в системе Zn-Fe-X

Элемент-присадка (X)	Фаза	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³
Группа А			
С	Fe ₃ C	1252	7.69
Si	Fe ₃ Si	1240	7.08
	FeSi ₂	1220	4.75
S	FeS	1194	4.84
	FeS ₂	1171	5.02
Группа Б			
Al	FeAl	1255	5.58
	FeAl ₃	1157	3.85
Mn	Непрерывный твердый раствор	1138	~7.8
Ti	TiFe	1377	6.52
	TiFe ₂	1427	6.84

Анализ данных табл. 2 показывает, что элементы-присадки группы А, имеющие очень низкую растворимость в цинке, а также элементы группы Б, растворяющиеся в цинке в заметных количествах, образуют с железом тугоплавкие химические соединения с температурой плавления выше 1000°С, отличающиеся по плотности от основного металла.

Для теоретической оценки эффективности очистки цинка от металлических примесей с помощью элементов-присадок использованы общие положения теории экстрагирования [21]. Применительно к технологическим процессам очистки цинковых расплавов от железа для расчетов по аналогии с процессами экстрагирования была использована формула периодического процесса для одной стадии экстракции [22]:

$$X = X_0 \frac{K \cdot m}{K \cdot m + L_3} \quad (1)$$

где X_0 – исходная концентрация примеси в металле (цинке), %; X – концентрация примеси после проведения операции экстрагирования, %; K – рав-

новесный коэффициент распределения примеси между фазами ликвидирующей системы; m – масса растворителя (цинка), г; $L_{\text{э}}$ – масса экстрагирующей присадки, г.

Распределение примеси между двумя фазами при заданной температуре определяется величиной равновесного коэффициента распределения K , который приближенно принимается равным отношению величины растворимости железа в расплавленном цинке к величине растворимости железа в твердой присадке (или содержанию присадки в химическом соединении с присадкой), т.е. $C_{\text{Zn}}^{\text{Fe}} : C_{\text{CC}}^{\text{Fe}}$. Расход элемента-присадки рассчитывается с учетом его растворимости в цинке в твердом состоянии. Присадка может не растворяться в основном металле или иметь известную растворимость, определяемую диаграммой состояния системы. Расход элемента-присадки для первого случая: $L = L_{\text{э}}$; для второго $L = L_1 - L_0$, где L_1 – заданное количество элемента-присадки для получения конечной концентрации примеси, L_0 – количество элемента-присадки, растворяющегося в основном металле.

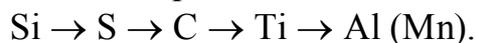
Для системы Zn-Fe- X (где $X = \text{C, Si, S, Al, Mn, Ti}$) выполнены расчеты эффективности экстрагирования примеси железа из цинкового расплава. В расчетах были приняты следующие исходные данные: начальное содержание примеси железа $X_0 = 0,015 \%$ Fe, масса основного металла $m_{\text{Zn}} = 100$ г, температура экстракции примеси $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость железа в цинковом расплаве при этой температуре составляет $0,02 \%$ [6]. Расход экстрагирующей присадки был принят 10-кратным по отношению к концентрации примесного элемента ($L_1 = 0,15 \%$ от массы основного металла). Результаты расчетов представлены в табл. 3. Степень очистки цинка от примеси железа определена по формуле:

$$\eta = \frac{Fe_{\text{исх}} - Fe_{\text{кон}}}{Fe_{\text{исх}}} 100\% \quad (2)$$

Таблица 3 – Результаты расчетов процесса экстрагирования железа из цинка различными элементами-присадками

Элемент-присадка	$K \cdot 10^4$	Растворимость экстрагента в цинке L_0 , %	Расход экстрагента $L_{\text{э}}$, %	Конечное содержание примеси $Fe_{\text{кон}}$, %	Степень очистки η , %
C	3,5	0	0,15	0,0028	81,2
Si	3,0	0	0,15	0,0025	83,3
S	3,2	0	0,15	0,0026	82,6
Al	5,6	0,5	0	0,0150	0
Mn	2,0	0,3	0	0,0150	0
Ti	4,0	0,04	0,11	0,0040	78,3

Из табл. 3 следует, что при 10-кратном расходе экстрагента и исходном содержании железа в цинке 0,015 % элементы-присадки по убыванию их экстрагирующей способности располагаются в следующий ряд:



Оценка степени очистки цинка от железа при принятом 10-кратном расходе экстрагентов показывает, что если элементы группы А обеспечивают удаление из расплава железа при степени очистки 81,2-88,0 %, то из элементов группы Б только титан способствует рафинированию при степени очистки 78,3 %.

На рис. 1 представлены расчетные данные по изменению содержания железа в цинке для различного избытка элементов-присадок по отношению к содержанию железа в цинке. Видно, что если С, Si, С, Ti обеспечивают понижение содержания железа с 0,015 до 0,002...0,004 % при их 10-кратном избытке, то для достижения аналогичного эффекта очистки следует ввести 30-кратный избыток марганца и 50-кратный избыток алюминия. Очевидно, что использование алюминия и марганца при получении цинковых сплавов с низким содержанием железа будет возможно только в случае их присутствия в составе сплава в качестве основных легирующих элементов.

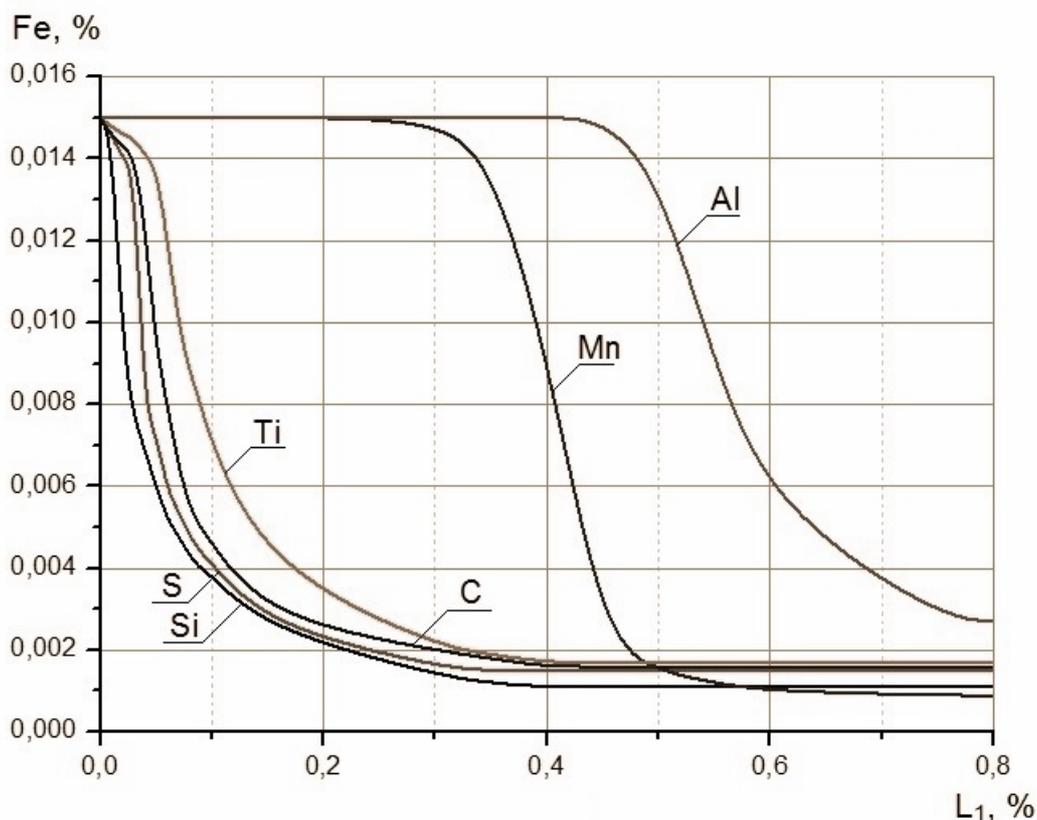


Рисунок 1 – Изменение содержания железа в цинке в зависимости от расхода экстрагента (L₁)

Оценка эффективности очистки цинка с различным исходным содержанием железа при 10-кратном расходе экстрагентов (рис. 2) показала, что если для алюминия и марганца очистка при таких условиях практически не идет, то для других экстрагентов она растет с увеличением загрязненности железом исходного цинка. Видно, что метод ликвационного рафинирования не применим для глубокой очистки первичного цинка с исходным содержанием железа менее 0,003 %. На рис. 3 приведена номограмма для определения расхода экстрагирующих присадок при очистке цинковых расплавов различной чистоты.

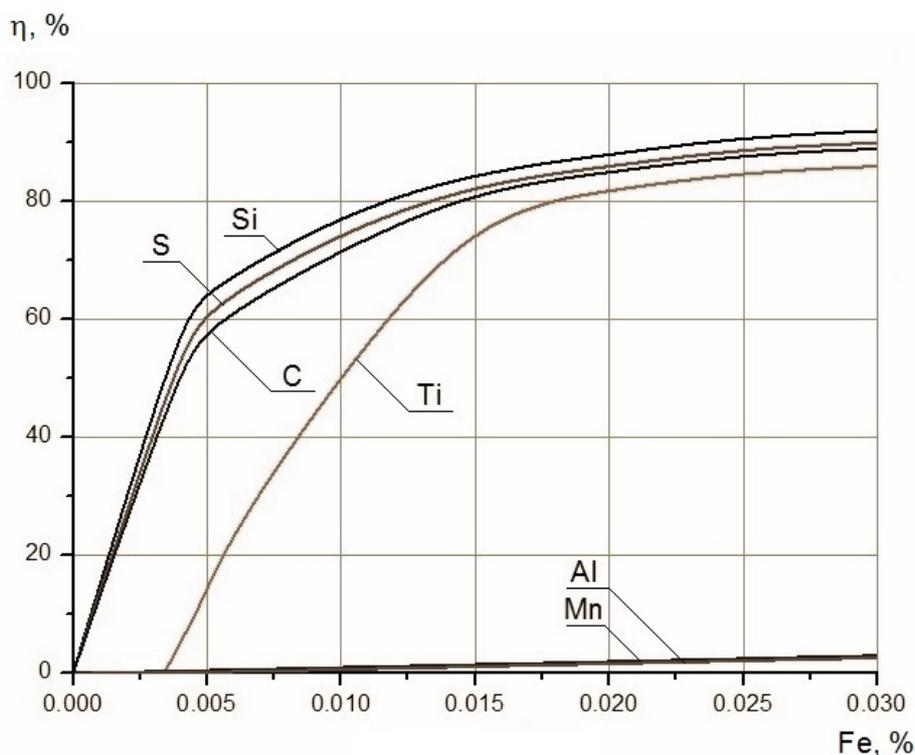


Рисунок 2 – Эффективность очистки цинка (η) различной чистоты при десятикратном расходе экстрагента

Некоторое несовпадение расчетных и экспериментальных данных по эффективности очистки цинка от железа можно объяснить принятыми в расчетах допущениями (полное взаимодействие экстрагентов с примесью железа, использование в расчетах данных равновесных диаграмм состояния для выбранных фаз только одного стехиометрического состава, полное удаление продуктов взаимодействия из расплава и др.), а также возможными потерями и неполным усвоением экстрагентов при введении в расплав. Из рис. 4 видно, что при получении нелегированного цинка только кремний следует рассматривать в качестве эффективной экстрагирующей присадки по отношению к железу. Как и предполагалось, при введении в цинковый расплав алюминия и марганца они частично растворились в цинке и оставались в нем после очистки. При большом расходе присадок

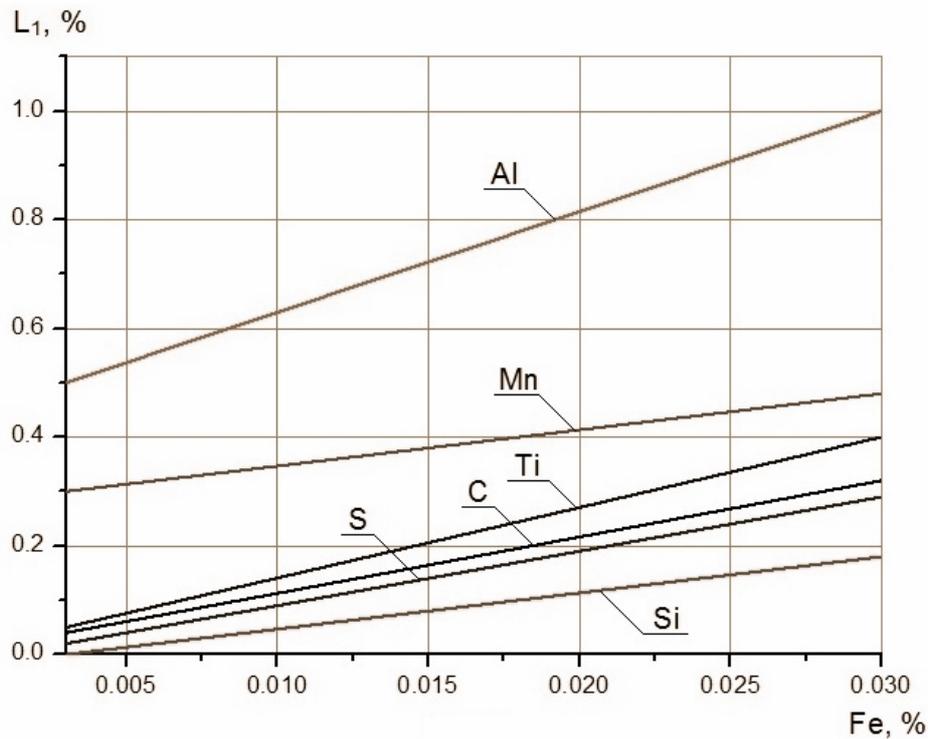


Рисунок 3 – Расход экстрагирующих присадок (L_1) для рафинирования цинка с различным содержанием железа

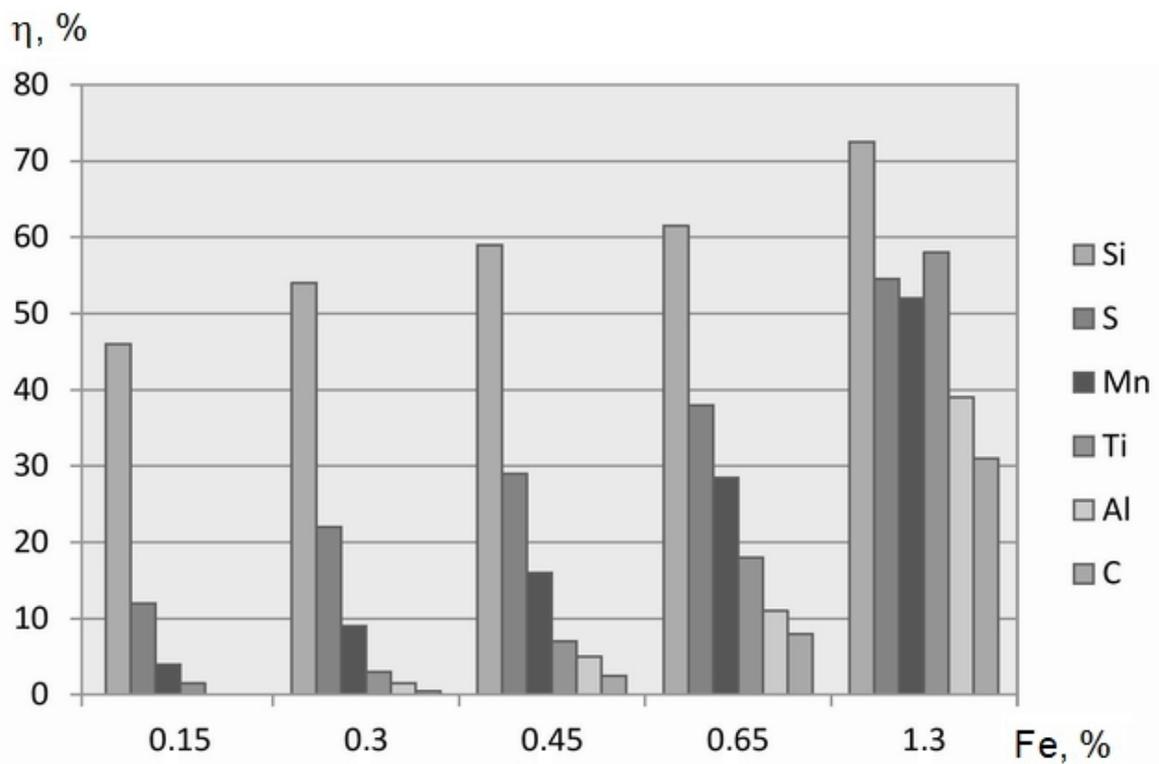


Рисунок 4 – Эффективность очистки цинка от железа рафинирующими экстрагентами

их содержание в цинке достигает высоких значений, определяемых диаграммами состояния и характером взаимодействия с цинком. Очевидно, процесс очистки нелегированного цинка от железа рассматриваемыми присадками будет затруднен в условиях крупномасштабного производства вследствие высокого расхода элементов-присадок. При получении цинковых сплавов ввод алюминия и марганца в качестве легирующих элементов позволяет нейтрализовать вредное влияние железа вследствие образования сложных продуктов взаимодействия. Таким образом, в качестве экстрагирующих присадок при получении нелегированного цинка с пониженным содержанием железа следует использовать кремний, а при получении цинковых сплавов – алюминий и марганец.

Результаты экспериментальных исследований по очистке цинка от примеси железа с помощью элементов-присадок (рис. 4) показывают различную рафинирующую способность используемых присадок.

Выводы

Теоретически обоснованы принципы выбора элементов-присадок для очистки цинковых расплавов от примеси железа методом ликвационного рафинирования.

Показана возможность использования формулы периодического процесса экстрагирования для одной стадии экстракции при оценке эффективности ликвационного рафинирования цинковых расплавов от железа.

Установлена экстрагирующая способность выбранных элементов-присадок при очистке цинковых расплавов от примеси железа.

Для очистки нелегированного цинка целесообразно использовать кремний в качестве экстрагирующей присадки, а для цинковых сплавов – алюминий и марганец.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Birch J. New Alloys for Zinc Casting // *Materials&Design*. – 1990. – Vol. 11. – No. 2. – P. 83-87.
2. Barnhurst R.J. Designing Zinc Alloy Bearing // *J. Mater. Eng.* – 1990. – Vol. 12. – P. 279-285.
3. Прусов Е.С., Коробков М.Б., Кечин В.А. Повышение триботехнических характеристик литых заготовок из цинковых сплавов // *Литейщик России*. – 2014. – № 12. – С. 30-36.
4. Chung D.D.L. Materials for Vibration Damping // *Journal of Materials Science*. – 2001. – Vol. 36. – P. 5733-5737.
5. Li H.F., Xie X.H., Zheng Y.F. et al. Development of Biodegradable Zn-1X Binary Alloys with Nutrient Alloying Elements Mg, Ca and Sr // *Scientific Reports*. 5, 10719; doi: 10.1038/srep10719 (2015).

6. Кечин В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
7. Solozhenko V.L., Kechin V.A. Improving the Electrochemical Properties of Zinc with an Elevated Content of Iron // *Protection of Metals*. – 2001. – Vol. 37. – No. 3. – P. 286-289.
8. Porter F.C. Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys. – New York: Marcel Dekker Inc, 1994.
9. Wang L.Y., Gui W.H., Teo K.L., Loxton R., Yang C.H. Optimal Control Problems Arising in the Zinc Sulphate Electrolyte Purification Process // *Journal of Global Optimization*. – 2012. – Vol. 54. – Iss. 2. – P. 307-323.
10. Muresan L., Maurin G., Oniciu L., Gaga D. Influence of Metallic Impurities on Zinc Electrowinning from Sulphate Electrolyte // *Hydrometallurgy*. – 1996. – Vol. 43. – Iss. 1-3. – P. 345-354.
11. Chen X.-F. The Effects of Impurities on the Current Efficiency in Zinc Electrowinning // *J. Hunan Nonferrous Metals*. – 2006. – Vol. 22. – P. 24-26.
12. Кечин В.А. Теория и практика ликвационного рафинирования металлических расплавов // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. – 2014. – Т.7. – №4. – С. 400-408.
13. Kubaschewski O. Iron - Binary Phase Diagrams. Springer-Verlag. – Berlin, 1982. – 185 p.
14. Murray J.L. The Ti-Zn (Titanium-Zinc) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1984. – Vol. 5. – No. 1. – P. 52-56.
15. Okamoto H., Tanner L.E. The Mn-Zn (Manganese-Zinc) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1990. – Vol. 11. – No. 4. – P. 377-384.
16. Crane L.W. Melting and solidification of Zinc-Aluminium alloys. Aston Univ., Birmingham, 1997.
17. C-Zn (Carbon - Zinc). In: *Thermodynamic Properties of Inorganic Materials. Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1. Vol. 19B5 of the series Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry*. P. Franke, D. Neuschütz (ed.). 2007.
18. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. The Si-Zn (Silicon-Zinc) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1985. – Vol. 6. – Iss. 6. – P. 545-548.
19. Sharma K.C., Chang Y.A. The S-Zn (Sulfur-Zinc) System // *Journal of Phase Equilibria*. – 1996. – Vol. 17. – Iss. 3. – P. 261-266.
20. Perry D.L. (ed.). *Handbook of Inorganic Compounds*. 2nd ed. CRC Press, 2011. – 553 p.
21. Vignes A. *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*, ISTE Ltd, London, and John Wiley & Sons, New York, 2011.
22. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1971. – 504 с.

УДК 504.062.2/47:669

М.Б. Школлер, Е.В. Протопопов, С.Н. Кузнецов, М.В. Темлянцев,
В.П. Иванов *

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

* ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политех-
нический университет», г. Томск

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБЦИОННОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ОКУСКОВАНИЯ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАМОВ

В статье представлены результаты разработки технологии адсорбционного обезвоживания и термохимического окускования конвертерных шламов. Основным продуктом предлагаемой технологии является железо- и углеродсодержащий материал – железокоск, который может быть использован в качестве шихтового компонента для плавки чугуна и стали.

The article presents the results of technology development and thermochemical adsorption dewatering sludge agglomeration converter. The main product of the proposed technology is iron and carbonaceous material that can be used as a component of the charge for the smelting of iron and steel.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки на выполнение СибГИУ научно-исследовательской работы № 2555

При конвертировании стали в зависимости от состава шихты, конструкции агрегата и технологии плавки на тонну стали образуется до 12 – 25 кг тонкодисперсной пыли. Конвертерные шламы являются весьма ценным железосодержащим техногенным сырьем. В частности конвертерные шламы АО «ЕВРАЗ-ЗСМК» содержат до 57 – 65 % железа, основная часть которого представлена оксидом Fe_2O_3 [1 – 3]. Однако при практической реализации технологий рециклинга конвертерных шламов существует ряд проблем. В частности, ввод железосодержащих материалов в доменную печь или конвертер осуществляют в кусковом виде, в связи с этим традиционно дисперсное техногенное сырье (прокатная окалина, пыли, обезвоженные шламы и т.п.) утилизируют посредством добавки в аглошихту [2, 3]. По данным [3] введение мелкодисперсных материалов в аглошихту в количестве более 120 кг/т сопровождается снижением производительности аглоустановки и прочностных характеристик агломерата. Кроме того, на

не имеющих усреднительного склада аглофабриках, применение техногенного сырья разного состава без возможности его контролируемого дозирования негативно отражается на стабильности состава и качестве агломерата [4].

Альтернативой агломерации могут быть технологии окускования или брикетирования. Однако, конвертерные шламы при этом необходимо предварительно обезвоживать. В настоящее время известен ряд способов обезвоживания шламов, состоящих, как правило, из громоздких энергоёмких технологических схем, включающих предварительное удаление влаги (до $20-25\%$) механическими способами (сгущение, и фильтрование), а затем термическое высушивание [5, 6]. Последнее позволяет осушить материал фактически до абсолютно сухого состояния, но интенсивность высокотемпературного воздействия строго ограничена требованиями по пожаро- и взрывоопасности. Термическая сушка как правило требует строительства отдельного производственного корпуса, затрат на топливо и мероприятия по охране труда, безопасности производства и предотвращению загрязнения окружающей среды, что в конечном счете повышает себестоимость получаемого продукта. Например, в структуре себестоимости обогащения угля термическая сушка занимает около половины затрат [7].

Весьма перспективным способом обезвоживания материалов является адсорбционная сушка. Она основана на явлении адсорбции и реализуется посредством смешивания влажного материал с адсорбентом. В качестве адсорбента в общем случае применяют молекулярные сита – комплексные соединения, состоящие из силикатов алюминия, глины, пористого стекла, цеолитов, древесного угля, подготовленные по известной технологии для формирования тонкопористой структуры [8, 9].

Применение отходов производств, попутных и вторичных продуктов – огромный резерв экономии природного сырья [2, 10]. Переработка отходов в 2 – 3 раза дешевле, чем концентратов, получаемых из природного сырья и минералов [11]. В связи с этим применение эффективных технологий по переработке образующихся на предприятиях промышленных отходов является одной из актуальных задач современной металлургии.

В целях решения проблемы рециклинга конвертерных шламов разработан (в разработке принимали участие С.А. Казимиров и И.Е. Ходосов) способ кондиционирования, высоковлажных отходов, включающий их нетермическое адсорбционное обезвоживание в сочетании с последующим термохимическим окускованием [8, 9 – 12]. Принципиальная схема технологии рециклинга конвертерных шламов, реализованная на его основе, представлена на рисунке.

Конвертерный шлак (КШ) из шламонакопителя поступает в сгуститель и затем передается в смеситель-адсорбер, для контакта с мелкозернистым буроугольным полукоксом (БПК), выполняющим функцию адсорбента влаги. Затем смесь БПК+КШ передается на разделение в пневмо-

классификационную установку, откуда более легкий БПК через пылеотделительную систему (циклон, рукавный фильтр) поступает в бункер, откуда забирается на энерготехнологические нужды, а очищенный от пыли воздух сбрасывается в атмосферу. Более тяжелый шлам из пневмоклассификатора переходит через дозирующее устройство в смеситель, туда же поступает из бункера через дозирующее устройство коксующийся уголь.

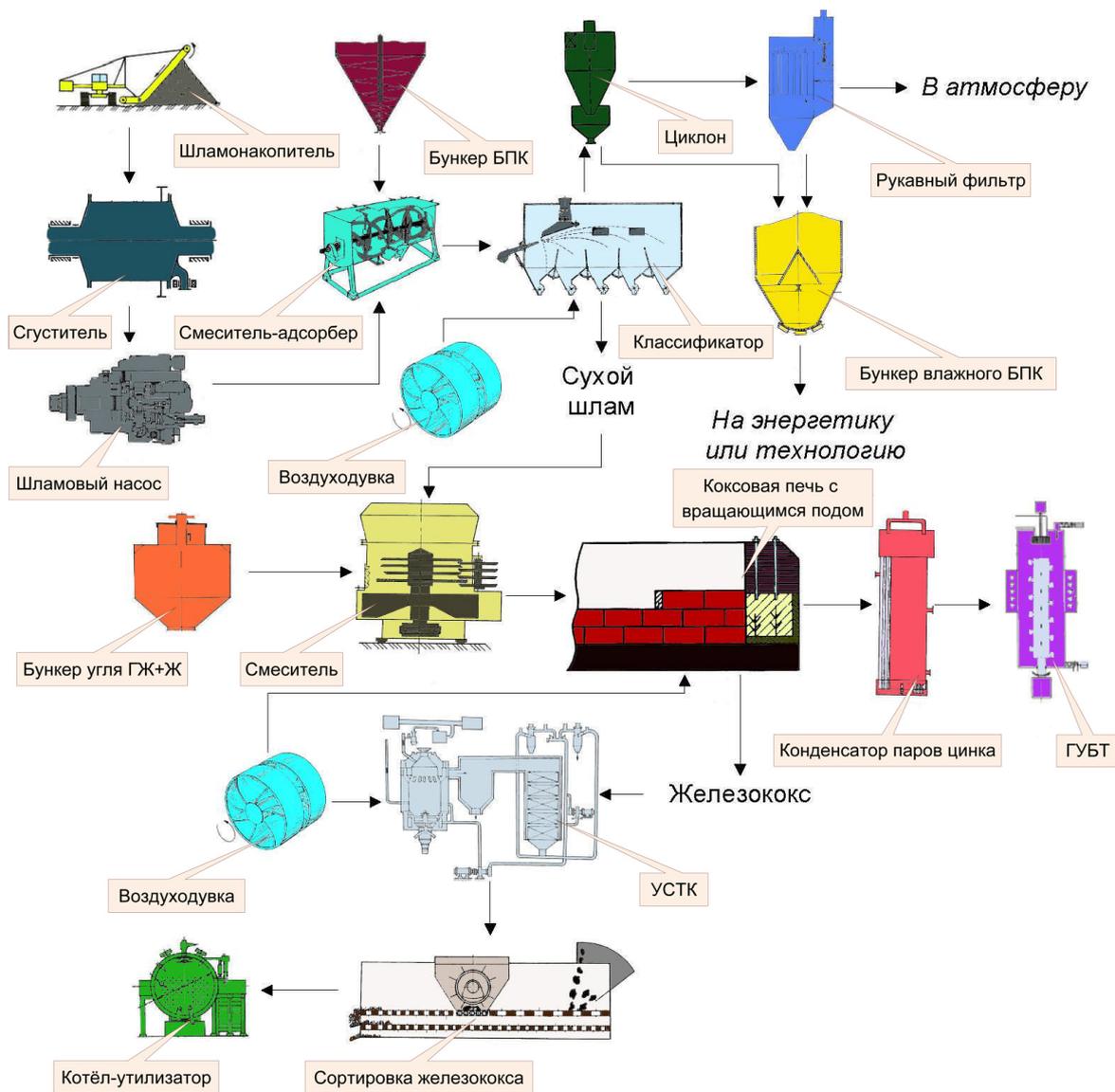


Рисунок – Принципиальная схема процесса кондиционирования влажного конверторного шлама адсорбционным обезвоживанием и термохимическим окучиванием

Полученная в заданном соотношении смесь подвергается термоокислительному коксованию в печи с вращающимся подом. Полученный при конечной температуре 1100 – 1150 °С железокоск охлаждается в агрегате

сухого тушения с котлом-утилизатором и сортируется на классы 0-10 мм, 25-10 мм и +25 мм. Тепло для коксования формируется за счет сжигания над слоем шихты в печи с вращающимся подом выделяющихся газообразных продуктов. Одновременно на конечной стадии коксования (температуры 1050 – 1100 °С) завершаются процессы восстановления оксидов железа до $Fe_{мет}$ и оксидов цинка до $Zn_{мет}$. Продукты сгорания совместно с парами цинка из печи поступают в конденсатор, в котором цинковые пары конденсируются. После конденсатора цинка газообразные продукты поступают для последующего применения в газотурбинной установке.

В рамках разработки основ технологии адсорбционного обезвоживания и термохимического окускования конвертерных шламов выполнен комплекс экспериментальных исследований.

Обезвоживание шламов

Для исследования процесса адсорбционного обезвоживания проведены эксперименты с высоковлажным ($W^f = 50,0 \%$) конвертерным шламом АО «ЕВРАЗ-ЗСМК». Химический состав сухого шлама приведен в таблице 1

Таблица 1 – Химический состав конвертерного шлама

Массовая доля элемента, % масс.								
$Fe_{общ}$	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	SiO_2	K_2O	V_2O_5	Cr_2O_3
46,81	64,05	1,82	4,59	16,68	5,75	0,19	0,069	0,10

Продолжение табл. 1

Массовая доля элемента, % масс.										
C	S	ZnO	CuO	PbO	MnO	Al_2O_3	Na_2O	P_2O_5	$Fe_{мет}$	TiO_2
0,63	0,24	1,11	0,061	0,11	1,08	1,93	0,88	0,32	отс.	0,21

Содержание цинка и свинца в шламах различное и зависит не только от состава сырья, но и от дисперсности пыли.

Оценку гранулометрического состава термически высушенного шлама выполнили на лазерном гранулометре MALVERN-2000 в центре коллективного пользования «Материаловедение» (СибГИУ, г. Новокузнецк).

Анализ полученных данных показывает, что гранулометрический состав твердой части шлама представлен мелкими частицами в диапазоне 0,5-1000 мкм, а максимум гранулометрической кривой приходится на размер около 500 мкм.

В качестве адсорбента использовали твердый остаток пиролиза бурого угля – мелкозернистый буроугольный полукокса (БПК), производимый по технологии «Термококс-КС», на опытно-промышленной установке разреза Березовский-1 [13]. БПК обладает высокоразвитой и хорошо доступ-

ной пористой структурой и соответственно высокими адсорбционной способностью и энергетическими свойствами [8, 9 – 12]. Объем микропор пористой структуры БПК более чем в 10 превышает объем микропор в структуре каменноугольного кокса. В связи с этим адсорбционная способность БПК, близка по этому показателю к традиционным активным углям [8, 9]. По показателю адсорбционной способности БПК незначительно уступает по активности сорбент марки АБГ-Д (ТУ600209591-443-95) и заметно превышает сорбент марки ДАК (ТУ0321002-51577712).

Определение гранулометрического состава БПК показало, что он практически идентичен гранулометрическому составу шлама. В то же время следует отметить, что плотность частиц БПК даже при условии заполнения всего пористого пространства адсорбированной влагой ($1,42 \text{ г/см}^3$) будет более чем 2,5 раза ниже плотности частиц конвертерного шлама ($3,8 \text{ г/см}^3$).

Результаты обезвоживания оценивали по показателю сыпучести материала (ГОСТ 25139-93). В основе определения соотношения БК: шлам, необходимого для получения сыпучей смеси, лежат данные по влажности шлама и адсорбционной способности – БПК.

Предварительные расчеты показали, что при данной влажности шлама 50 % масс и адсорбционной способности - БПК их соотношение в смеси для достижения сыпучего состояния должно быть как 1:1,3. Экспериментальные определения подтвердили правильность расчетных данных (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели качества и сыпучих свойств шлама и смеси шлама с БПК

Продукт	Содержание влаги, W_t^I %	Сыпучесть, г/с
Шлам исходный (грязеподобное состояние)	50,0	0,0
БПК	3,0	25,28
Шлам термически высушенный	1,35	0,0
Шлам+ БПК (время смешивания – 2 мин)	16,55	33,34

При смешивании БПК и конвертерного шлама, первый поглощает влагу, придавая смеси высокую сыпучесть, что имеет важное значение при транспортировке продукта в технологических потоках. В то же время адсорбированная в порах влага переходит в связанное состояние и становится активным участником окислительно-восстановительных процессов.

После приобретения сыпучести смесь шлама и БПК подвергается пневмосепарационному разделению, после которого БПК направляется для технолого-энергетического использования, шлам – на термохимическое окускование для получения кускового железуглеродистого компонента.

Пневмосепарационное разделение БПК и шлама, несмотря на идентичность их грансостава, основано на более чем двукратной разнице в плотности вещества.

Окускование шламов

В разработанной технологической схеме предлагается осуществить термохимический способ окускования шлама в процессе его термоокислительного (восстановительного по отношению к железу) коксования в смеси со спекающимися углями в кольцевой печи (с вращающимся подом) конструкция которой разработана РХТУ им. Менделеева, ВНИИМЕТМАШ и Гипрококсом для получения специальных видов кокса [14].

Для исследований были разработаны смеси: проба 1 концентрат ЦОФ Кузнецкая ГЖ+Ж – 50 % масс. + 50 % масс. конвертерный шлам и проба 2 концентрат угля марки Ж Межэгейского месторождения – 50 % масс. + 50 % масс. конвертерный шлам. Характеристики угольных концентратов приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики угольных концентратов

№ пробы	Теханализ, %				Пластометрия, мм		Петрография		
	W ^r	A ^d	V ^{dat}	S ^d	X	Y	Vt, %	S _R	R
ГЖ+Ж	10,5	7,8	38,0	0,56	17	24	85,0	0,56	0,864
Ж	8,6	8,1	38,2	0,67	-2	34	93,0	0,045	0,853

Выбор такого соотношения компонентов смеси базируется на представлениях о том, что в данном случае шлам является отошающей добавкой к коксующимся углям с высоким выходом летучих веществ и для получения прочного кускового материала необходимо иметь определенный уровень спекаемости смеси. Толщина пластического слоя у пробы 1 составила 10 мм, у пробы 2 – 17 мм.

Для воспроизведения промышленного процесса тепловой обработки (коксования) в кольцевых печах (с вращающимся подом) опытные смеси были подвергнуты нагреву в аппарате пластометрического анализа до температуры 730 °С. В результате удаления летучих веществ из угольной части проб содержание шлама в образцах возросло до 56 – 57 % масс. Установлено увеличение в химическом составе шлама содержания FeO с 1,82 до 14,3 % масс и появление в количестве 2,03 % масс Fe_{мет.} Содержание в образцах оксидов цинка составило 0,48 % масс.

Далее образцы, прошедшие пластометрические исследования нагревали в печи Таммана в течение 30 мин до температуры завершения процесса коксования (1050 – 1100 °С). Прокаливание сопровождалось процес-

сами твердофазного восстановления железа. В частности степень восстановления до $Fe_{мет}$ в пробе 1 составила 84,9 % масс, в пробе 2 – 94,4 %.

Полученный в результате серии экспериментов продукт железоккок (феррококк) содержит 35 – 39 % $Fe_{мет}$ и 45 – 49 % С, содержание ZnO не превышает 0,017 %, прочность на сжатие составляет 2,8 МПа.

Полученный продукт имеет широкую область применения в качестве железо- и углеродсодержащего шихтового компонента. Помимо использования в доменном производстве практический интерес представляет его применение в технологии конвертерной плавки, в том числе с элементами жидкофазного восстановления [15, 16].

Выводы: Полученные в данной работе результаты свидетельствуют, что на основе изученных принципов кондиционирования влажных конвертерных шламов адсорбционным обезвоживанием и термохимическим окискованием возможна разработка эффективной технологии их утилизации с получением железоккокса, пригодного для использования в доменных и сталеплавильных агрегатах, без сложного механо-термического обезвоживания, и брикетирования со связующим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толочко А.И., Славин В.И., Супрун Ю.М., Хайрутдинов Р.М. Утилизация пыли и шламов в чёрной металлургии. – М.: Металлургия, 1990. – 206 с.
2. Черепанов К.А., Абрамович С.М., Темлянцев М.В., Темлянцева Е.Н. Рециклинг твердых отходов в металлургии. – М.: Флинта: Наука, 2004. – 212 с.
3. Кузнецов С.Н., Волынкина Е.П., Протопопов Е.В., Зоря В.Н. Металлургические технологии переработки техногенных месторождений, промышленных и бытовых отходов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2014. – 294 с.
4. Носков В.А., Маймур Б.Н., Можаренко Н.М. Подготовка брикетированием мелкофракционных отходов горно-металлургического и машиностроительного комплексов Украины к утилизации в металлургических агрегатах // Металлургическое и горнорудное производство. – 2002. – № 1. – С. 119-122.
5. Барышников В.Г., Горелов А.М., Папков Г.И. и др. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии. В 2-х т. – М. Экономика. 1986, – 344 с.
6. Добровольский И.П., Рымарев П.Н. Перспективная технология переработки шламов конвертерного производства стали и замасленной окалины // Вестник Челябинского государственного университета. – 2010. – № 8 (189). – Экология. Природопользование. – Вып. 4. – С. 40–45.

7. Кириллов К.М., Козлов В.А., Чернышева Е.Н. Инновационная сушка «Кронос». Глубокое нетермическое обезвоживание угля и минералов // Уголь. – 2015. – № 6. – С. 54 – 56.
8. Shkoller M.B., Kazimirov S.A., Temlyantsev M.V., Basegskiy A.E. Conditioning of coal-enrichment waste with high moisture and ash content. // Coke and Chemistry. – 2015. Vol. 58. – № 12. – PP. 482-486.
9. Школлер М.Б., Казимиров С.А., Темлянцев М.В., Базегский А.Е. Кондиционирование угольных отходов с высоким содержанием влаги и золы // Кокс и химия. – 2015. – № 12. – С. 32 – 37.
10. Практика и перспективы использования твердых углеродсодержащих отходов в качестве топлива для теплоэнергетических агрегатов / В.И. Багрянцев, С.А. Казимиров, А.И. Куценко, А.П. Подольский, А.А. Рыбушкин, М.В. Темлянцев // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2013. – № 3 (5). – С. 33 – 37.
11. Добровольский И.П., Чернявский И.Я., Абызов А.Н., Козлов Ю.Е. Переработка и утилизация промышленных отходов Челябинской области. – Челябинск: Изд-во ЧелГУ, 2000. – 256 с.
12. Школлер М.Б., Прокопович Е.А., Кудашкина С.А. Термохимический способ окускования дисперсных материалов // Кокс и химия. – 2010. – № 3 – С. 13-15.
13. Исламов С. Р. Энерготехнологическая переработка угля. – Красноярск: ООО «Поликор», 2012. – 224 с.
14. Школлер М.Б., Протопопов Е.В., Юрьев А.Б. Энерготехнология твердого топлива. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2015. – 247 с.
15. Разработка технологии конвертерной плавки с элементами жидкофазного восстановления при переработке техногенных отходов / С.Н. Кузнецов, Е.В. Протопопов, А.В. Амелин, С.В. Фейлер // В сборнике: Сборник трудов XIV международного конгресса сталеплавателей и производителей металла. – 2016. С. 660-664.
16. Thermodynamic principles in the liquid-phase reduction of oxides in an oxygen converter / I.A. Zhibinova, K.M. Shakirov, E.V. Protopopov, M.K. Shakirov // Steel in Translation. – 2009. – Т. 39. – № 2. – С. 108 – 110.

УДК 621.789

М.В. Темлянцев, А.А. Уманский, В.Я. Целлермаер

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ВНЕДРЕНИЮ ТЕРМОУРОЧНЕНИЯ ФАСОННЫХ ПРОФИЛЕЙ В ПОТОКЕ СОРТОВЫХ ПРОКАТНЫХ СТАНОВ

По результатам проведенного анализа современных конструктивных решений по устройству и размещению установок термического упрочнения фасонных профилей проката на сортовых станах показано, что с точки зрения обеспечения компактности расположения установок, а также достижения их универсальности и повышения технико-экономических показателей работы наиболее целесообразным вариантом является построение схемы установок по блочному принципу.

According to the results of the analysis of modern design solutions on the device and placement of installations of thermal hardening shaped rolled profiles section mills it shows that in terms of compactness of the plant layout, as well as achieve their universality and improve technical and economic performance of most feasible option is to build a circuit installations block architecture.

Эффективность использования технологий термомеханической обработки проката определяется возможностью значительного повышения прочностных свойств. Практический опыт свидетельствует, что термоупрочнение сортовых прокатных профилей из рядовых или экономнолегированных марок стали позволяет достичь уровня механических свойств проката легированных сталей.

Проведенный анализ литературных и производственных данных показал, что технология термического упрочнения проката на сортовых станах в отечественной металлургии применяется в основном для арматурных профилей. В частности производство термоупрочненной арматуры успешно освоено на Западно-Сибирском металлургическом комбинате (АО «ЕВРАЗ ЗСМК») [1-4], Магнитогорском металлургическом комбинате [5], Череповецком металлургическом комбинате (АО «Северсталь») [6].

При этом наибольшее распространение получили методы высокотемпературной термической обработки путем закалки металла непосредственно после горячей деформацией без дополнительного нагрева [7-14]. Закалка в этом случае производится за счет ускоренного охлаждения раската при интенсивной подаче охлаждающего реагента на поверхность проката [15]. Отсутствие дополнительной операции по нагреву металла перед проведением термоупрочнения позволяет достичь экономии топлива, обеспечить высокую производительность прокатного стана.

В последнее время технологии принудительного охлаждения с температуры конца прокатки начинают применяться при производстве фасонных профилей. Однако опыт массового производства фасонного термоупрочненного проката на сегодняшний день имеется только на непрерывном среднесортном стане «450» АО «ЕВРАЗ ЗСМК» [16]. На данном прокатном стане освоено производство термически упрочненных фасонных профилей из низколегированных сталей, в частности уголковых профилей, двутавровых балок, швеллеров, специального взаимозаменяемого профиля (СВП). Согласно разработанной технологии [17, 18] ускоренному охлаждению на первой стадии подвергаются наиболее массивные элементы фасонных профилей (рисунки 1 а, б), после проведения которого принудительному охлаждению подвергаются профили целиком (рисунки 1 в, г).

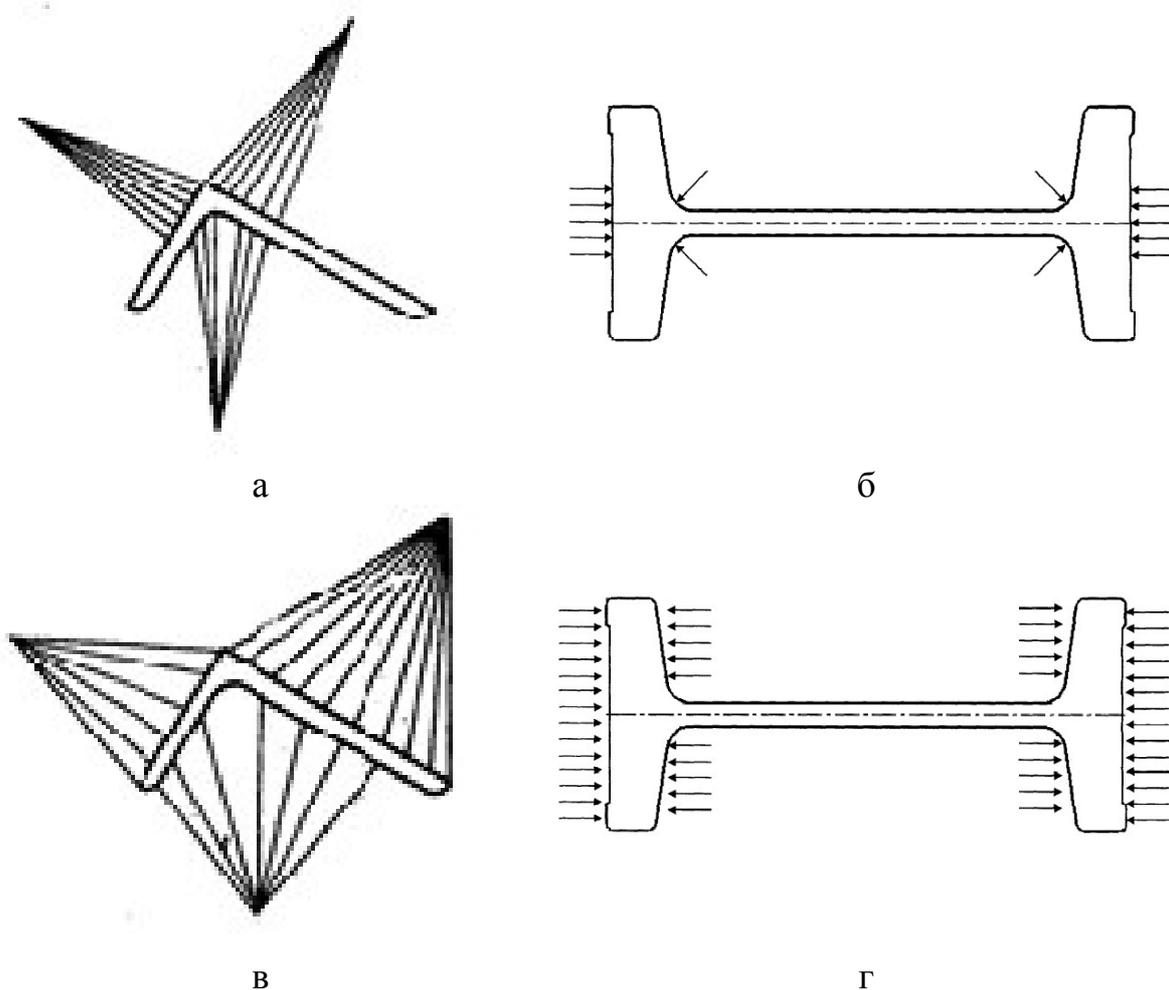


Рисунок 1 – Схема ускоренного охлаждения фасонных профилей: охлаждение наиболее массивных элементов уголкового профиля (а) и двутавровой балки (б); вторая стадия охлаждения уголкового профиля (в) и двутавровой балки (г)

Имеющиеся данные свидетельствуют [19-21], что механические свойства фасонных профилей из стали 09Г2С соответствуют требованиям ГОСТ 19281-2014 по всем показателям для классов прочности 295 и 325.

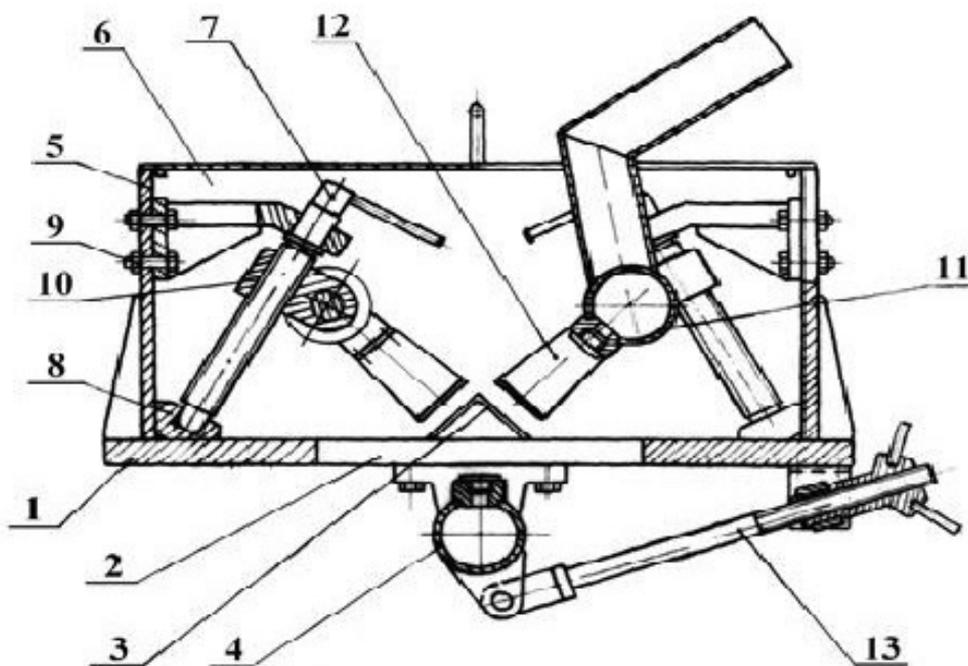
В странах СНГ аналогично опыту отечественной металлургии технологии термического упрочнения проката на сортовых станах применяются в основном для арматурных профилей, в частности производство термоупрочненной арматуры осуществляется на комбинате «Криворожсталь» (Украина) [22], Белорусском металлургическом заводе [23].

Следует отметить, что применительно к фасонным профилям за рубежом, в основном, имеется опыт использования технологий термоправки проката, основной целью которой является предупреждение искривления профиля, а не повышение механических свойств металла [24].

В частности имеется опыт внедрения установок термоупрочнения-термоправки производства Энергосталь-УкрНИИМет (Украина, г. Харьков) на Макеевском металлургическом комбинате (МакМК), Енакиевском металлургическом заводе [24]. Установка, вариант конструкции которой представлен на рисунке 2, располагается непосредственно за последней клетью стана. Охлаждение производится в две стадии. На первой стадии охлаждаются наиболее массивные участки сечения, на второй – сечение профиля целиком. Для осуществления транспортирования проката через секции охлаждения установлены трайберы с фасонными роликами, соответствующими форме прокатываемых профилей, секции снабжены универсальными форсуночными устройствами со щелевыми или круглыми отверстиями. Установки спроектированы таким образом, что не нуждаются в существенном изменении оснастки при переходе на другие типоразмеры профилей.

На ОАО «Молдавский металлургический завод» («ММЗ») имеется опыт использования усовершенствованной установки «Thermex» для термоупрочнения уголкового профиля и швеллеров [24]. В разработанной установке несущие уголки помещаются в ванну секции охлаждения линии «Thermex», а между ними по входным направляющим подается прокат. В работу в зависимости от профиля и цели водяного охлаждения вводятся от 2 до 4–5 секций. Для обеспечения эффекта термической правки в первый период проводится охлаждение только массивных участков у вершин(ы) профиля, а затем в последующих секциях все участки профиля охлаждаются равномерно. Для упрочнения фасонных профилей применяются более интенсивное охлаждение, в особенности в последних секциях.

Выбор интенсивности охлаждения проката на «ММЗ» осуществляется эмпирически. По полученным результатам термоупрочнение равнополочных уголков шириной полки 25–50 мм и толщиной 3–5 мм и швеллеров № 5 из стали 09Г2С приводит к увеличению предела текучести до уровня не менее 450 МПа при исходных значениях для нетермоупрочненного проката – 330 МПа.



- 1 – основание; 2 – щели для сброса воды; 3 – охлаждаемый профиль; 4, 10, 11 – коллектора; 5 – стенка желоба; 6 – фланец; 7 – винт; 8 – подпятник, гайки; 9 – фиксатор; 12 – направляющая; 13 – тяга

Рисунок 2 – Конструкция универсального устройства для термоупрочнения фасонных профилей УкрНИИМет (Украина)

Компанией «STG» (Италия) предложена для несимметричных профилей (неравнополочный уголок, полособульб) система форсуночного водяного охлаждения в две стадии [25]: на первой – интенсивное охлаждение массивной части профиля с воздушной отсечкой воды от других участков профиля, на второй – общее охлаждение всех частей сечения профиля.

Заслуживает внимания конструктивное решение ОАО «ВНИИМТ» по внедрению технологии термоупрочнения фасонных профилей решения на среднесортном стане «350» АО «Северсталь» [25]. Разработанная ОАО «ВНИИМТ» установка для термоупрочнения построена по блочному принципу: на подвижной раме каждого блока в защитный кожух с крышками последовательно устанавливаются несколько секций охлаждения. На этих же рамах параллельно секциям охлаждения смонтирован рольганг с межроликowymi проводками. Подвижные рамы имеют возможность перемещения перпендикулярно оси прокатки по неподвижным основаниям. Таким образом, возможно перемещение в линию прокатки рольганга взамен секций установки термоупрочнения и обратное перемещение.

Данный принцип компоновки позволяет вводить в линию прокатки необходимое по технологии количество секций охлаждения, что, в свою

очередь, обеспечивает предотвращение износа центрирующих элементов незадействованных секций охлаждения. Также обеспечивается возможность проведения подготовительных работ по настройке установки термоупрочнения параллельно с прокаткой по обычной технологии, то есть без остановки прокатного стана.

Само охлаждающее устройство конструктивно состоит из следующих элементов:

- система охлаждения;
- система ориентации проката относительно форсунок системы охлаждения при транспортировке через устройство термоупрочнения;
- кожухи защиты от разбрызгивания воды за пределы рольганга;
- распределительный узел подвода воды на систему охлаждения.

Секция охлаждения уголкового проката состоит из двух коллекторов охлаждения верхней и двух коллекторов охлаждения нижней части полок уголка, одного верхнего и одного нижнего коллектора дифференцированного охлаждения наиболее массивной части профиля. Предлагается по три форсунки сверху и снизу – две из них интенсивно охлаждают массивную вершину снизу и сверху.

Секция охлаждения швеллеров состоит из двух коллекторов охлаждения верхней и двух коллекторов охлаждения нижней стороны стенки швеллера, двух коллекторов наружного охлаждения и двух коллекторов внутреннего охлаждения боковых стенок (полок) швеллера, двух коллекторов дифференцированного охлаждения наиболее массивной части профиля. Предложено использовать до 5-ти форсунок сверху и три форсунки снизу.

Спроектированное ОАО «ВНИИМТ» устройство термоупрочнения фасонного проката стана «350» АО «Северсталь» устанавливается на месте рам секций существующего устройства термоупрочнения арматуры. Устройство охлаждения имеет длину 28 м состоит из 5 секций.

Блочный принцип компоновки позволяет обеспечить универсальность установки термоупрочнения – возможности проведения закалки для широкого сортамента профилированных проката (уголки равнополочные и неравнополочные, швеллеры, двутавровые балки) и возможности варьирования режимов термоупрочнения. Кроме этого, возможность ввода в линию прокатки необходимого по технологии количества секций охлаждения обеспечивает предотвращение износа центрирующих элементов незадействованных секций охлаждения. Также обеспечивается возможность проведения подготовительных работ по настройке установки термоупрочнения параллельно с прокаткой по обычной технологии, то есть без остановки прокатного стана. В подтверждение эффективности блочного принципа компоновки установок термоупрочнения можно привести пример действующих установок термоупрочнения арматурного проката, в частности ус-

тановки подобного типа на стане «280» литейно-прокатного завода (г. Ярцево).

Таким образом, с точки зрения обеспечения компактности расположения установок, снижения технологических простоев на ремонты и переналадку оборудования, а также достижения их универсальности, наиболее целесообразным вариантом является построения схемы установок термоупрочнения фасонных профилей на сортовых станах по блочному принципу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзатулов Р.С. Освоение массового производства экономичной арматурной стали повышенной надежности класса А400С для железобетона / Р.С. Айзатулов [и др.] // Сталь. – 1998. – № 6. – С. 53-58.

2. Чинокалов В.Я. Оптимальные режимы упрочнения арматуры класса А500С после прокатки с повышенной скоростью / В.Я. Чинокалов [и др.] // Сталь. – 2003. – № 1. – С. 94-96.

3. Юрьев А.Б. Прерывистое охлаждение в потоке стана 450 стальной арматуры большого диаметра / А.Б. Юрьев, В.Я. Чинокалов, В.Е. Громов, Л.М. Полторацкий, В.Д. Сарычев // Тр. 4-го конгресса прокатчиков. Т. 1. – М., 2002. – С. 301-304.

4. Юрьев А.Б. Оптимизация технологии упрочнения стержневой арматуры диаметром 32-40 мм класса А500С / А.Б. Юрьев, В.А. Недорезов, В.Я. Чинокалов, А.Г. Клепиков, Н.В. Мыскова // Сталь. – 2002. – № 2. – С. 68-69.

5. Тахаутдинов Р.С. Производство термомеханически упрочненной арматуры на мелкосортном стане 250-1 Магнитогорского металлургического комбината / Р.С. Тахаутдинов // Черная металлургия. Бюлл. НТИ. – 2003. – № 12. – С. 47-48.

6. Киркин Д.С. Исследование и совершенствование процесса ускоренного охлаждения проката в линии сортовых станов: дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.14.04 / Киркин Дмитрий Сергеевич. – Череповец, 2007. – 184 с.

7. Смирнов М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливец, Л.Г. Журавлев – М.: Изд-во: Наука и технологии, 2002. – 519 с.

8. Бровкин В.Л. Анализ существующих технологий ускоренного охлаждения сортового проката и его влияние на структуру и механические свойства металла // В.Л. Бровкин, Т.В. Анурова, Ю.Н. Радченко, В.В. Коваленко // Металлургическая теплотехника. – 2010. – Вып. № 2 (17). – С. 14-22.

9. Бабич В.К. Термическое и термомеханическое упрочнение сортового проката / В.К. Бабич // Черная металлургия. Бюлл. НТИ. – 1987. – № 15. – С. 34-43.

10. Коваленко В.В. Исследование структуры и свойств горячекатаного металла после термомеханической обработки / В.В. Коваленко, В.Л. Бровкин, Ю.Н. Радченко // Теория и практика металлургии. – 2007. – № 1. – С. 39–42.
11. Полевой Е.В. Опыт воздушоструйной термической обработки головки железнодорожных рельсов стали марки Э76Ф с использованием тепла прокатного нагрева / Е.В. Полевой, М.В. Темлянецв, А.М. Юнусов, О.П. Атконова // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2015. – № 1 (11). – С. 5-10.
12. Волков К.В. Моделирование воздушоструйной закалки с печного нагрева железнодорожных рельсов / К.В. Волков, Е.В. Полевой, М.В. Темлянецв, О.П. Атконова, А.М. Юнусов, А.Ю. Сюсюкин // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. – № 3 (9). – С. 17-23.
13. Минаев А.А. Совмещенные металлургические процессы: Монография / А.А. Минаев – Донецк : Технопарк ДонГТУ УНИТЕХ, 2008. – 552 с.
14. Уманский А.А. Оптимизация режимов прокатки на мелкосортном стане 250-2 / А.А. Уманский, Ю.А. Мартьянов // Металлург. – 2014. – № 6 – С. 108-113.
15. Евсеев С.Л. Совершенствование технологии ускоренного охлаждения проката / С.Л. Евсеев, П.В. Гулов, А.С. Попов, А.А. Паршин // Сталь. – 2009. – № 12. – С. 39-41.
16. Темлянецв М.В. Анализ перспективных технологических решений по организации термического упрочнения фасонных профилей на современных сортовых прокатных станах / М.В. Темлянецв, А.А. Уманский, В.Я. Целлермаер // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2016. – № 3 (17). – С. 4-7.
17. Пат. 2457257 Российская Федерация, МПК С 21 D 1/02 В 21 В 45/02. Способ изготовления прокатных изделий углового профиля / Юрьев А.Б., Чинокалов В.Я., Зезиков М.В. [и др.]; патентообладатель ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». – № 2011124983/02; заявл. 17.06.2011; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 21. – 6 с.
18. Пат. 2495826 Российская Федерация, МПК С 21 D 8/00 С 21 D 1/02. Способ изготовления двутавра для монорельсовых шахтных дорог / Юрьев А.Б., Ефимов О.Ю., Чинокалов В.Я. [и др.]; патентообладатель ОАО «ЗСМК». – № 2010113842/02; заявл. 08.04.2010; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 22. – 6 с. ил.
19. Белов Е.Г. Влияние упрочняющих обработок на структуру и свойства фасонного стального проката и чугунных валков / Е.Г. Белов, В.Е. Громов, О.Ю. Ефимов, В.Я. Чинокалов // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. – 2011. – № 28. – С. 128-133.

20. Белов Е.Г. Влияние ускоренного охлаждения на формирование структурно-фазовых состояний и механических свойств двутавра / Е.Г. Белов [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2009. – № 3. – С. 62-68.

21. Белов Е.Г. Формирование структуры и механических свойств при ускоренном охлаждении двутавровой балки / Е.Г. Белов [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 2. – С. 33-37.

22. Губинский В.И. Теплотехническое совершенствование процесса термоупрочнения арматурного проката на ОАО «КГМК «Криворожсталь» / В.И. Губинский // Теория и практика металлургии. – 2004. – № 3-4. – С. 139-141.

23. Щербаков В.И. Разработка режимов термоупрочнения арматурной стали № 25-36 в условиях стана 320 БМЗ / В.И. Щербаков, Г.А. Курбатов, В.А. Тищенко // Литье и металлургия. – 2002. – № 2. – С. 27-29.

24. Сычков А. Б. Оборудование и технология для термомеханического упрочнения фасонного профиля / А.Б. Сычков, С.О. Малашкин // Теория и технология металлургического производства. – 2014. – № 2(15). – С. 96-100.

25. Референция центра новых систем охлаждения и технологий термоупрочнения металлов. – Екатеринбург: ВНИИМТ, 2010. – 2 с.

УДК 621.791:624

А.А. Уманский¹, А.В. Головатенко², В.Н. Кадыков¹, В.В. Дорофеев²

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

² АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк

РАЗВИТИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ РАСЧЕТА СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВНОВЬ ОСВАИВАЕМЫХ МАРОК СТАЛИ (НА ПРИМЕРЕ ХРОМИСТОЙ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ)

Проведенный анализ существующих методик расчета сопротивления пластической деформации сталей и сплавов позволил выявить ряд их существенных недостатков, не позволяющих считать данные методики пригодными для теоретического определения прогнозных значений сопротивления деформации вновь осваиваемых марок стали. На основании экспериментальных исследований сопротивления пластической деформации рельсовой стали марки Э78ХСФ разработана методика численного опреде-

ления данного параметра при изменяющихся термомеханических параметрах прокатки и нестабильном химическом составе рельсовых сталей. Адекватность предложенной методики расчета подтверждена исследованиями энергосиловых параметров прокатки в условиях действующего универсального рельсобалочного стана АО «ЕВРАЗ ЗСМК».

The analysis of existing methods of calculation of steels and alloys plastic deformation resistance revealed a number of significant shortcomings that do not allow to consider these techniques useful for determining the theoretical predicted deformation resistance values of the newly developed steels. On the basis of experimental studies of plastic deformation resistance brand E78HSF steel rail developed a method of numerical determination of this parameter when changing the parameters of the thermomechanical rolling and volatile chemical composition of rail steel. The adequacy of the proposed method of calculation is confirmed by studies of energy-power parameters of rolling under the existing universal rolling mill JSC "EVRAZ ZSMK".

Согласно общепринятым представлениям сопротивление пластической деформации (СПД) металлов и сплавов представляет собой напряжение одноосного растяжения или сжатия в условиях развитой пластической деформации. Практическая значимость точного определения значений СПД при проектировании новых режимов прокатки обусловлена тем, что указанный показатель входит в качестве сомножителя в формулу для расчета усилия прокатки и, следовательно, от него напрямую зависят энергосиловые параметры процесса. Соответственно использование неверных значений указанного показателя при расчетах приводит либо к повышенному износу основного и вспомогательного оборудования прокатных станков, либо к необоснованному снижению их производительности.

К настоящему моменту накоплен значительный объем экспериментальных данных о СПД различных марок сталей и сплавов. В ряде работ [1, 2] проведена систематизация указанных данных в формате кривых течения – зависимостей СПД от степени деформации при различных температурах и скоростях деформации.

Целым рядом авторов сделаны попытки аппроксимации экспериментальных данных о зависимости СПД от термомеханических параметров деформации (температуры, скорости и степени деформации). В работе [3] А.Л. Остапенко с соавторами приводят более 40 вариантов формул для расчета СПД.

В качестве общей характерной особенности большинства таких методик численного определения СПД, являющейся одновременно и их недостатком, можно отметить ограничение области применения. Наличие в формулах «базовых» значений СПД (СПД при определенных термомеханических параметрах деформации) и эмпирических коэффициентов (констант) обуславливает возможность их использования только для определенных марок сталей и сплавов, где указанные параметры были определены заранее. При этом диапазон применения таких формул дополнительно

ограничен определенным интервалом изменения термомеханических параметров.

Так, например, А.В. Третьяковым и В.И. Зюзиным [4] предложена следующая формула для расчета СПД:

$$\sigma_S = \sigma_{o.д.} \cdot \frac{A_1 \cdot A_2 \cdot A_3 \cdot \varepsilon^{m_2} \cdot u^{m_3}}{e^{m_1 t}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{o.д.}$ – базисное значение сопротивления деформации при температуре прокатки 1000 °С, относительной деформации 0,1 и скорости деформации 10 с⁻¹; ε – относительная деформация; u – скорость деформации, с⁻¹; t – температура деформации, °С. $A_1, A_2, A_3, m_1, m_2, m_3$ – эмпирические коэффициенты; e – число Эйлера.

Значения приведенных эмпирических коэффициентов получены авторами только для пяти марок стали (Ст.45, 12ХН3А, 4Х13, Х17Н2, Х18Н9Т), а область применения указанной формулы ограничена следующими диапазонами изменения параметров: относительной деформации – от 0,05 до 0,40, скорости деформации – от 0,1 до 100 с⁻¹, температуры – от 900 до 1200 °С.

К недостатку вышеприведенной методики расчета СПД и подобных ей методик также следует отнести принимаемое допущение, что изменение содержания химических элементов в стали, в рамках допустимого стандартами интервала для конкретной марки, не оказывает значимого влияния на СПД. То есть значения эмпирических коэффициентов, входящих в состав расчетных формул, являются неизменными для каждой марки стали.

Рядом авторов предприняты попытки создания более универсальных методик расчета СПД, в которых предложены аналитические зависимости базисного значения сопротивления деформации и эмпирических коэффициентов от концентрации химических элементов в стали.

В качестве примера такой методики можно привести формулу Л.В. Андreyюка [5]:

$$\sigma_S = S \cdot \sigma_0 \cdot u^a \cdot (10 \cdot \varepsilon)^b \cdot \left(\frac{\theta}{1000} \right)^c, \quad (2)$$

где σ_0 – базисное сопротивление деформации при температуре прокатки 1000 °С, логарифмической степени деформации 0,1 и скорости деформации 1 с⁻¹; S, a, b, c – расчетные коэффициенты.

Автором установлены численные зависимости базисного значения сопротивления деформации и эмпирических коэффициентов от содержания 13 химических элементов, в том числе микролегирующих добавок.

Несмотря на универсальность методики Л.В. Андreyюка, ее применение не обеспечивает достаточно высокую сходимость расчетных и практических данных для всех марок стали, что в частности показано в А.Л. Остапенко с соавторами в работе [6]. В качестве решения данной проблемы

А.Л. Остапенко реализован подход, заключающийся в подборе методики расчета СПД индивидуально для каждой конкретной марки стали путем сравнительного анализа расчетных и фактических значений СПД при различных термомеханических параметрах прокатки. Безусловным недостатком такого подхода является его трудоемкость.

С целью снижения погрешности прогнозирования значений СПД М.Я. Бровман предлагает [7] определять данный параметр не конкретным числом, а диапазоном значений при определенном сочетании термомеханических параметров деформации. Для обозначения указанного диапазона значений автором вводится термин интервал равной вероятности (ИРВ). Величина ИРВ в численном измерении составляет от 12 % до 20 % от СПД, при этом ИРВ имеет большую величину для высоколегированных сталей.

В дополнении к вышеуказанным недостаткам существующих методик определения СПД следует отметить, что они позволяют получать достоверные данные только для возрастающих кривых в координатах СПД – степень деформации. При ином характере зависимостей (например, кривые с выраженным максимумом) расчетные значения СПД имеют значительную погрешность, что проиллюстрировано С.В. Карповым в работе [8] на примере стали марки 09Г2ФБ.

В целом следует констатировать, что, несмотря на значительное количество формул для численного определения СПД, применение имеющихся методик не позволяет получать стабильно низкую погрешность расчетных данных относительно фактических значений СПД.

Проблема отсутствия универсальных методик теоретического определения истинных значений СПД усугубляется практически полным отсутствием экспериментальных данных о СПД ряда вновь осваиваемых марок стали (IF-стали, сверхнизкоуглеродистые стали и т.д.).

Таким образом, актуальной задачей является проведение экспериментальных исследований СПД новых марок стали и разработка универсальных методик определения данного параметра при различных термомеханических параметрах деформации и нестабильном химическом составе стали.

На новом универсальном рельсобалочном стане АО «ЕВРАЗ ЗСМК» после запуска в эксплуатацию в качестве основной марки стали для производства длинномерных дифференцированно закаленных рельсов используется хромистая рельсовая стали Э78ХСФ. Использование данной марки стали позволяет получать рельсы, отвечающие требованиям стандартов по механическим свойствам. Ранее указанная марка стали в рельсопрокатном производстве АО «ЕВРАЗ ЗСМК», как и в других отечественных рельсобалочных цехах, не использовалась. Также следует констатировать отсутствие информации о СПД указанной марки стали в зарубежных литературных источниках.

Необходимость разработки и совершенствования режимов прокатки на новом рельсобалочном стане обусловила значительную актуальность исследования СПД стали Э78ХСФ. Указанные исследования проводились на установке «Gleeble System 3800» [9].

Комплекс «Gleeble System 3800» предназначен для исследования свойств металлов и сплавов путем имитации процессов горячей деформации.

Для реализации различных схем деформирования в комплексе «Gleeble System 3800» предусмотрено четыре сменных блока (модуля):

- «Pocket Jaw» (растяжение/сжатие);
- «Hydrawedge» (гидромолот);
- «MAXStrain» (модуль для многоосевой деформации);
- «Torsion» (кручение).

Все перечисленные модули имеют одинаковые принципы работы и отличаются лишь схемой деформации. В частности, при использовании любого модуля нагрев образцов осуществляется прямым пропусканием тока, при этом контроль температуры производится контактными термопарами или лазерным пирометром; обработка образцов осуществляется в вакууме (до 10^{-5} мм рт. ст.), в защитном газе или на воздухе.

При проведении исследований использовали модуль «Hydrawedge» (рисунок 1), разработанный для моделирования ударного нагружения образцов с высокой точностью по степени и скорости деформации. Специальная конструкция модуля позволяет выполнять многостадийные последовательные нагружения, полностью воспроизводящие режимы деформации на прокатном стане.

Конструкция модуля предусматривает выполнение экспериментов в двух вариантах: «Flow Stress» (классическая деформация путем одноосного сжатия между двумя плоскими бойками) и «Plane Strain» (плоская деформация между клиновидными бойками – форма бойков позволяет соблюдать условие неизменной площади контакта под бойками в процессе деформации).

При проведении экспериментальных исследований использован первый вариант деформации (рисунок 2). Испытания проводили для цилиндрических образцов, полученных из непрерывнолитых заготовок стали Э78ХСФ текущего производства электросталеплавильного цеха АО «ЕВРАЗ ЗСМК».

Режиму испытаний включал в себя (рисунок 3): нагрев в вакууме со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, изотермическую выдержку при указанной температуре, подстуживание стали со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температуры деформации в интервале $900\text{-}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, деформацию методом сжатия со скоростями $0,1, 1$ и 10 с^{-1} .

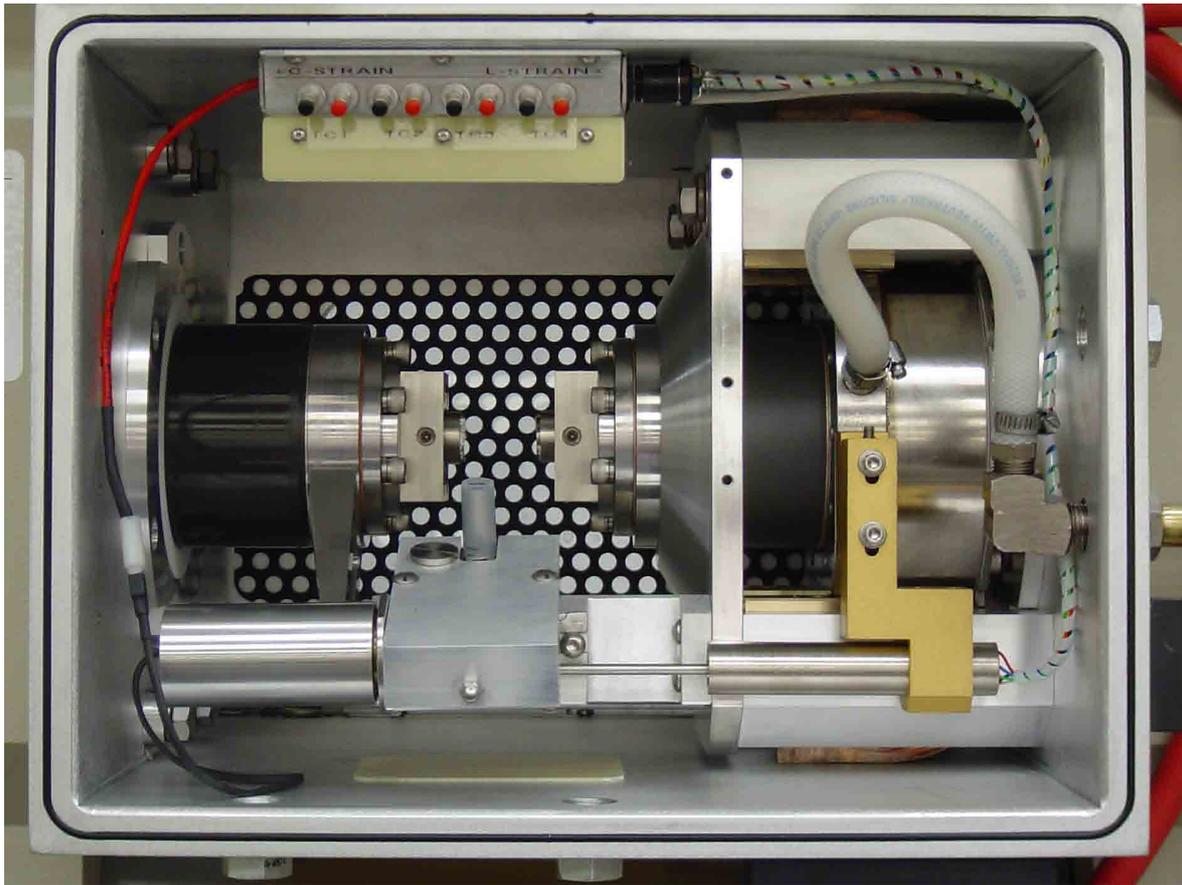


Рисунок 1 – Общий вид рабочей камеры модуля «Hydrawedge» комплекса «Gleeble System 3800»

Математическая обработка полученных экспериментальных данных позволила разработать методику расчета СПД рельсовой стали Э78ХСФ [10-12], представленную ниже в виде уравнений регрессии (4-11):

$$\sigma = A \cdot e^{m_1 \cdot t} \cdot \varepsilon^{m_2} \cdot e^{\frac{m_3}{\varepsilon}} \cdot (1 + \varepsilon)^{m_4 \cdot t} \cdot e^{m_5 \cdot \varepsilon} \cdot u^{m_6 \cdot t}, \quad (4)$$

где A , m_1 - m_6 – коэффициенты уравнения, зависящие от химического состава стали; e – число Эйлера; t – температура прокатки, °С; ε – логарифмическая степень деформации; u – скорость деформации, с^{-1} .

$$A = 4365,4 + 69118 \cdot [S], \quad (5)$$

$$m_1 = -0,0033 - 0,0043 \cdot [V], \quad (6)$$

$$m_2 = 0,2607 - 5,7663 \cdot [P], \quad (7)$$

$$m_3 = -0,0025 + 0,00308 \cdot [C] + 0,00025 \cdot [Mn], \quad (8)$$

$$m_4 = -0,0015 + 0,0475 \cdot [P], \quad (9)$$

$$m_5 = -0,407 + 0,655 \cdot [Mn], \quad (10)$$

$$m_6 = 0,0002 - 0,0012 \cdot [V], \quad (11)$$

где $[S]$, $[V]$, $[P]$, $[C]$, $[Mn]$ – содержание в стали серы, ванадия, фосфора, углерода и марганца соответственно.

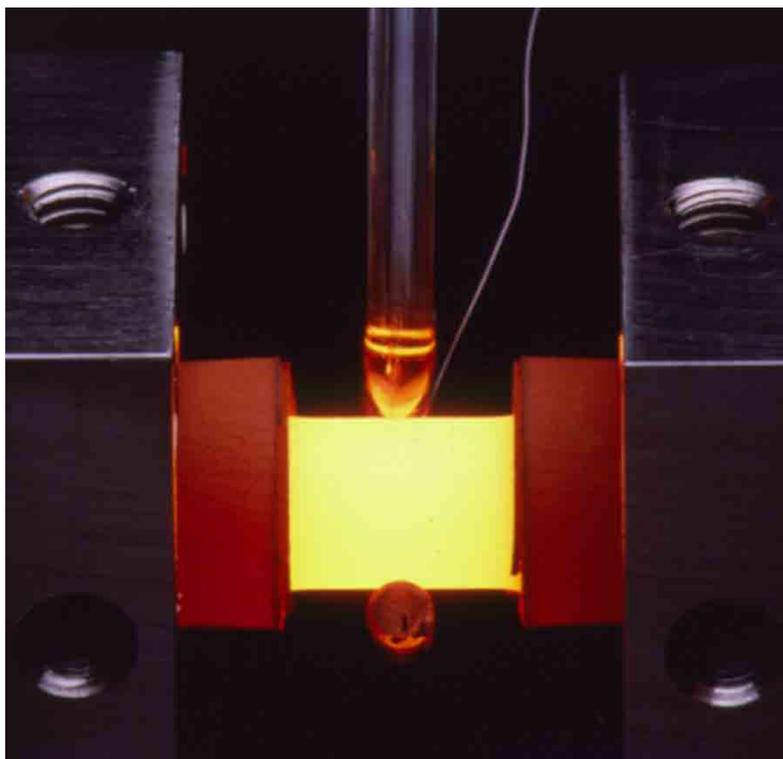


Рисунок 2 – Испытания образца методом одноосного сжатия при моделировании ударного нагружения

Разработанная методика позволяет учитывать одновременное влияние на СПД, как термомеханических параметров прокатки (температуры, скорости и степени деформации), так и изменения химического состава сталей.

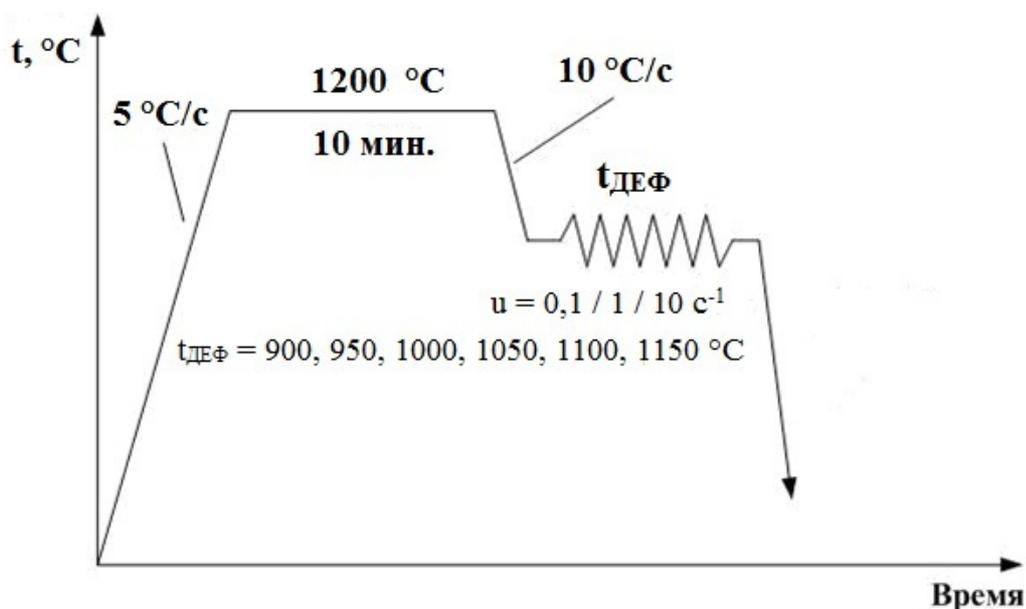


Рисунок 3 – Режим испытания образцов рельсовой стали Э78ХСФ

Следует отметить, что полученные данные о характере влияния содержания углерода и марганца в стали Э78ХСФ на ее СПД (уравнения 8, 10) согласуются с результатами ранее проведенных исследований для других марок стали [13-16] и имеют обоснованное теоретическое объяснение. При этом анализ механизма влияния на СПД содержания таких элементов, как сера, фосфор и ванадий (уравнения 5-7, 9, 11) требует проведения дальнейших исследований. Отсутствие влияния на СПД стали Э78ХСФ изменения концентрации кремния и хрома (в рамках интервала изменения, соответствующего требованиям стандартов) позволяет сделать вывод о возможности использования разработанной методики расчета для определения СПД рельсовых сталей, нелегированных указанными элементами.

Адекватность предложенной методики расчета СПД подтверждена исследованиями энергосиловых параметров прокатки в условиях действующего универсального рельсобалочного стана АО «ЕВРАЗ ЗСМК» [17, 18]. Погрешность прогнозных данных по усилию прокатки в обжимных клетях стана при использовании исходных заготовок различного химического состава не превысила 10 % относительно фактических значений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюзин В.И. Сопротивление деформации сталей при горячей прокатке / В.И. Зюзин, М.Я. Бровман, А.Ф. Мельников – М.: Metallurgy, 1964. – 270 с.
2. Полухин П.И. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов / П.И. Полухин, Г.Я. Гун, А.М. Галкин – М.: Metallurgy, 1983. – 352 с.
3. Остапенко А.Л. Оценка влияния методики определения сопротивления деформации на погрешность расчета силы горячей прокатки полос и листов / А.Л. Остапенко, Е.А. Руденко, Л.А. Курдюкова // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация». – 2013. – № 6. – С. 38-44.
4. Третьяков А.В. Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением / А.В. Третьяков, В.И. Зюзин – М.: Metallurgy, 1973. – 224 с.
5. Андреюк А.Л. Определение давления металла на валки при горячей прокатке сталей и сплавов широкого сортамента // Теоретические проблемы прокатного производства: Материалы всесоюзной научно-технической конференции – М.: Metallurgy, 1975. – С. 383-385.
6. Остапенко А.Л. О применимости методик расчета сопротивления деформации для оценки энергосиловых условий горячей прокатки полос / А.Л. Остапенко, В.А. Переходченко, О.Н. Кушнир, Д.А. Пластун // Сталь. – 2014. – № 5. – С. 41-52.
7. Бровман М.Я. Определение сопротивления деформации при прокатке / М.Я. Бровман // Сталь. – 2015. – № 6. – С. 40-44.

8. Карпов С.В. Сопротивление деформации марганцовистых сталей / С.В. Карпов, А.А. Банщиков, А.С. Карпова // Ползуновский альманах. – 2008. – № 3. – С. 123-126.

9. Головатенко А.В. Исследование сопротивления деформации рельсовой стали Э78ХСФ при различных условиях прокатки / А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков, А.А. Уманский // Вестник горно-металлургической секции российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. – Москва-Новокузнецк, 2014. – Вып. 33. – С. 64-71.

10. Уманский А.А. Анализ и разработка универсальной математической модели расчета сопротивления деформации рельсовой стали Э78ХСФ при прокатке / А.А. Уманский, А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. Сборник научных трудов по материалам IV Международной научно-практической конференции (г. Белгород, 31 октября 2014 г.). – Белгород, 2014. – Ч. I. – С. 182-187.

11. Уманский А.А. Разработка математической модели и методики расчета сопротивления деформации рельсовых сталей различного химического состава / А.А. Уманский, А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков // Металлургия: Технологии, инновации, качество. Труды XIX Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк, 2015. – С. 110-115.

12. Уманский А.А. Разработка методики прогнозирования сопротивления деформации рельсовой стали при изменяющихся условиях прокатки / А.А. Уманский, А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков // Инновации в материаловедении и металлургии. Материалы IV Международной интерактивной научно-практической конференции. – Екатеринбург, 2015. – С. 199-202.

13. Развитие теории и практики металлургических технологий : монография: в 3 т. / Под ред. В.Н. Перетяцько, Е.В. Протопопова, И.Ф. Селянина. Т. 2: Пластичность и разрушение сплавов в процессах нагрева и обработки давлением / В.Н. Перетяцько, М.В. Темлянцев, М.В. Филиппова – М.: Тепло-техник, 2010. – 352 с.

14. Андreyuk В.Л. Аналитическая зависимость сопротивления деформации сталей и сплавов от их химического состава / В.Л. Андreyuk, Г.Г. Тюленев, Б.С. Прицкер // Сталь. – 1972. – № 6. – С. 522-523.

15. Механические свойства стали при горячей обработке давлением // И.Я. Тарновский [и др.] – Свердловск.: Металлургиздат, 1960. – 264 с.

16. Бровман М.Я. Энергосиловые параметры непрерывных заготовочных станов – Свердловск: Металлургиздат, 1962. – 150 с.

17. Уманский А.А. Совершенствование режимов прокатки длинномерных железнодорожных рельсов на универсальном рельсобалочном стане с использованием методов физического моделирования процессов деформации / А.А. Уманский, А.В. Головатенко, В.Н. Кадыков // Прокатное производство. – 2016. – № 7. – С. 27-32.

18. Umansky A.A. Development of mathematical models and methods for calculation of rail steel deformation resistance of various chemical composition / A.A. Umansky, A.V. Golovatenko, V.N. Kadykov, L.V. Dumova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 150 (2016). 012029.

**ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

УДК 620.3

К.Е. Полях, О.А. Полях

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: ИСТОРИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС, РЕАЛЬНОСТЬ И БЛИЖАЙШИЕ ПРОГНОЗЫ

Приведена обзорная информация по нанокристаллическим материалам, представленная в современных литературных источниках. Обсужден терминологический аппарат и размерный эффект нанокристаллов. Проведен исторический экскурс и освещены укрупненные прогнозы развития наноматериалов.

An overview of the nanocrystalline materials shows in modern literature is presented. Terminological apparatus and the size effect of the crystals are discussed. A historical review is spend and aggregated forecasts of development of nanomaterials is highlights.

Введение

В последнее время термин «нанотехнология» стал очень популярным и даже почти обыденным. Развитие современной электроники, медицины и других областей науки и техники идет по пути постоянного уменьшения размеров используемых устройств. Однако классические методы их производства подходят к своему технологическому и экономическому пределу. Размеры устройства уменьшаются незначительно, но экономические затраты резко возрастают. Качество многих привычных материалов может быть повышено за счет использования наночастиц. Нанотехнологии позволяют создавать более легкие, тонкие и прочные композитные материалы. Бурный рост наноиндустрии в области производства наноматериалов связан с их уникальными физико-механическими свойствами. [1-11]

1 Современный терминологический аппарат

К настоящему времени сложился следующий терминологический аппарат:

1) *нанотехнология* – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

2) *наноматериалы* – материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

3) *наносистемная техника* – полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Следует отметить, что наряду с термином наноматериалы, который к настоящему времени получает все более широкое применение, получили распространение также равноправные термины «ультрадисперсные материалы», «ультрадисперсные системы» (в отечественной литературе) и «наноструктурные материалы» (в западных источниках).

2 Размерный эффект нанокристаллов

Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зерен от 100–150 до 40 нм называют обычно субмикрокристаллическими, а со средним размером зерен менее 40 нм – нанокристаллическими. Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. В последние десятилетия интерес к этой теме существенно возрос, так как обнаружилось (в первую очередь, на металлах), что уменьшение размеров кристаллитов ниже некоторой пороговой величины, может приводить к значительному изменению свойств. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм. [5-11]

Под размерными эффектами в самом широком смысле слова следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно изменений размера частиц и одновременного возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы. Благодаря отмеченным особенностям строения нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине уменьшение размера зерен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела. Имеются сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков, существенном изменении теплоемкости и твердости металлов, оптических и люминесцентных характеристик полупроводников, о появлении пластичности боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обыч-

ном крупнозернистом состоянии достаточно хрупки. Наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5-6 порядков превосходящих таковую в обычных поликристаллах, однако механизмы диффузионных процессов в нанокристаллических веществах поняты далеко не полностью и в литературе по этому поводу имеются противоположные объяснения.

Особые сочетания характеристик и свойств материалов часто достигаются за счет наличия у вещества естественно или искусственно упорядоченной или неупорядоченной системы базовых элементов нанометровых характерных размеров.

3 Сочетание свойств наноматериалов

Возможность практического использования наноматериалов обусловили интенсивное изучение их твердости, прочности, упругости, пластичности и других механических свойств. Независимо от области применения любые материалы должны отвечать определенным механическим характеристикам. Последнее определяет интерес к исследованию проблем в области конструкционных материалов, эксплуатация которых определяется, прежде всего, уровнем механических свойств. Наибольшее число работ посвящено исследованию механических свойств наноматериалов. Особенно привлекает исследователей и разработчиков возможность получения в наноструктурных материалах сочетания высоких прочностных и пластических свойств.

4 Исторический экскурс

Проблема получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов и соединений и сверхмелкозернистых материалов из них, предназначенных для различных областей техники, давно обсуждается в литературе. Дисперсные системы и нанокластеры изучаются уже с начала XX века, а компактные наноматериалы стали объектом изучения в 80-х гг. прошлого века. Структура и дисперсность, а, следовательно, и свойства наноматериалов зависят от способа их получения. Существенный прогресс в изучении нанокристаллического состояния был достигнут после 1985 года именно благодаря усовершенствованию известных и созданию новых методов получения нанокристаллических материалов. [1-3]

Значительную роль в ускорении исследований наномира сыграли два события:

1) создание сканирующего туннельного микроскопа (G. Binnig, G. Rohrer, 1982 г.) и сканирующего атомно-силового микроскопа (G. Binnig, K. Kuatt, K. Gerber, 1986 г.) (Нобелевская премия 1992 г.);

2) открытие новой формы существования углерода в природе – фуллеренов (H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, R. Smalley, 1985 г.) (Нобелевская премия 1996 г.).

5 Существующая практика и реальные возможности применения

Разработки новых наноматериалов за последние годы вышли на промышленный уровень развития. Некоторые страны вкладывают сотни миллионов долларов в разработку исследований свойств наноматериалов, способов получения и в изготовление конструкций с применением наноструктурных материалов.

В настоящее время многие наноматериалы уже доступны на рынке и широко применяются в микроэлектронике и атомной энергетике, в качестве сверхпрочных конструкционных материалов и износостойких покрытий. Из нанотрубок можно делать конструкции предельно высокой прочности: элементы турбин, несущие конструкции мостов, летательных аппаратов. [9]

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. [6] Примерами могут служить широко применяемые аэрозоли, красящие пигменты, получение цветных стекол окрашиванием их коллоидными частицами металлов. Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы.

Нитевидные монокристаллы (усы) и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью, например, усы графита имеют прочность в 10 раз выше, чем прочность стальной проволоки. Благодаря этому они применяются в качестве наполнителей легких композиционных материалов аэрокосмического назначения. Суспензии металлических наночастиц (обычно железа и его сплавов) размером от 30 нм используются как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей непосредственно в процессе работы.

Очень важная и широкая область давнего и успешного применения малых частиц металлов, сплавов и полупроводников – катализ химических реакций. Гетерогенный катализ с помощью высокоэффективных катализаторов из тонкодисперсных порошков или керамики с зёрнами нанометрового размера – самостоятельный раздел физической химии. Катализ на малых частицах играет исключительно важную роль в промышленной химии. Катализируемые реакции обычно протекают при более низкой температуре и более селективны. Новой областью катализа на малых частицах является катализ с использованием полупроводниковых частиц и наноструктурных полупроводниковых пленок, перспективный, например, для фотохимической очистки сточных вод от различных органических загрязнителей путем их фотокаталитического окисления и минерализации.

Наночастицы и нанослоя широко применяются в производстве современных микроэлектронных устройств. Примером могут служить слоисто-неоднородные наноструктуры – сверхрешетки, в которых чередуются твердые сверхтонкие слои толщиной 1-50 нм двух различных веществ, например, оксидов.

Керамические наноматериалы широко используются для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных температур, неоднородных термических нагрузок и агрессивных сред. Сверхпластичность керамических наноматериалов позволяет получать из них применяемые в аэрокосмической технике изделия сложной конфигурации с высокой точностью размеров. Нанокерамика на основе гидроксипатита благодаря своей биосовместимости и высокой прочности используется в ортопедии для изготовления искусственных суставов и в стоматологии. Нанокристаллические ферромагнитные сплавы находят применение как превосходные трансформаторные магнитомягкие материалы с высокой магнитной проницаемостью.

Заключение

Таким образом, прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера.

По словам академика Н.П. Лякишева, нанокристаллические материалы находятся на второй «стадии жизни» – интенсивных исследований. Можно ожидать, что в ближайшие годы интенсивность изучения нанокристаллических материалов будет возрастать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полях О.А. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография : в 3 т. Том 1: Микрокремнезем в производстве карбида кремния // О.А. Полях, В.В. Руднева. – М. : Флинта : Наука, 2007. – 248 с.

2. Полях О.А. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография : в 3 т. Том 2: Плазмометаллургическое производство карбида кремния для гальванотехники // О.А. Полях, В.В. Руднева. – М.: Флинта: Наука, 2007. – 188 с.

3. Полях О.А. Карбид кремния. Нанотехнология и применение для гальванотехники // О.А. Полях, Г.В. Галевский, В.В. Руднева. – Deutschland, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 142 с.

4. Полях О.А. Производство микро- и нанопорошка карбида кремния на основе техногенного микрокремнезёма / О.А. Полях, В.В. Руднева, Н.Ф. Якушевич, Г.В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. 2014. № 32. – С. 113-121.

5. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямса и П.Аливисатоса. Пер. с англ. - М.: Мир, 2002. – 292 с.

6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 224 с.

7. Рыбалкина М.А. Нанотехнологии для всех: Большое - в малом / Рыбалкина М.А. – М.: 2005. – 436 с.

8. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов: учебное пособие. / Н.И. Минько [и др.] – М.: Флинта: Наука, 2009. – 163 с.

9. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI век / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

10. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям / А.Л. Бучаченко // Успехи химии, 2003 . Т. 72. – С. 419.

11. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.

УДК 621. 762

Т.И. Алексеева¹, Г.В. Галевский¹, В.В. Руднева¹, С.Г. Галевский²

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ: РЕАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОГНОЗЫ

Проведен анализ и систематизация сведений о применении карбида циркония в современной технике: в производстве твердых сплавов и изделий из них, в технологиях антиэмиссионных покрытий, поверхностного модифицирования порошковых материалов. Подтверждена целесообразность применения его в составе твердых сплавов групп ТТК, ТК, БВТС, КХМ,

интерметаллическом антиэмиссионном покрытии Pt₃Zr, абразивном и коррозионностойком покрытиях на керамических порошках инструментального назначения. Прогнозируются возможности эффективного применения нанокристаллического карбида циркония в качестве иницирующей добавки или компонента в технологиях композиционных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора, модифицирующей фазы гальванических металломатричных композиционных покрытий (хромирования, никелирования, цинкования и др.), функционального компонента смачиваемых покрытий катодов алюминиевых электролизеров.

The analysis and systematization of information on the use of zirconium carbide in modern technology: in the production of hard alloys and products made of them, in the anti-emission coating technologies, surface modification of powder materials. Appropriateness of it as a part of carbide bands TTC, TC, BVTS, ahem, anti-emission Pt₃Zr intermetallic coating, abrasive and corrosion resistant coatings on ceramic powders instrumental purpose. Predict the possibility of effective use of nanocrystalline zirconium carbide as the initiator or additive component in the technology of composite materials based on diamond and cubic boron nitride, modifying phase galvanic metal-composite coatings (chrome plating, nickel plating, galvanizing, etc.), a functional component of the wetted surfaces of aluminum cathode electrolyzer moat.

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11. 1531/2014/К.

Введение

Приоритетные направления современного разнопрофильного машиностроения требуют материалов, способных устойчиво работать в условиях воздействия высоких температур (более 1000 К), больших нагрузок, агрессивных сред. В этой связи постоянно повышается роль и значение синтетических тугоплавких сверхтвердых соединений – карбидов, боридов, нитридов, оксидов и их композиций. Среди карбидов переходных металлов карбид циркония по сочетанию специальных свойств входит в лидирующую группу, уникально совмещая такие практически значимые свойства, как твердость, тугоплавкость, коррозионная стойкость в жидких, газовых средах и металлических расплавах, износостойкость. Проведенный ранее анализ доступной научно-технологической литературы, содержащей результаты исследования свойств и способов получения карбида циркония, подтверждает, что основные представления по этим вопросам сформированы в 60-70 годах XX столетия главным образом усилиями научной школы члена-корреспондента АН Украины Самсонова Г.В., содержат характе-

ристики свойств и условия получения крупнозернистых порошков и компактированных образцов. Системные исследования карбида циркония в нанокристаллическом состоянии практически не проводились. Наряду с этим в научной литературе крайне ограничено представлена информация о реальных сферах применения карбида циркония в современной технике. В связи с этим целью настоящей работы является анализ наиболее технологически и экономически привлекательных направлений применения карбида циркония и обоснованное прогнозирование новых подходов к его использованию.

Применение карбида циркония в современной технике: реальное состояние и прогнозы

Твердые сплавы и изделия из них. Твердые сплавы состоят из карбидов тугоплавких металлов и пластического связующего (металлов или сплавов) при содержании карбидной фазы более 50 об. %. Современные твердые сплавы получают обычно из высших карбидов тугоплавких металлов и металлов группы железа (железа, никеля, кобальта) спеканием в присутствии жидкой фазы. Различают карбидовольфрамовые (WC – Co, BK), титановольфрамовые (WC – TiC – Co, ТК), титанотанталвольфрамовые (WC – TiC – TaC – Co, ТТК), и безвольфрамовые сплавы (БВТС) [1]. Большая часть производимых твердых сплавов предназначена для обработки резанием нескольких тысяч видов материалов, в связи с чем к ним предъявляется ряд требований, располагающихся по степени важности следующим образом: твердость, предел прочности при изгибе, модуль упругости, коэффициент линейного теплового расширения, окалиностойкость, температура схватывания со сталью, плотность, теплопроводность.

Все перечисленные физико-механические и теплофизические характеристики твердых сплавов представляют структурно-чувствительные свойства материала. Поэтому повышение уровня эксплуатационных свойств осуществляется путем оптимизации структурного состояния твердого сплава. Основными варьируемыми параметрами являются: количество, дисперсность, твердость, модуль упругости карбидной фазы, состав и механические свойства металлического связующего, толщина прослойки связки. Вопросы выбора карбидной составляющей, оптимизации строения состава металлической связки подробно описаны в работе [1]. Уровень дисперсности порошков карбидов, получаемых, как правило, карботермическим восстановлением или синтезом из элементов, составляет в большинстве случаев несколько микрометров и повышается до 0,3-1,0 мкм при операции размола – перемешивания твердосплавной шихты. В процессе размола тонкая металлическая структура карбидной составляющей претерпевает существенные изменения, о чем свидетельствует наблюдающееся обычно возрастание микронапряженности и степени аморфизации, накопление линейных и точечных дефектов, а также дефектов типа границ

зерен. Подобные изменения обеспечивают спекание твердосплавных смесей в технологически приемлемых условиях с требуемым комплексом свойств.

По данным [1-4], карбид циркония положительно опробован в составе следующих твердых сплавов:

1) в составе твердых сплавов группы ТТК, обычно содержащих до 5-20 % TaC, 3-15 % TiC, 8-12 % Co, остальное WC, взамен дорогостоящего TaC; сплавы этой группы являются достаточно универсальными, т.к. применяются для обработки как углеродистых сталей, так и различных чугунов;

2) в составе твердого сплава WC – ZrC – Co группы ТК, по своим свойствам практически равнозначного сплавам WC – TiC – Co;

3) в составе твердого сплава группы БВТС COT 30 на карбонитридной основе – $(Ti_{0,95}Zr_{0,02}Nb_{0,10}Ta_{0,09})C_{0,53}N_{0,47}$; сплав имеет $\delta_{изг}$ 1000 МПа, HRA 90 ед., средний размер зерна карбонитридной фазы 2-4 мкм, стойкость при резании в 4 раза выше, чем у сплава КНТ 16;

4) в составе твердого сплава группы БВТС TiC – VC – ZrC – NbC – Ni – Mo (марки Т и ТП);

5) в составе карбидохромовых твердых сплавов группы КХН10-40 $Cr_3C_2 - Ni$ (Ni + Co + Fe + Mo + Cu) для частичной замены Cr_3C_2 ; сплавы обладают высокой твердостью, окалинотойкостью, противостоят износу и коррозии в агрессивных расплавах и жидкостях, имеют низкую склонность к схватыванию и намагничиваемости и применяются в основном для изготовления фильер, матриц и оправок для протяжки черных и цветных металлов, пресс-форм и других износостойких деталей.

Наряду с этим следует отметить достаточно осторожное отношение специалистов к карбиду циркония как к компоненту различных твердых сплавов, что, по-видимому, обусловлено нетехнологичностью его получения и плохой смачиваемостью расплавами металлов группы железа, что затрудняет подбор связующего металла.

Антиэмиссионные покрытия. Карбид циркония применяется для получения интерметаллического антиэмиссионного покрытия Pt_3Zr на сетках мощных генераторных ламп [5]. Способ изготовления антиэмиссионного покрытия на сеточных электродах из молибдена включает формирование катафорезом слоя карбида циркония толщиной порядка 10 мкм; припекание его в вакууме при температуре 1773 К; нанесение катафорезом слоя платины; припекание при температуре 1273-1573 К. В полученном таким способом композиционном покрытии антиэмиссионным слоем является платина, а карбид циркония выполняет роль диффузного барьера между платиной и керном сетки.

Поверхностное модифицирование порошков материалов. Для улучшения абразивных свойств на алмазные частицы наносят покрытия из карбидов переходных металлов [6]. На частицы алмазного абразива, выпускаемого фирмой «Element Six», химическим осаждением из паровой фазы

наносят покрытие из карбида циркония. На долю слоя карбида циркония при крупности алмазных частиц – 40 мкм приходится 0,77 %. Слой ZrC имеет толщину порядка 1 мкм. При рентгеновском структурном анализе в составе частиц обнаружены алмаз, ZrC, Zr. Алмазные порошки с карбидным покрытием широко используют для изготовления отрезного, шлифовального и сверильного инструмента.

Карбид циркония применяют при осаждении металлического циркониевого покрытия на керамические порошкообразные материалы [7]. Использование ZrC обусловлено необходимостью повышения коррозионной стойкости керамического порошка. Перед осаждением циркониевого покрытия микросферы из ZrC диаметром около 500 мкм обрабатываются в аппарате кипящего слоя при температуре 573 К водородом в течение 20 мин. После этого при той же температуре ZrC-микросферы обрабатываются в течении 20 мин в парах низших йодидов циркония. Осаждение Zr-покрытий на завершающей стадии осуществляют при температуре пиролиза 1523 К из смеси $ZrCl_4-H_2-Ar$ в кипящем слое. Результаты металлографических исследований подтверждают отсутствие взаимодействия карбидциркониевой подложки с HCl.

Поликристаллические сверхтвердые материалы и изделия из них (прогноз). В технологии композиционных материалов на основе алмаза или нитрида бора освоено, начиная с 60-х годов, применение крупных (10-40 мкм) порошков тугоплавких соединений (нитридов, карбидов, боридов) и их смесей с металлами в качестве иницирующих добавок или компонентов [8]. Однако использование порошков такой дисперсности приводит к появлению ряда технологических проблем, из которых основными являются следующие:

– большая длительность (60-600 с) процесса фазового перехода гексагонального и вюрцитного нитрида бора в кубическую модификацию, обусловленная низкой активностью порошков иницирующих добавок с размером частиц более 10 мкм; это снижает производительность процесса спекания компактов и уменьшает срок службы аппаратов высокого давления, способных лишь кратковременно (10-60 с) выдерживать параметры спекания – температуру 2273 – 2673 К и давление 8 – 10 ГПа, что существенно удорожает производство режущего инструмента;

– ухудшение физико-механических параметров компактов и, соответственно, износостойкости режущего инструмента при содержании иницирующих добавок в шихте 10 % и более, значительно уступающих по характеристикам кубическому нитриду бора или алмазу;

– получение относительно крупнозернистой структуры (10-100 мкм) компактов, обусловленной длительностью реализации процесса и наличием в матрице достаточно крупных центров кристаллизации, что также понижает стойкость инструмента, особенно в режимах обработки деталей с ударными нагрузками.

Отмеченные недостатки не позволяют реализовать в инструменте те предельные свойства, которыми обладают кубический нитрид бора и алмаз. В связи с этим рядом научных коллективов проведены исследования по опробованию и промышленному использованию в технологии сверхтвердых материалов нанодисперсных порошков (10-100 нм) нитридов, карбонитридов, карбидов, боронитридов переходных металлов IV – Va групп и их композиций с металлическими порошками, вводимыми для таких порошков для повышения пластичности монокристаллов [9-11]. Применение таких порошков в качестве иницилирующих добавок при спекании материалов на основе нитрида бора и алмаза позволяет не только решить отмеченные выше задачи, но и получить ряд преимуществ:

- снизить за счет высокой поверхностной активности порошков время обработки шихты при высоком давлении и высокой температуре до 30-60 с и повысить таким образом производительность и ресурс работы аппаратов высокого давления;

- увеличить благодаря высокой активирующей способности порошков, снижающей чувствительность процесса к точности выдержки давления и температуры, выход годных изделий до 75-80 %;

- увеличить твердость компактов и их износостойкость при обработке высокотвердых сталей и сплавов с HRC > 60 путем уменьшения содержания порошков в шихте до 1-3 % без снижения эффективности процесса.

- уменьшить размер кристаллов нитрида бора в компактах, что обеспечивает повышение прочности и износостойкости режущего инструмента за счет изменения характера его износа;

- создать новые композиционные сверхтвердые материалы, содержащие до 30 % и более нанодисперсных компонентов, характеризующихся повышенной ударной вязкостью, химической инертностью по отношению к обрабатываемым поверхностям, модифицированными электрофизическими свойствами.

В результате проведенных исследований предприятиями отрасли освоен выпуск новых композиционных сверхтвердых материалов, используемых для изготовления режущего инструмента, значительно превосходящего по стойкостным характеристикам инструмент из эльбора-Р, твердого сплава ВК-6М.

Гальванические композиционные покрытия (прогноз). Доминирующей тенденцией в реализации гальванических процессов в машиностроении является переход от традиционных электроосаждаемых металломатричных покрытий (хромирование, никелирование, цинкование и др.) к композиционным, получаемым электроосаждением из электролитов – суспензий, содержащих так называемую упрочняющую или модифицирующую фазу [12-14]. Ранее в технологии композиционного электроосаждения применялись особо тонкие микропорошки абразивного назначения зернистого МЗ...5 и высокодисперсные материалы керамической технологии,

характеризующиеся низким содержанием основных фаз, осколочной, присутствующей механически измельченным материалам, формой частиц и значительным количеством примесей. В настоящее время к перспективным материалам для использования в технологии электроосаждения относят наноалмазы детонационного синтеза, нитриды, карбиды и бориды тугоплавких металлов в нанодисперсном состоянии [14, 15]. Реализуемые технологии детонационного синтеза алмазов предусматривают процессы их получения, обогащения и кондиционирования. Синтезированные наноалмазы имеют полидисперсный состав частиц в диапазоне 1-10 нм и представлены сложными по структуре, фазовому и химическому составу композитами из углерода, кислорода, азота и водорода. Введение в матрицу покрытия до 1% частиц наноалмазов приводит к существенному измельчению ее структуры и, как следствие, существенному дисперсионному упрочнению материала. Значительно повышаются микротвердость, износостойкость, антикоррозионная стойкость покрытий. В настоящее время в гальванике используется около четверти производимых наноалмазов. Наряду с достоинствами следует отметить ряд недостатков использования наноалмазов: дороговизна, излишне высокая дисперсность, многоэтапность подготовки растворов электролитов, сложность транспортирования и хранения суспензий, склонность к укрупнению частиц и снижение седиментационной устойчивости растворов-электролитов, низкая окислительная стойкость покрытий, связанная с началом окисления наноалмазов уже при температуре порядка 473 К. Анализ накопленного опыта и оценка современного состояния технологии композиционного электроосаждения покрытий позволяют сформулировать следующие задачи, требующие первоочередного решения: расширения номенклатуры и повышение качества вводимых в обращение упрочняющих наноматериалов, в том числе высокотемпературных карбидов и боридов, увеличение объемов их производства, реализация гальванических технологий в условиях постоянно ужесточающихся экологических требований, что снижает известные конкурентные преимущества ряда процессов, например, хромирования из электролитов на основе соединений хрома (VI), и повышает востребованность альтернативных процессов, например, композиционного никелирования; определение наиболее перспективных и масштабных задач технологии композиционного электроосаждения, например, защита внутренней поверхности медных гильз кристаллизаторов сортовых машин непрерывного литья заготовок; защита катодных блочков алюминиевых электролизеров от растворения; восстановление вращающихся деталей крупнотоннажных двигателей.

Сочетание нанокристаллического состояния с направленно сформированным комплексом свойств, присущих наноборидам и нанокарбидам, обеспечивает при использовании их в качестве модифицирующей электроосаждаемую металлическую матрицу фазы устойчивое достижение целого ряда положительных эффектов [16-19]. Наночастицы такого модификатора

обладают высокой химической и адсорбционной активностью, образуют устойчивые к седиментации и коагуляции электролиты – суспензии, благодаря малой массе эффективно переносятся к покрываемой поверхности. При электроосаждении металла наночастицы выступают в качестве центров, от которых начинается его кристаллизация. Благодаря большому количеству наночастиц, участвующих в процессе, кристаллизация носит массовый многозародышевый характер, а образующиеся покрытия имеют малые размеры структурных фрагментов, характерный матовый цвет и низкую пористость. Малый размер частиц модификатора и кристаллитов металла обеспечивает точное копирование микрорельефа поверхности, что увеличивает сцепление композиционного покрытия с основой. В отличие от микропорошка, нанопорошок является не только наполнителем металлической матрицы, а также выступает в качестве ее модификатора. Относительно низкое содержание упрочняющей фазы в покрытии обеспечивает значительно меньший ее расход на 1 м^2 обрабатываемой поверхности и позволяет сохранить ценные свойства матрицы. Низкая концентрация нанопорошка в электролите упрощает эксплуатацию гальванических ванн и снижает потери нанопорошка за счет выноса электролита с деталями. Присутствие нанопорошка в электролите повышает его производительность за счет увеличения верхнего предела катодной плотности тока.

Опробование нанопорошка диборида титана взамен наноалмазов в процессе получения защитных гальванических покрытий разнопрофильного инструмента показывает, что при сопоставимых характеристиках и ресурсе работы упрочненного инструмента при замене наноалмазов достигаются следующие технологические и экономические преимущества: упрощается и ускоряется технология приготовления электролита-суспензии, в 2,5 раза возрастает скорость осаждения покрытия, в 1,5 раза возрастает коррозионная стойкость покрытий, в 4 раза снижается стоимость 1 м^3 электролита-суспензии. При замене 1 кг наноалмазов нанопорошком диборида титана экономическая эффективность составляет 105 тыс. руб. Экономическая эффективность определена для стоимости нанопорошков диборида титана 500, алмазов 2000 долл. США.

Смачиваемые покрытия катодов алюминиевых электролизеров (прогноз). Сплавы алюминия широко используются во многих отраслях машиностроения вследствие их малой плотности и относительно высокой прочности. Непрерывно растет мировое производство первичного алюминия, достигая, в настоящее время объема порядка 45 млн. т/год [20]. Получают товарный алюминий электролизом фторидного криолит-глиноземного расплава, содержащего растворенный глинозем Al_2O_3 , при температуре $940\div 970 \text{ }^\circ\text{C}$. Процесс реализуется в горизонтальных электролизерах с углеграфитовыми анодами и катодами. При этом в ваннах электролизеров реальным катодом является расплавленный алюминий, под слоем которого находится углеграфитовая футеровка со сроком службы 5-8 лет. Главный

недостаток такой подины – несмачиваемость расплавленным алюминием. Поэтому между подиной и жидким алюминием накапливается тонкий слой электролита, способствующий проникновению натрия в кристаллическую решетку углеродсодержащих материалов подины и ее разрушению. В связи с этим в последние 20 лет в мировой практике расширяется объем исследований и технологических предложений, направленных на выбор материалов для облицовок футеровки катода, формирования на ней смачиваемых покрытий или производства объемных изделий ее компонентов [21-23].

Катодный материал должен удовлетворять ряду требований, а именно, быть стойким к расплавленному алюминию и электролиту, высокоэлектропроводным, достаточно прочным, хорошо смачиваться алюминиевым расплавом, (т.е. иметь к нему высокую адгезию), а линейная скорость его износа не должна превышать 3-5 мм/год. Такой набор свойств может быть реализован только в композиционном материале, имеющем функциональную основу и фазовые добавки, выполняющие различные назначения. По данным [24-28], в составе функциональной основы могут быть использованы бориды и карбиды титана и циркония.

В настоящее время наиболее эффективным функциональным материалом для смачиваемых катодов алюминиевых электролизеров признан диборид титана TiB_2 – тугоплавкое, твердое, химически стойкое соединение, имеющее ряд технических применений и поэтому производимое в промышленном масштабе. Однако недостаточная термостойкость, затратность изготовления монолитных изделий и, важнее всего, высокая стоимость товарного порошкообразного диборида позволяют применять его только в составе композитов. Предложенные тонкие покрытия на основе TiB_2 быстро изнашиваются и поэтому неэффективны, а толстые покрытия или объемные изделия – экономически невыгодны даже при пониженном до 30-40% содержании диборида. Еще более низкое содержание не обеспечивает надежного смачивания композита алюминием. Частично эти недостатки устраняют применением неспекаемых гетерофазных порошковых композитов на основе TiB_2 с наполнителями, которые также должны быть стойкими к жидкому алюминию (как правило, различные формы углерода, а также корунд). Углеродное или алюмооксидное вяжущее в процессе термообработки при изготовлении катодных изделий скрепляет фазовые компоненты материала в монолитное твердое тело, образуя композит, смачиваемость которого алюминием достигается за счет определенного объемного содержания TiB_2 .

В работах [29-32] описан один из технологических вариантов получения и применения смачиваемого алюминием покрытия на основе TiB_2 . Для получения такого покрытия готовится водная суспензия, содержащая 68-70 % твердого вещества (90 % – TiB_2 , 10 % – Al_2O_3). Физическая и химическая связь между коллоидными частицами Al_2O_3 и частицами TiB_2 в

суспензии приводит к образованию вязкоэластичного желеподобного состояния материала. Такой материал не выделяет воду и ведет себя после сушки как твердый. Суспензию наносят распылением или окрашиванием с промежуточной сушкой воздухом после нанесения каждого слоя. Общая продолжительность сушки составляет 24 часа. Покрытие толщиной 1,0-2,0 мм обеспечивает смачивание катода алюминием, имеет высокое сопротивление внедрению натрия, одновременно сочетает достаточную твердость, прочность на изгиб, износостойкость, сцепление с основой, способствует снижению катодного падения напряжения и повышению катодного выхода алюминия по току.

В зарубежной практике алюминиевого производства материалы для защитных катодных покрытий алюминиевых электролизеров поставляются фирмой «МОЛТЕК» и имеют торговые марки ТИНОР А, ТИНОР М и утолщенный ТИНОР. При толщине покрытия 1 мм расход TiB_2 составляет $2,3 \text{ кг/м}^2$ поверхности катода [27, 28], что свидетельствует о необходимости дальнейшего развития технологической базы его производства. Основными способами получения TiB_2 для смачиваемых катодных покрытий являются самораспространяющийся высокотемпературный и печной синтезы. Однако эти способы при относительной простоте технологического решения малопроизводительны и позволяют получать TiB_2 в виде достаточно крупного порошка с частицами размерного диапазона 5-10 мкм. Есть основания предполагать, что введение TiB_2 в состав суспензии в виде более тонкого порошка с размером частиц, меньшим или сопоставимым с размером частиц Al_2O_3 (0,1 – 1 мкм), будет способствовать повышению физико-механических и защитных свойств покрытия.

С учетом изложенного, можно предположить, что дальнейшее развитие этого направления совершенствования конструкций алюминиевых электролизеров и повышения технико-экономических показателей процесса электролитического производства алюминия могут быть связаны с расширением номенклатуры используемых материалов и повышением их доступности за счет разработки эффективных технологий производства, обеспечивающих снижение их реальной стоимости до уровня менее 100 долл. США/ кг [33].

Обсуждение результатов

Проведенный анализ научно-технической литературы свидетельствует о положительном технологическом опробовании карбида циркония стандартной гранулометрии в составе твердых сплавов, антиэмиссионных, абразивных и коррозионностойких покрытий и позволяет прогнозировать такие сферы его эффективного применения в наносостоянии, как производство поликристаллических сверхтвердых материалов и изделий из них, электроосаждение композиционных металломатричных покрытий в галь-

ванотехнике, формирование защитных смачиваемых покрытий катодов электролизеров в металлургии алюминия.

В технологии твердых сплавов подтверждена целесообразность замены карбидом циркония карбидов тантала, титана и хрома, в сплавах ТТК, ТК, КХН, введение его в качестве добавок в сплавы БВТС, однако отмечаются определенные проблемы применения его в качестве компонента различных твердых сплавов ввиду плохой смачиваемости металлами групп железа, обычно используемыми в качестве связок.

В технологии покрытий предложены способы формирования эффективных высоконадежных покрытий следующих типов: интерметаллического антиэмиссионного состава Pt_3Zr на сетках мощных генераторных ламп, абразивного состава ZrC на частицах алмазных порошков, используемых для изготовления отрезного, шлифовального и сверильного инструмента, коррозионностойкого состава $Zr - ZrC$ на керамических порошках.

В технологии сверхтвердых материалов внедрено в промышленных масштабах применение нанокристаллических нитридов, карбонитридов, карбидов, боронитридов переходных металлов IV – Va групп и их композиций с металлическими порошками в качестве компонентов и иницирующих добавок при спекании материалов на основе нитрида бора и алмаза, что позволило создать материалы, содержащие до 30% и более наноконструктивных компонентов, характеризующиеся повышенной ударной вязкостью и химической инертностью.

В технологии гальванических композиционных металломатричных покрытий в процессах никелирования, цинкования, хромирования внедрено применение нанокристаллических боридов и карбидов CrB_2 , Cr_3C_2 , TiC , SiC в качестве модифицирующих добавок, обеспечивающих получение высокоплотных покрытий с высоким комплексом физико-механических свойств за счёт формирования мелкозернистой структуры с низкой пористостью.

В технологии производства алюминия электролизом фторидного криолито-глиноземного расплава выполнен значительный объем исследований и разработано немало технических предположений по повышению срока службы катода алюминиевого электролизера путем защиты его смачиваемым алюминием покрытием. Такое покрытие должно быть химически инертным к расплавам алюминия и электролита, прочным, высокоэлектропроводным, износостойким, хорошо смачиваться алюминием. В составе функциональной основы такого покрытия принципиально могут быть использованы бориды и карбиды титана и циркония. Описанные в литературе результаты и технические решения предполагают пока применение только диборида титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панов В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувиллин – М.: «МИСиС», 2001 – 428 с.
2. Ноздрин И.В. Анализ современного состояния производства и применения карбида хрома / И.В. Ноздрин // Заготовительное производство в машиностроении. – 2012. – № 1. – С. 37-43.
3. Ширяева Л.С. Производство и применение карбида хрома: оценка, тенденции, прогнозы / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г. В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. научн. тр. – Москва – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2011 – В. 28 – С. 79-91.
4. Ноздрин И.В. Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома: монография. В 2 частях. Ч. 1 Плазменный синтез карбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2013 – 301 с.
5. Пат. 2261940 Россия, МПК С23С28/00. Способ получения интерметаллического антиэмиссионного покрытия / Ю.А. Быстров, Н.З. Ветров; заявл. 30.04.2004, опубл. 10.10.2005.
6. Пат. 2005825 Ирландия, МПК С23С14/24. Способ получения сверхтвердого абразива с покрытием / Эган Дейвид Патрик, Энгельс Йоганнес Александер, Фиш Майкл Лестер; заявл. 20.02.2008, опубл. 10.01.2010.
7. Пат. 2342349 Россия, МПК С04В41/88. Способ осаждения металлических покрытий на керамические порошкообразные материалы / С.С. Гаврилин, В.П. Денискин; заявл. 10.08.2008, опубл. 27.12.2008.
8. Синтетические сверхтвердые материалы. Т. 2.: Композиционные инструментальные материалы / Под. ред. Н.В. Новикова, И.П. Захаренко – Киев: Наук. думка, 1986 – 298 с.
9. Резчикова Т.В. Плазмохимические процессы получения ультрадисперсных компонентов сверхтвердых материалов на основе алмаза / Т.В. Резчикова, Б.М. Соколовский // Плазмохимические процессы в технологии нитридов: сб. науч. тр. / ИНХП АН СССР – Черногловка, 1984 – С. 142 – 164.
10. Соколовский Б.М. Перспективы использования ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений при получении сверхтвердых композиционных материалов инструментального назначения / Б.М. Соколовский, В.Н. Троицкий // Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии. Т.2: сб. науч. тр. – Рига: Зинатне, 1985 – С. 90-96.
11. Сабуров В.П. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров и [и др.] – Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН – 1995 – 344 с.

12. Сайфуллин Р.С. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро- и наночастиц. / Р.С. Сайфуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 80-90.

13. Галевский Г.В. Наномодифицирование металломатричных покрытий: научно-технологические и экономические аспекты / Г.В. Галевский и [др.]. // Металлургия: технологии, инновации, качество: Труды XIX Междунар. науч. – практ. конф. Ч. 2 – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. – С. 293- 300.

14. Долматов В.Ю. Современная промышленная технология получения детонационных наноалмазов (НА) и основные области использования / В.Ю. Долматов // Нанотехнологии – производства – 2006: Труды Междунар. науч.-практ. конф. – М.: Янус – К, 2006. – С. 113-151.

15. Галевский Г.В. Сверхтвердые бориды и карбиды: развитие нанотехнологии, особенности свойств, экономические прогнозы. / Г.В. Галевский и [и др.]. // Металлургия: технологии, инновации, качество: Труды XIX Междунар. науч.-практ. конф. Ч. 2- г. Новокузнецк: изд. центр СибГИУ, 2015. – С. 301-307.

16. Ширяева Л.С. Исследование композиционных электрохимических покрытий никель-нанокарбонитрид хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т. XXII. – № 2. – С. 51 -57.

17. Галевский Г.В. Металломатричные защитные покрытия с наноконпонентами: формирование, свойства, применение / Г.В. Галевский, В.В. Руднев, А.К. Гарбузова // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58. – № 5. – С. 335-340.

18. Efimova K.A. Nickel – based Composition with Titanium Nanoboride / K.A. Efimova, G.V. Galevskii, V.V. Rudneva, N.A. Kozyrev // Applied Mechanics and Materials. – Vol. 778 (2015). – Pp. 75 – 81.

20. Ноздрин И.В. Особенности свойств композиционного материала никель – нанодисперсный диборид хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Заготовительные производства в машиностроении. – 2011. – № 9. – С. 46-48.

21. Галевский Г.В. Металлургия алюминия: Справочник по технологии и оборудованию / Г.В. Галевский, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов. – Новокузнецк: СибГИУ, 2009 – 251 с.

22. Serlie M. Cathodes in Aluminium Electrolysis. / M. Serlie, H.A. Oye – Dusseldorf: Aluminium – Verlag, 1989. – 294 p.

23. Grotheim K. Introduction to Aluminium Electrolysis / K. Grotheim, H. Kvande - Dusseldorf: Aluminium – Verlag, 1993 – 260 p.

24. Дубчак Р.В. Совершенствование производства алюминия за рубежом / Р.В. Дубчак // Цв. металлургия. – 1994. – № 10. – С. 28-33.

25. Борисоглебский Ю.В. *Металлургия алюминия* / Ю.В. Борисоглебский [и др.] – Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 2000. – 438 с.
26. Галевский Г.В. *Металлургия алюминия. Мировое и отечественное производство: оценка, тенденции, прогнозы.* / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис – М.: Флинта: Наука, 2004. – 280 с.
27. Галевский Г.В. *Металлургия алюминия. Технология, электрообеспечение, автоматизация/* Г.В. Галевский [и др.] – М.: Флинта: Наука, 2008. – 528 с.
28. Serlie M. *Cathodes in Aluminium Electrolysis.* / M. Serlie, H.A. Oye – Dusseldorf: Aluminium – Verlag, 2010. – 698 p.
29. Zang H. *The materials used in the production of aluminium by Eru-Xoll* / H. Zang, V. de Nora, J.A. Sekhar – Production Warrendale: TMS, 1994. – 153 p.
30. Li Q. *Adhesion between Ramming Pastes and Cathode Blocks in Aluminium Electrolysis Cells* / Q. Li, Y. Liu, J. Yang // *Light Metals.* – 2004. – p. 327-332.
31. Ban Y. *Assessment of the impact of the titanium coating associated colloidal alumina to improve the behavior of carbon cathode baths Era-Hall* / Y. Ban, Z. Shi, Z. Wang, H. Kan, S. Yang, X. Cao, Z. Qiu // *Light Metals.* – 2007. – p. 1051–1056.
32. Ren B. *A method for producing titanium diboride powder wettable cathode material for aluminium electrolysis* / B. Ren, J. Xu, Z. Shi, Y. Ban, S. Dai, Z. Wang, B. Gao // *Light Metals.* – 2007. – p. 1047 – 1052.
33. Патент 2498880 РФ, МПК C04B35/58. *Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера* / В.В. Иванов, С.Ю. Васильев, В.К. Лауринвичюте, А.А. Черноусов, И.А. Блохина; ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет. 2012134603/02, заявл. 13.08.2012, опубл. 20.11.2013.

УДК 621.762

К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБОРИДА ТИТАНА: АНАЛИЗ, АКТУАЛИЗАЦИЯ, ОЦЕНКА ПРАКТИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Проведены анализ и актуализация сведений о физико-химических свойствах диборида титана: кристаллохимических, термодинамических, теплофизических, химических, механических. Определена практическая значимость наиболее важных из них в современных условиях. Прогнозированы новые возможные области эффективного применения диборида титана.

The analysis and updating of information on the physico-chemical properties of titanium diboride: crystal-chemical, thermodynamic, thermal, chemical, mechanical. Identify practical significance of the most important ones in modern conditions. It is forecast new possible areas of effective application of the titanium diboride.

Работа выполнена в СибГИУ при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках договора № 7112ГУ/2015.

Введение

Диборид титана TiB_2 входит в группу материалов, уникально сочетающих такие свойства, как «сверхтвердость», «тугоплавкость», «жаропрочность», «износостойкость». Синтезированный, исследованный и введенный в обращение научной школой Самсонова Г.В. – Косолаповой Т.Я. более 50-ти лет назад, диборид титана до сих пор востребован в производстве керметов, огнеупоров, защитных покрытий различного назначения. Прикладной интерес к дибориду титана сохраняется до настоящего времени. В течение последних 10-ти лет в изданиях, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science», размещено 115 публикаций, содержащих технологическую информацию о его производстве и применении. Так, начиная с 2000 года, ведется активный поиск технологических возможностей применения TiB_2 в составе паст и керамических изделий для эффективной защиты подлин алюминиевых электролизеров от разрушения. Однако научно-прикладная информация о физико-химических свойствах диборида титана представлена неполно, несистемно, отсутствует сопоставительный анализ со свойствами других соединений титана, описание

свойств относится к дибориду титана только в крупнозернистом и компактированном состояниях, что затрудняет прогнозирование и поиск новых сфер его эффективного применения. Поэтому целью настоящей работы является анализ и актуализация сведений о физико-химических свойствах диборида титана, оценка их прикладной значимости для современной техники с прогнозированием новых областей применения TiB_2 .

Структура и кристаллохимические характеристики TiB_2

Диаграмма состояния системы Ti-B представлена на рисунке 1 [1]. В системе Ti-B образуется четыре бориды: TiB_2 , TiB , Ti_3B_4 , Ti_2B_5 , кристаллохимические характеристики которых представлены в таблице 1.

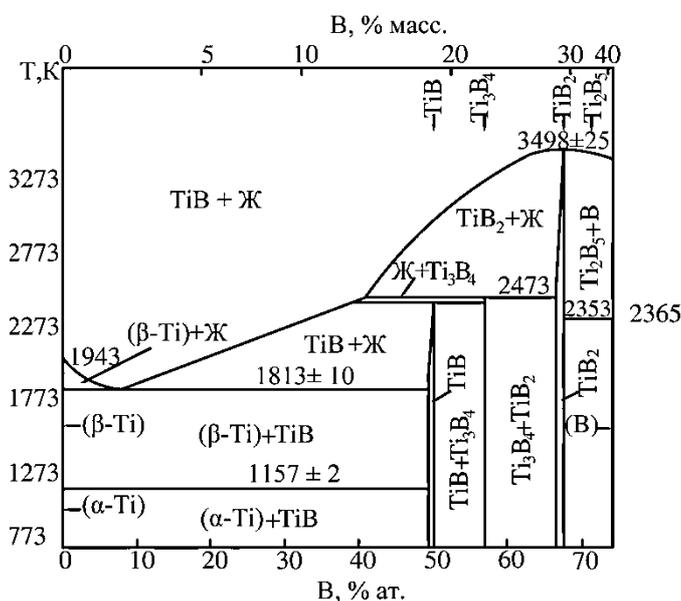


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы титан – бор

TiB_2 плавится конгруэнтно при 3498 ± 25 K и имеет область гомогенности, ширина которой зависит от температуры. TiB_2 относится к фазам внедрения и имеет структурный тип AlB_2 , представленный в виде трехгранных призм, в которых атомы бора находятся в центрах с координационным числом 9, а атомы титана – в вершинах [2, 3].

Физико-химические свойства TiB_2

Термодинамические и теплофизические свойства. Сведения о термодинамических и теплофизических свойствах боридов титана, приведённые в работах [4-7], представлены в таблице 2.

TiB_2 имеет температуру плавления 3498 K и может быть отнесен к сверхвысокотемпературным соединениям.

Таблица 1 – Структура и кристаллохимические характеристики бора, титана и его боридов

Фаза	Структура	Область гомогенности		Пространственная группа	Структурный тип	Период кристаллической решетки, нм			с/а	Плотность, $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	
		% ат.	%			а	б	с		рентгеновская	пикнометрическая
В	Ромб.	-	-	R3m	В	0,506	-	-	0,576	2,46	2,45
α - Ti	Гекс.	-	-	C6mmc	-	0,2951	-	0,4697	1,58	4,505	
β - Ti	Куб.	-	-	Im3m	-	0,3269	-	-	-	4,32	
TiB ₂	Гекс.	66,6-66,8* 66,2-66,8 65,6-66,9 65,0-67,4	31,0-31,3* 30,6-31,3 30,1-31,4 29,5-31,8	$D_{6h}^1 - P6/mmm$	AlB ₂	3,026	-	3,213	1,062	4,38	4,530
TiB	Ромб.	**	**	$D_{2h}^{12} - Pbnm$	FeB	6,12	3,06	4,56	-	5,09	4,565
Ti ₃ B ₄	Ромб.	**	**	$D_{2h}^{25} - Immm$	Ta ₃ B ₄	3,259	13,73	3,0424	-	-	4,558
Ti ₂ B ₅	Гекс.	**	**	$D_{6h}^4 - C6/mmc$	W ₂ B ₅	2,98	-	13,98	4,70	-	4,627
<p>* – при температурах 800 К, 1200 К, 1600 К, 2000 К; ** – нет сведений.</p>											

Температура начала окисления порошков TiB_2 крупностью менее 10 – 15 мкм составляет 740 К. Повышение дисперсности порошков TiB_2 до 0,04 – 0,05 мкм снижает температуру начала окисления до 620 К [9-12].

Стойкость в расплавах. TiB_2 практически не взаимодействует при непосредственном контакте с расплавленными Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, слабо взаимодействует с медью при температурах выше 1673 К, взаимодействует при температуре 1823 К с углеродистой сталью и чугуном в атмосфере углекислого газа и азота [4,5]. Горячепрессованные образцы TiB_2 с плотностью 3,84 и 4,23 г/см³ после длительного (до 2000 ч) контакта с жидким алюминием при 1273 К не претерпевали существенных изменений [13].

Стойкость в растворах. Стойкость TiB_2 в растворах представлена в таблице 3. В качестве образцов использованы порошки с размером частиц - 63 мкм. TiB_2 при комнатной температуре устойчив в растворах соляной, серной, фосфорной и щавелевой кислот, но активно разлагается в плавиковой кислоте [4, 14]. При температурах кипения растворов скорость растворения диборида титана значительно возрастает.

Таблица 3 – Стойкость порошков борида титана TiB_2 в растворах

Растворитель	Нерастворимый остаток, %
H_2SO_4 (плотность 1,84)	89*/58**
H_2SO_4 (1:4)	96/68
H_3PO_4 (плотность 1,21)	90/б.р.с.
HNO_3 (плотность 1,43)	97***/п.р.г.
HNO_3 (1:1)	31/ п.р.г.
$HClO_4$ (1:3)	87/28
$H_2C_2O_4$ (насыщ. раствор)	94/51
$H_2C_2O_4$ (1:3)	89/ч.г.
HF (плотность 1,15)	16,6***/64
$H_2C_2O_4$ (насыщ.)+ H_2SO_4 (1,84)	87/50
HCl (плотность 1,19)	94/58
HCl (1:1)	95/61
HCl (1:1) + HNO_3 (1:1)	30/б.р.с.
$HClO_4$ (1,35)+ HCl (1,19)	27/б.р.с.
H_2SO_4 (1,84)+ H_3PO_4 + H_2O	91/48
NaOH: 30% - ный раствор	92/п.р.
10% - ный раствор	-/п.р

- приведен нерастворимый остаток, полученный обработкой боридов в течение 24 ч при температуре 293 – 298 К;

** - приведен нерастворимый остаток, полученный обработкой боридов в течение 2 ч при температуре кипения соответствующих растворителей;

*** -размер частиц 200 мкм

б.р.с – разложение большей части борида с образованием солевого остатка;

п.р.г – полное разложение с гидролизом;

ч.г. – частичный гидролиз;

п.р. – полное растворение;

- - данные о растворимости отсутствуют;

Стойкость при взаимодействии с углеродом. Взаимодействие TiB_2 с углеродом изучалось в работе [15]. На рисунке 3 представлено сечение диаграммы состояния системы титан – бор – углерод при 1773 – 2273 К, а схематическое распределение фазовых полей при различных температурах – на рисунке 4. Несмотря на некоторую неопределенность в вопросе о стабильности самих боридных фаз, в контакте с углеродом стабильным должен быть только диборид титана.

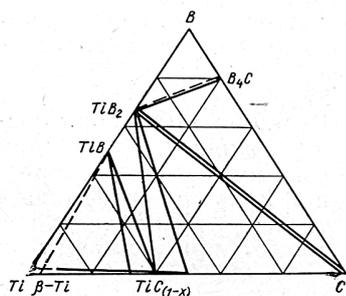


Рисунок 3 – Сечение диаграммы состояния системы титан – бор – углерод при температуре 1773 – 2273 К.

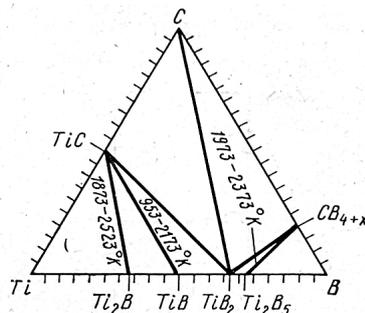


Рисунок 4 - Схематическое распределение фазовых полей в системе титан – бор – углерод при различных температурах

Взаимодействие всех других боридов титана с избыточным углеродом, как это следует из рисунков 3 и 4, должно приводить к образованию TiB_2 и карбида титана TiC или карбида бора B_4C . Исследование взаимодействия в системе $TiB_2 - C$ показало, что эта система представляет простую эвтектику с температурой плавления 2563 К (рисунок 5) [16].

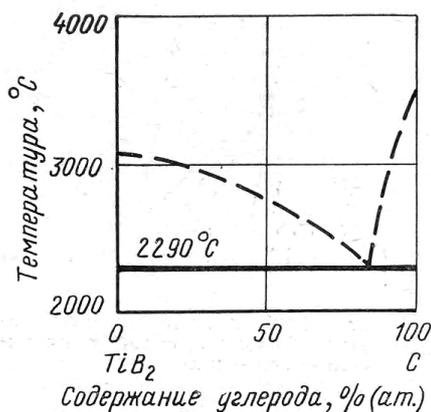


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы диборид титана – углерод

Поверхностные свойства. В работе [4] описаны результаты исследований взаимодействия TiB_2 с жидкими металлами. Критерием стойкости по от-

ношению к действию расплавленных металлов являются контактное взаимодействие диборида с расплавами [17]. Данные приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Краевые углы смачивания боридов расплавленными металлами

Борид	Смачивающий металл	Т, К	Θ, град.,	
			вакуум	аргон
TiB ₂	Cu	1373-1573	нет данных	143-124
	Ga	1073	115	нет данных
	Co	1773-1873	20	64
	Al	1173-1523	140-38	нет данных
	Fe	1823-1873	42-62	92
	Ni	1753-1873	20	72
ZrB ₂	Cu	1373-1573	нет данных	135-132
	Ga	573-773	нет данных	114
	Co	1773-1873	63	81
	Al	1173-1523	106-60	нет данных
	Fe	1923-1873	72	102
	Ni	1753-1873	65	78
CrB ₂	Cu	1373-1573	нет данных	26-15
	Ga	473-773	128-123	нет данных
	Co	1773	15	28
	Al	1173-1373	107-102	нет данных
	Fe	1813	30	нет данных
	Ni	1723	20	21

В таблице можно видеть, что TiB₂ и ZrB₂ в интервале температур 1173 – 1523 достаточно хорошо смачиваются расплавом алюминия.

Механические свойства. Механические свойства TiB₂ приведены в таблице 5 [4,18, 19]. Для сравнения приведены данные о боридах хрома, циркония и молибдена.

Таблица 5 – Механические свойства TiB₂

Свойство	Температура, К	TiB ₂	CrB ₂	ZrB ₂	Mo ₂ B ₅
Микротвердость (1,0 Н) _{H_μ} · 10 ⁻⁹ , Па	293	33,7	17,8	22,5	23,3
Модуль упругости, Е · 10 ⁻¹¹	300	5,4	2,15	3,5	6,85
Предел прочности при сжатии, σ · 10 ⁻⁸ , Па	293	13,5	12,8	15,87	нет данных
	1273	2,27	8,68	3,06	нет данных
Предел прочности при изгибе, σ · 10 ⁻⁸ , Па	293	2,45	6,2	0,93	1,75 – 3,51

Пирамида твердости металлоподобных соединений (боридов, карбидов, нитридов, силицидов) приведена на рисунке 6 [20]. Можно увидеть, что TiB_2 имеет микротвердость 33,7 ГПа, входит в группу сверхтвердых веществ и занимает в ней лидирующее положение.

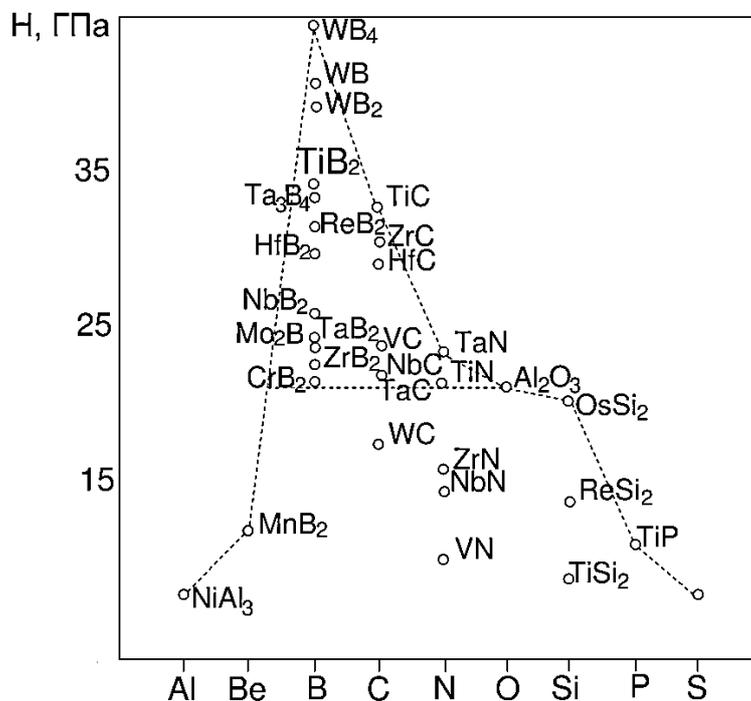


Рисунок 6 – Пирамида твердости металлоподобных тугоплавких соединений

По уровню твердости TiB_2 значительно превосходит другие соединения титана (TiC , TiN , TiO_2) (рисунок 7) [21].

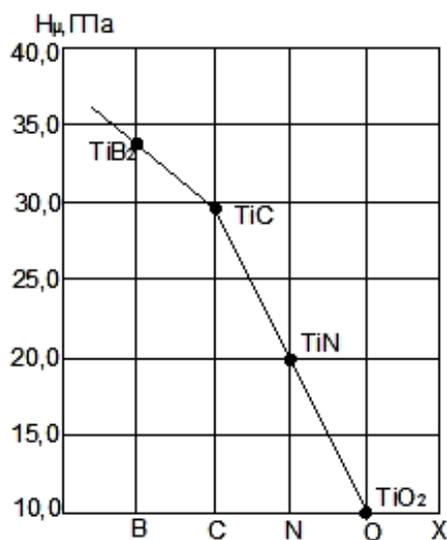


Рисунок 7 – Микротвердость соединений титана с неметаллами

Сочетание твердости и прочности зерен порошка TiB_2 обуславливает его высокие абразивные свойства (таблица 6) [4].

Таблица 6 – Абразивные свойства TiB_2

Материал	H_v , ГПа	Размер зерна, мкм	Прочность, г/зерно	Абразивная способность по отношению к ЭБ
TiB_2	34,80	160/125	470	2,36
ZrB_2	21,90	160/125	390	1,59
W_2B_5	27,00	160/125	660	5,20
Электрокорунд белый (ЭБ)	22,00	125/100	154	1,0

Заключение

Основные сведения о физико-химических свойствах крупнозернистых порошков и компактированных образцов диборида титана были получены и вынесены на обсуждение в 60-70-х годах XX столетия. Большой вклад в изучение данного вопроса внесли известные ученые-материаловеды Самсонов Г.В., Косолапова Т.Я., Серебрякова Т.И., Кузьма Ю.Б., Неронов В.А.. Подтверждено, что диборид титана обладает целым рядом практически значимых свойств: высокие твердость, температура плавления, смачиваемость расплавленными металлами, износостойкость, сопротивление окислению, в связи, с чем востребован для производства керметов, огнеупоров, защитных покрытий различного назначения. Последнее десятилетие характеризуется возрастающим интересом к дибориду титана микропорошкового и нанодисперсного уровней, что обусловлено стремлением ученых и технологов-практиков к достижению качественного скачка эксплуатационных свойств материалов на его основе. Однако комплексные исследования физико-химических свойств диборида титана в нанокристаллическом состоянии не проводились. Можно предположить, что применение нанокристаллического диборида титана может быть эффективно в таких сферах, как композиционные конструкционные материалы [22-27], функциональные покрытия [28-32], модифицирование металлов и сплавов [33-38].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.: ил.
2. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов / Ю.Б. Кузьма. – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1983. – 160 с.

3. Min Xin-min. Electronic Structure and Chemical Bond of Titanium Diboride / MIN Xin-min, XIAO Rui-juan, WANG Hao, WANG Wei-min // Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed. – 2003. – № 2. Pp. 11-14.
4. Серебрякова Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М.: Metallurgy, Челябинское отделение, 1991. – 368 с.
5. Самсонов Г.В. Твердые соединения тугоплавких металлов / Г.В. Самсонов, Я.С. Уманский. – М.: Metallurgy, 1957. – 370 с.
6. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Metallurgy, 1976. – 560 с.
7. Subramanian C.. Synthesis And Consolidation Of Titanium Diboride / C. Subramanian, T.S.R. Ch. Murthy, A.K. Suri // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 25 (2007), pp. 345-350.
8. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров [и др.]. – Новосибирск : Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344 с.
9. Munro Ronald G. Material Properties of Titanium Diboride/ Ronald G. Munro // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2000, № 5, pp. 709-720.
10. Руднева В.В. Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 4. – С. 20-24.
11. Галевский Г.В. Особенности применения традиционных методов исследования физико-химических и технологических свойств тугоплавких карбидов и боридов для аттестации их высокодисперсного состояния / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: сб. науч. тр. / СибГИУ-Новокузнецк, 2003. – Вып. 12. – С. 78-86.
12. Руднева В.В. Исследование термоокислительной устойчивости нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2. – С. 59-63.
13. Lysenko, A.P. Electrochemical titanium diboride synthesis from cryolite melts on electrolysis process / A.P. Lysenko, S.S. Kirov, R.S. Selnitsyn, A.Yu. Nalivayko // Tsvetnye Metally. – № 5. – 2014. – pp. 44-48.
14. Güven A. Electrochemical titanium diboride (TiB₂) synthesis from fluoride melts / A. Güven, B. Friedrich // Proceedings – European Metallurgical Conference. – EMC 2009. – Vol. 4. – 2009. – pp. 1313-1324.
15. Дергунова В.С. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. В.С. Дергунова [и др.]. – М.: «Металлургия», 1974. – 288 с.
16. Wuji Cailiao Xuebao. Diffusion path and reaction mechanism between Ti and B₄C / Wuji Cailiao Xuebao, J.-X. Tang, J.-H. Cheng, Z.-Q. Zeng, H.-Z. Miao // Journal of Inorganic Materials, V. 15, Issue 5, 2000, pp. 887-888.

17. Чанг Х., де Нора В., Секхар Дж. А. Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру – Холла / Пер. с англ. П. Полякова. Краснояр. гос. ун-т. Красноярск, 1998.

18. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов [и др.]. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.

19. Selvakumar M. Mechanical Properties Of Titanium–Titanium Boride Composites Through Nanoindentation And Ultrasonic Techniques - An Evaluation Perspective / M. Selvakumar, P. Chandrasekar, B. Ravisankar, J. N. Balaraju, M. Mohanraj // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 53, Nos. 9-10, January, 2015 (Russian Original Vol. 53, Nos. 9-10, Sept.-Oct., 2014). – pp. 557-565.

20. Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение. Докл. междунар. семинара / Ред.кол. Н.В. Новиков (отв.ред.) [и др.] – Киев.: Наук.думка, 1983. – 236 с.

21. Гаршин А.П. Абразивные материалы / А.П.Гаршин, Ю.В.Лагунов – Л.: Машиностроение, 1983. – 231 с.

22. Ноздрин И.В. Особенности свойств композиционного материала никель-нанодисперсный диборид хрома / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Заготовительное производство в машиностроении. – 2011. – № 9 – С. 46-48.

23. White, R.M. Plasma processing of B₄C - TiB₂ eutectic composite powders / R.M. White, J.M. Kunkle, C. Haines, E.C. Dickey // Journal of the American Ceramic Society. – Vol. 96. – Issue 7. – July 2013. – pp. 2050-2053.

24. Sadeghian, Z. Development of Al-TiB₂ nanostructured composite using mechanical alloying, spark plasma sintering and hot extrusion / Z. Sadeghian, B. Lotfi, M.H. Enayati, P. Beiss // Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition. – Vol. 2. – 2010. Code 105571.

25. Efimova K.A. Synthesis and properties of nanoscale titanium boride/ K.A. Efimova, G.V. Galevskiy, V.V. Rudneva // Iop conf. Series: materials science and engineering 91 (2015) 012002 doi:10.1088/1757-899x/91/1/012002.

26. Kohzaki M. Production of TiB₂ based Ti-B-C coated tools for cutting titanium alloy / M. Kohzaki // 26th Annual Meeting of the American Society for Precision Engineering. – Vol. 52. – 2011. – pp. 377-380.

27. Sadeghian Z. In situ production of Al-TiB₂ nanocomposite by double-step mechanical alloying/ Z. Sadeghian, M.H. Enayati, P. Beiss // Journal of Materials Science. – Vol. 44. – Issue 10. – May 2009. – pp. 2566-2572.

28. Serlire M., Oye H.A. Cathodes in Aluminum Electrolysis – Dusseldorf: Aluminum – Verlag, 2010. – 698 p.

29. Naixiang F. Electrolysis test of 1350A drained cathode reduction cell with TiB₂-coated cathode/ F. Naixiang, Q. Xiquan, P. Jianping, D. Xueliang, W. Jianguo // TMS Light Metals. – Vol. 2006. – pp. 505-509.

30. Ефимова К.А. Производство диборида титана – компонента защитных покрытий катодов алюминиевых электролизеров / К.А. Ефимова, Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и моло-

дых ученых / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общ. редакцией М.В. Темлянцева. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. – Вып.19. – Ч. II. Технические науки. – С. 185-188.

31. Ефимова К.А. Разработка технологии плазменного синтеза нанопорошка диборида титана – компонента функциональных композиционных покрытий / К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Т.И. Алексеева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. – СибГИУ. – Москва-Новокузнецк, 2015. – В. 35. – С. 112 – 119.

32. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Мировое и отечественное производство: оценка, тенденции, прогнозы / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис – М.: Флинта: Наука, 2004 – 277 С.

33. Галевский Г.В. Модифицирование электроосажденного никеля диборидом титана / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова// Инновационные технологии и экономика в машиностроении : материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. (Томск, 2015). – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С. 86-90.

34. Efimova K.A. Nickel and titanium nanoboride composite coating / K.A. Efimova, G.V. Galevsky, V.V. Rudneva, N.A. Kozyrev, E.G. Orshanskaya // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 91 (2015) 012001 doi:10.1088/1757-899X/91/1/012001.

35. Галевский Г.В. Защитные металломатричные покрытия с наноконпонентами / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, И.В. Ноздрин, С.Г. Галевский, К.А. Ефимова // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. – СибГИУ. – Москва-Новокузнецк, 2016. – В. 36. – С. 124-136.

36. Galevsky G.V. Nanosized borides and carbides for electroplating. Metal-matrix coatings: specifications, performance evaluation / G.V. Galevskiy, V.V. Rudneva, S.G. Galevskiy, D.P. Il'yashchenko, D.S. Kartsev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 125 (2016) 012032 doi:10.1088/1757-899X/125/1/012032.

37. Ширяева Л.С. Исследование композиционных электрохимических покрытий никель - нанокарбонитрид хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Гальванотехника и обработка поверхности – 2014. – Т. XXII. – № 2. – С. 51-57.

38. Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография в 3 т. / науч. ред. Г.В. Галевский; дополнительный том. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии / В.В. Руднева – М.: Флинта: Наука, 2008. – 387 с.

УДК 621. 762

Т.И. Алексеева¹, Г.В. Галевский¹, В.В. Руднева¹, С.Г. Галевский²

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ: АНАЛИЗ, ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ

Проведены анализ и систематизация сведений о способах производства карбида циркония. Показано, что базовым способом является карботермический синтез, реализуемый в различных вариантах (печной синтез из традиционных и высокодисперсных шихт, плавление-кристаллизация, плазменный нагрев, в электротермическом кипящем слое). СВС-процесс не нашел широкого применения, но может быть востребован для получения многофункциональных наноструктурных пленок, содержащих карбид циркония. Механосинтез позволяет получать нанокристаллический карбид циркония, но в препаративных количествах. Достигнутые показатели плазмосинтеза позволяют рассматривать его как наиболее перспективный из известных способ получения карбида циркония в наносостоянии. Способ осаждения из паро-газовой фазы ориентирован на формирование карбидных пленочных покрытий и самостоятельного значения в производстве карбида циркония не имеет.

The analysis and systematization of information about how the production of zirconium carbide. It has been shown that the basic carbothermic synthesis method is implemented in various embodiments (synthesis furnace of traditional and highly batches, crystallization-melting, plasma heating, in the electrothermal fluidised bed). SHS process is not widely used, but may be in demand for multifunctional nanostructured films containing zirconium carbide. Mechanosynthesis produces nanocrystalline zirconium carbide, but in preparative amounts. Plazmosinteza achieved results allow us to consider it as the most promising of the known methods for producing zirconium carbide nanostate. The deposition method of vapor-gas phase is focused on the formation of carbide film coatings and reagent in the self-production of zirconium carbide has.

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531/2014/К.

Введение

Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание материалов для работы в экстремальных условиях – при высоких температурах и напряжениях, под воздействием агрессивных сред и т.п. В решении этих задач существенная роль принадлежит использованию туго-

плавких металлов и их соединений – боридов, карбидов, нитридов и силицидов, которые, наряду с высокой твердостью и тугоплавкостью, обладают жаростойкостью и жаропрочностью, специфическими физическими и химическими свойствами. Эти соединения в значительной степени определяют свойства разнообразных сплавов, начиная от углеродистых и легированных сталей и кончая твердыми сплавами, применяющимися для металлообработки и бурения горных пород. Среди карбидов тугоплавких металлов высокими эксплуатационными свойствами обладает карбид циркония, что делает его потенциально пригодным для решения многих задач современного материаловедения: в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов, разнопрофильных композиционных материалов, для защитных покрытий, поверхностного и объемного модифицирования металлических сплавов и материалов и т.д. В связи с этим с целью выявления доминирующих тенденций и перспектив изучена научно-техническая литература и осуществлен патентный поиск, охватывающие технологические варианты получения карбида циркония.

Анализ технологических вариантов производства карбида циркония

Карботермический синтез. В настоящее время в научно-технической литературе содержатся сведения о реализации этого способа в пяти технологических вариантах, описанных ниже.

Печное карботермическое восстановление диоксида циркония с использованием компактированной шихты. Принято считать, что данный способ получения является наиболее эффективным и экономичным [1]. Восстановлением диоксида циркония углеродом (графитом) получают технически чистый карбид циркония в промышленных масштабах. Смеси диоксида циркония и углерода (графита) в количествах, соответствующих полному прохождению реакции синтеза, перемешивают в смесителе, протирают через сито, прессуют под давлением 98,1-196,2 Па в таблетки, помещают в печь и нагревают до требуемой температуры. Реакционную смесь науглероживают в одну или несколько стадий в электропечах сопротивления или в газовых печах. После выгрузки из печи карбид измельчают и классифицируют по крупности.

Восстановление диоксида циркония целесообразно проводить в вакууме, что исключает возможность азотирования, сдвигает равновесие реакции и позволяет проводить ее при более низких температурах. В вакууме также достигается большее содержание связанного углерода в карбиде. Равновесие в системе ZrO_2-C впервые исследовали в вакууме в интервале температур 1803-2013 К при предположении, что реакция идет по уравнению



Установлено, что в вакууме 0,66-53,2 Па в интервале температур 1073-2223 К науглероживание диоксида циркония проходит через стадии образования низших оксидов и последняя стадия описывается реакцией



По данным [2, 3] при температурах 1773-1973 К и давлении 26-133,3 кПа (150-1000 мм. рт. ст.) образуется оксикарбид состава $ZrC_{0,71}O_{0,08}$ с перио-

дом решетки 0,4665 нм. Уравнение реакции, которому соответствует равновесие при этих температурах, имеет вид



При температуре выше 2373К кислород в карбиде циркония отсутствует, но содержание связанного углерода ниже соответствующего расчетному для ZrC .

В промышленных условиях способ осуществляется в автоматизированных печах полунепрерывного типа с виброперемешиванием слоев гранулированных шихт и готовых продуктов [4]. Синтез осуществляется при температуре 2173 К, время выдержки составляет 90 минут. Исходные шихты (например, оксид и сажа) гранулируют на таблет-машине ТП-40 с использованием в качестве пластификатора раствора поливинилового спирта. Гранулированную шихту загружают в реактор печи и при достижении в ней заданной температуры через определенные промежутки времени включают вибратор, и гранулы готового продукта поступают в зону охлаждения. При накоплении гранул ковш опрокидывают, вибратор выключают, и реактор наполняют новой порцией шихты из бункера; гранулы измельчают в вибромельнице и подвергают классификации на вибросите. Печь работает в условиях вакуума. Содержание циркония составляет 87,8-88,7%, углерода 10,6-11,3%, что незначительно отличается с расчетными значениями (88,36% и 11,64% соответственно).

Печное карботермическое восстановление диоксида циркония нановолокнистым углеродом из порошковой шихты. В работе [5] исследовался карботермический способ синтеза карбида циркония при использовании нановолокнистого углерода. Использование более дисперсного реагента (НВУ) позволило снизить параметры (температуру и продолжительность) этого процесса [6,7].

Шихта для синтеза ZrC готовилась из оксида циркония и НВУ в соответствии со стехиометрией для (1) реакции. В качестве углеродсодержащего материала применялся НВУ, получаемый при каталитическом разложении метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 823К [8]. Температура начала восстановления составляла 1940 К (1670 °С). В экспериментах температура составила 2273, 2373, 2473 К, продолжительность выдержки при всех этих экспериментах составила 4 часа. Эксперименты проводились в печи сопротивления с графитовым трубчатым нагревателем.

Экспериментальная убыль массы (33, 9, 34,5 и 34,4%) совпадала с расчетной (35,2%), что свидетельствует о практически полном протекании реакции во всем рассматриваемом диапазоне температур. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный материал во всех экспериментах состоит из одной фазы – карбида циркония. Анализ образцов на содержание циркония показал следующие результаты: для образца, синтезированного при 2373 К, содержание циркония равно 87,8%, а углерода 11,8%, т.е. близкие к расчетным (88,35% и 11,35% соответственно) для чистого карбида циркония. Это свидетельствует о высоком содержании карбида циркония в образцах. Удельная поверхность и пористость образцов, определенная по методу БЭТ, состав-

вила 2,8, 1,5 и 1,3 м²/г соответственно. Полученный материал имеет незначительное содержание примесей и состоит из частиц размером 2-3 мкм.

Печное карботермическое восстановление диоксида циркония из высокодисперсной шихты. В работе [9] предложен способ, включающий получение органических растворов координационных соединений циркония с органическими лигандами с последующим добавлением в них полимеров или их растворов – источников углерода в необходимом соотношении, контролируемый гидролиз по методикам золь-гель технологии, ступенчатую сушку геля при температурах 293-523К, пиролиз в инертной атмосфере или при пониженном давлении в температурном интервале 623-873К с последующим карботермическим синтезом в интервале температур 873-1473К при давлении 10⁻¹-10⁴ Па.

Для получения карбида циркония готовили 10 мл 0,20 М раствора $Zr(C_5H_7O_2)_2(OC_4H_9)_2$ в толуоле, к раствору при интенсивном перемешивании добавляли 0,24 г раствора фенолформальдегидной смолы ЛБС-1 с содержанием углерода после пиролиза 30%. Гидролиз проводят водно-спиртовой смесью. После ступенчатой сушки проводили предварительную карбонизацию системы в атмосфере аргона при температуре 673 К. Карботермическое восстановление оксида циркония осуществляли в трубчатой печи при температуре 137 К и давлении 510 Па. При восстановлении образовывалась кубическая фаза монокарбида циркония. Описанному способу получения карбида циркония соответствует схема, представленная на рисунке 1.

Способ обладает следующими преимуществами:

– позволяет получить карбид циркония в температурном интервале 873-1473К, что существенно ниже температуры промышленного синтеза (1773-2173К);

– образующийся карбид циркония представляет собой сферические частицы высокой дисперсности (менее 100 нм), что позволяет исключить стадию измельчения, которая для твердых карбидов приводит к существенному загрязнению и другим технологическим трудностям;

– возможностью получения карбида циркония повышенной чистоты, поскольку используются легкоочищаемые исходные реагенты, а технология низкотемпературного синтеза не вносит дополнительных примесей.

Карботермическое восстановление диоксида циркония при расплавлении в дуговой электропечи. Технологическим вариантом является сплавление цирконового песка, содержащего 67% ZrO_2 с углеродистым материалом в дуговой электропечи [1]. В составе восстановителя обычно используются отходы графитовых изделий (тиглей, электродов и др.).

Карботермическое восстановление диоксида циркония при плазменном нагреве компактированной шихты. Карбид циркония, практически не содержащий примесей кислорода, был получен при восстановлении диоксида циркония углеродом в условиях нагрева шихты плазменной струей аргона [10].

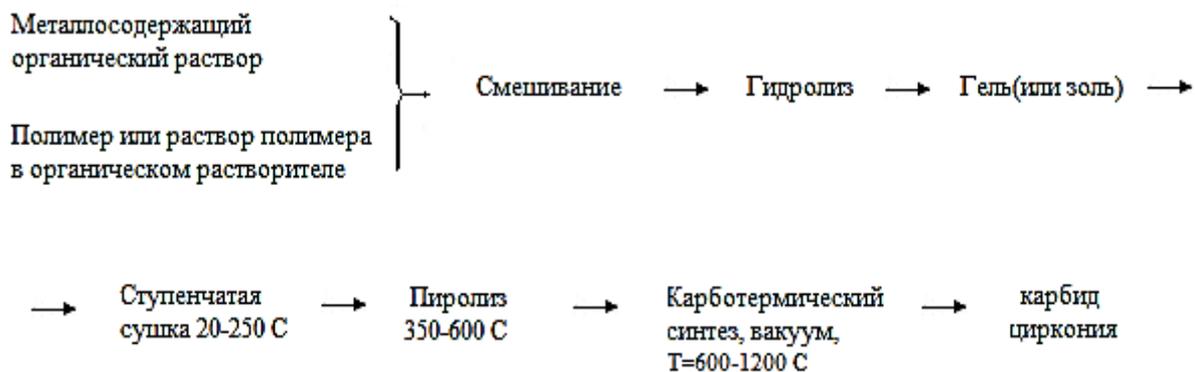


Рисунок 1– Технологическая схема получения карбида циркония.

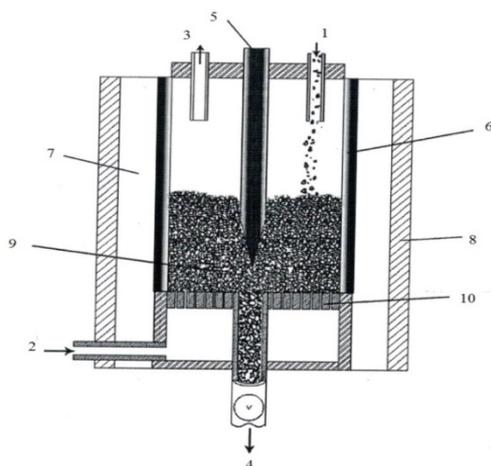
Образцы, состоящие из смеси ZrO_2 и углерода, прессовали в виде кубиков и нагревали на водоохлаждаемой медной подложке плазменной струей аргона до 2770К [10]. Состав полученного продукта соответствовал $ZrC_{1-x}C$, а средний размер частиц 0,005...0,1 мкм.

Карботермическое восстановление диоксида циркония в электротермическом кипящем слое. В работах [11-13] исследовался способ получения карбида циркония восстановлением диоксида в реакторе электротермического кипящего слоя (ЭТКС). Процесс осуществляется в вертикальном графитовом реакторе с ЭТКС при температурах 1673 –2073 К. Исходным сырьем для получения карбида циркония являются измельченные до размера 0,1 – 0,4 мм порошок ZrO_2 и углеродный восстановитель в виде нефтяного кокса или малозольного угольного карбонизата рексила.

Схема реактора с ЭТКС приведена на рисунке 2.

Принцип работы реактора ЭТКС заключается в создании электротермического кипящего слоя из смеси частиц ZrO_2 и углеродного восстановителя заданного состава. В условиях ЭТКС происходит сложное взаимодействие электрических, тепловых и химических процессов, которое приводит к определенным особенностям образования промежуточных соединений и конечных продуктов.

Способ получения карбида циркония восстановлением посредством использования технологии ЭТКС предполагает следующую последовательность стадий. Первоначально в реактор загружается исходное количество частиц углеродного восстановителя с заданным распределением частиц по размерам. Непрерывная загрузка исходных материалов производится в верхней части реактора, выгрузка продукта – через выводной канал в его нижней части. Исходные диоксид циркония и углеродный восстановитель могут подаваться в реактор как раздельно, так и в виде предварительно подготовленной смеси.



1 – подача углерода, 2 – подача азота, 3 – выход газа, 4 – вывод продукта, 5 – центральный графитовый электрод, 6 – графитовый реактор, 7 – теплоизоляция, 8 – кожух реактора, 9 – электротермический кипящий слой, 10 – газораспределительная решетка

Рисунок 2 – Реактор с электротермическим кипящим слоем (ЭТКС)

Количество углеродного восстановителя берется в значительном избытке по отношению к диоксиду, а продолжительность процесса подбирается таким образом, чтобы весь ZrO_2 прореагировал с образованием ZrC . Продувка инертным газом (азот) реактора и газовых магистралей проводится для удаления из технологической среды следов воздуха и влаги. В процессе вывода реактора на рабочий температурный режим (1673 – 2073К) в нижнюю его часть через газораспределительную решетку с заданной скоростью подается инертный газ для создания кипящего слоя частиц, а затем – электрический потенциал на электроды. После достижения кипящим слоем рабочей температуры и прокалки исходного углеводородного восстановителя в реактор подаются частицы ZrO_2 . На поверхности нагретых частиц прокаленного углеродного восстановителя происходит химическая реакция с образованием карбида циркония. При этом частицы увеличиваются в весе, опускаются в нижнюю часть реактора и выводятся из реактора при помощи устройства выгрузки. Для возмещения массы кипящего слоя и обеспечения непрерывности процесса в реактор через устройство загрузки подается определенное количество частиц ZrO_2 и углеродного восстановителя. Добавление в реактор ЭТКС углеродного восстановителя и диоксида можно повторять несколько раз до тех пор, пока значительная часть углеродных частиц превратится в карбид циркония.

В числе основных отличий осуществления химических превращений в реакторе ЭТКС по сравнению с их проведением в струе газовой плазмы является высокая реактивность нагрева частиц посредством резистивного нагрева, чем в случае распространения тепла от плазмы к частице. Реактор электротермического кипящего слоя по сравнению с лучшими зарубежными технологиями и существующими производствами позволяет контролировать

морфологию и состав получаемого материала, обеспечить его однородность и чистоту, высокую производительность, снизить затраты энергии, автоматизировать технологический процесс. Особенностью реактора ЭТКС является наличие высокореакционной среды в кипящем слое восстановителя – углеродных частицах, через которые проходит электрический ток. Выделяющаяся при этом энергия обеспечивает протекание эндотермических реакций, а электрические разряды между псевдосжижаемыми частицами создают область микроплазмы и разрушают химические связи в молекулах реагирующих веществ. Происходит высокоэнергетическая активация реагентов, в реакторе достигаются высокие температуры (1473К и выше). Получаемый в результате карботермического восстановления диоксида циркония карбид представлен частицами размером до 0,4 мм различной пористости, а непрореагировавшая шихта представляет мелкодисперсную смесь прокаленного углеродного восстановителя с полным удалением влаги и летучих, образовавшегося карбида циркония и, в некоторых случаях, диоксида циркония. Рентгенофазовый анализ полученных образцов представлен на рисунке 3.

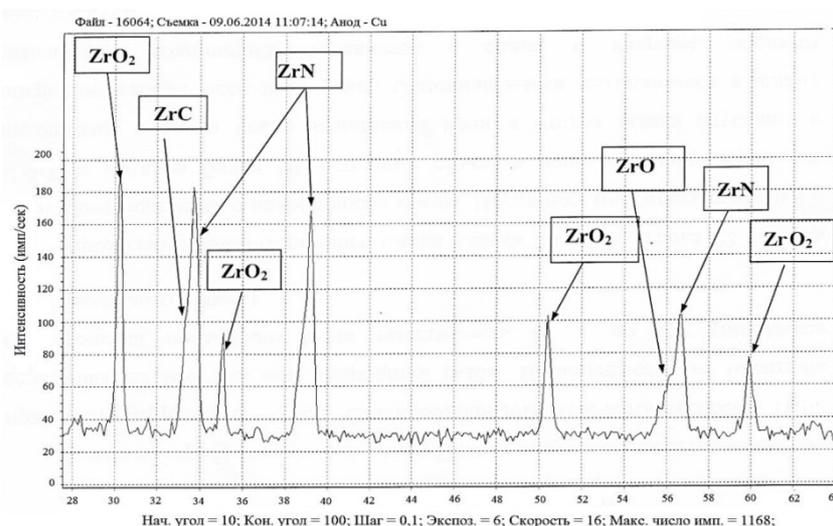


Рисунок 3 – РФА – спектры полученных мелкодисперсных образцов карбида циркония

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Способ основан на экзотермичности реакции взаимодействия циркония с углеродом, вследствие чего образовывался карбид за счет реакции химического горения [4]. Технологическая схема получения порошков СВС-продукта включает в себя следующие операции: смешение заранее приготовленных порошков, загрузка в реактор, подача реакционного газа, синтез, измельчение и рассев продукта. Особенностью процесса синтеза является возможность протекания реакции в узкой зоне, перемещающейся по спрессованному образцу за счет теплопередачи после локального инициирования реакции. По данным [4], процесс горения сопровождался ярким свечением, которое не прекращалось сразу после прохождения фронта горения. Скорость распространения фронта

горения составляла 0,05...0,15 м/с. Горение осуществлялось в реакторе типа «бомба» постоянного давления, куда загружались спрессованные образцы определенного размера из смеси циркония и углерода в количествах, соответствующих получению карбида циркония. Средний размер частиц циркония 50 мкм, углерода – до 1 мкм. Зажигание осуществлялось с помощью нагретой электрической спирали, установленной внутри реактора. Среда, как правило, аргон. Полученный карбид характеризовался содержанием циркония 87,7-88,4 %, углерода – 11,5-11,7 %. Плотность ZrC составляла 5,58 г/см³.

Механосинтез. Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов [14-21].

Для размола и механохимического синтеза обычно применяют высокоэнергетические планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Средний размер получаемых порошков составляет от 200 до 5-10 нм.

Механохимический синтез порошка карбида циркония осуществлен «взрывным» способом в вибромельницах [22,23]. Инициирование быстро протекающей реакции синтеза осуществлялось механоактивацией порошка исходных компонентов (циркония и углерод) в течение нескольких минут. Средний размер частиц составил 6-20 нм [23].

В работе [24] смесь циркония и углерода подвергали размолу в шаровой мельнице. Образование карбида происходило после 4-12 часов размола. Размер порошков после 48 часов размола составлял порядка 7 ± 1 нм.

Плазмосинтез. Получение карбида циркония из диоксида. В работе [1] исследовалась возможность получения карбонитридов циркония из его оксида в азотной плазме. В составе экспериментальной установки использовался реактор на базе генератора DXB-63/5 [25]. Исходным материалом служил порошок диоксида циркония с содержанием основного вещества не менее 99,3 %. В качестве углеродсодержащего реагента использовали техническую пропан-бутановую смесь, в качестве плазмообразующего газа – азот особой частоты (N₂ – 99,99 %). При восстановлении оксида углеводородом в высокотемпературном потоке азота в зависимости от соотношения углерод оксид образуется кислородсодержащий продукт сложного химического и фазового состава (таблица 1).

Таблица 1 – Химический и фазовый состав продуктов взаимодействия диоксида циркония с углеводородами в азотной плазме

Оксид	C: Me	Химический состав, %				Фазовый состав
		O	N	C _{связ}	C _{своб}	
ZrO ₂	0	23,4	2,2	0	0	ZrO ₂ (монокл., тетрагон.)
	1,0	16,7	3,7	2,3	0,6	ZrO ₂ (м.,т.); Zr(O,C,N)
	2,0	13,4	4,4	3,3	1,5	Zr(O,C,N); ZrO ₂ (м.,т.)
	3,0	11,0	4,3	3,5	2,9	Zr(O,C,N); ZrO ₂ (м.,т.)

При высокотемпературной обработке диоксида циркония в отсутствие углеводородов в среде азота степень его восстановления незначительна, несмотря на испарение оксида, о чем свидетельствует высокая удельная поверхность (14-28 м²/г) полученного порошкообразного продукта. Продукт содержал также некоторое количество кубической фазы, которая, судя по содержанию азота, и рентгенофазовому анализу, являлась оксинитридом, Zr (O, N). Добавление углеводородов при соотношениях C/ZrO₂ ≤ 2 вызывало резкое понижение содержание кислорода и соответствующее увеличение содержания углерода и азота в продукте. Одновременно увеличивалось содержание кубической фазы – оксикарбонитрида Zr (O,C,N), содержание кислорода в которой снижалось с увеличением соотношения C/ZrO₂. При C/ZrO₂ = 3 продукт, кроме оксикарбонитрида, содержит также исходный ZrO₂.

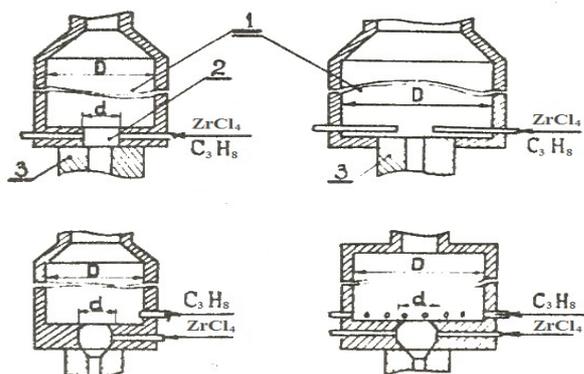
Получения карбида циркония из тетрахлорида. В работе [26] исследовался способ получения нанодисперсного карбида циркония в плазменном потоке. В экспериментальных исследованиях для получения карбида циркония использовались: хлорид циркония в виде порошка, поступавшего в запаянных ампулах (тетрахлорид циркония «чда», ТУ 48-1301-72-76), техническая пропан-бутановая смесь, сжатые газы-аргон (марка «А», ГОСТ 54-57-70) и водород (ГОСТ 3022-70).

Экспериментальная установка состояла из источника питания (ИПН 160/600), пульта управления плазмотроном (плазменная установка УПУ-3), технологического пульта управления, порошкового дозатора, водоохлаждаемого реактора проточного типа для плазменного процесса, водоохлаждаемых теплообменников и узла улавливания. Конструкция реактора, обеспечивающая реализацию плазменного процесса получения нанодисперсного карбида циркония, изображена на рисунках 4 и 5.

Экспериментальная проверка одностороннего и двухстороннего ввода хлорида показала, что воспроизводимость результатов при двухстороннем вводе в несколько раз выше.

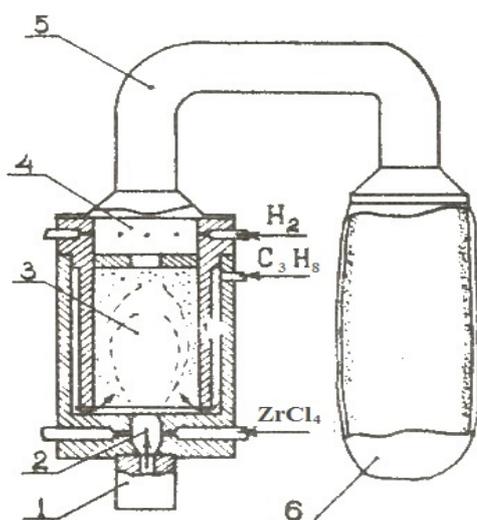
Испытаны разные способы улавливания целевых продуктов (горячий фильтр, стеклотканевый рукавный фильтр, барботажный процесс). Для улавливания на горячем фильтре использовался никелевый фильтр, спеченный из частиц никеля размером 50-100 мкм, и сетка саржевого плетения из нержавеющей стали. Установлено, что механическая очистка фильтра возможна только при обратном продуве газами. Испытание рукавных фильтров из стеклоткани показало, что максимально допустимая температура отходящих газов 473 К. В целях уменьшения окисления наружного слоя продуктов можно применить двухслойный рукавный фильтр. Время «созревания» фильтра, т.е. образование внутреннего фильтрующего слоя – 5 – 10 с.

В качестве закалочных реагентов опробовались вода, этиловый спирт, авиационный бензин, дихлорэтилен, бензол, гелий и водород с улавливанием в этиловом спирте. Показано, что при улавливании в жидкости можно получить более полную информацию о превращении хлорида. Улавливание в предварительно осушенном бензине обеспечивает малое содержание кисло-



1 – реакционная камера,
 2 – камера смешения,
 3 – анод плазматрона.
 Варианты реакторов:
 $D = 30, 45, 60$ мм;
 $d = 10, 16, 22$ мм

Рисунок 4 – Конструктивные варианты реактора



1 – плазматрон,
 2 – камера смешения,
 3 – реакционная камера,
 4 – закаливающая камера,
 5 – теплообменник,
 6 – фильтр

Рисунок 5 – Схема реактора для получения карбида циркония

рода (менее 0,5 %) в карбиде. Таким образом, анализ разных способов улавливания целевых продуктов показал преимущество улавливания на горячем никелевом фильтре, который не требует времени на «созревание» фильтра в отличие от двухслойного рукавного, и не имеет ограничений по допустимой температуре отходящих газов.

Исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента с учетом влияния следующих факторов (таблица 2).

При этом оптимизировались: степень превращения циркония в карбид, определявшаяся как отношение массовой доли связанного в карбид циркония к общему его содержанию в продуктах; степень карбидизации, определявшаяся как атомарное отношение связанного в карбид углерода и циркония; изменение молярного соотношения C/Zr в исходной смеси и в карбиде; содержание свободного углерода в карбиде; относительное содержание углеводородов в отфильтрованной жидкости улавливания – спирте.

Таблица 2 – Исследуемый интервал изменения факторов и области их определения

Условное обозначение факторов	Исследованный интервал	Область определения
Мощность подводимая к дуге, кВт	7,5 - 16,5	5 – 17
Расход тетраоксида циркония, кг/ч	0,75 – 1,09	0,24 – 1,3
Расход водорода - плазмообразующего газа, м ³ /ч	0,03 – 0,20	0 – 0,3
Расход аргона - плазмообразующего газа, м ³ /ч	0,83 – 1,11	0,48 – 2,1
Молярное отношение углерод / цирконий	1– 2,6	более 1
Расстояние от места ввода порошка тетраоксида циркония до среза сопла плазматрона, мм	0,36 – 0,56	0,18 – 0,9
Расход аргона – носителя тетраоксида циркония, м ³ /ч	0,36 – 0,54	0,18 – 0,9
Расход аргона – носителя пропанобутановой смеси, м ³ /ч	0,17 – 0,22	0 – 0,3
Длина реактора, мм	74 – 750	–

В области оптимума степень превращения тетраоксида циркония достигала 80 – 95%. Для некоторых продуктов, полученных с применением закалки, методом химического анализа найдено, что молярное соотношение углерода к цирконию в карбиде выше единицы. Объясняется это, по-видимому, специфическими условиями получения карбида циркония, главным образом, закалкой продуктов реакции, в результате которой образуются твердые частицы, имеющие очень малые размеры и высокую дефектность кристаллической решетки в подрешетке циркония. Такой продукт в кислотах растворяется гораздо труднее, чем другие образцы, его дифракционные линии на рентгенограммах размыты и имеют небольшую интенсивность.

Полученный нанодисперсный карбид циркония черного цвета имел малый насыпной вес (100 – 200 кг/м³). После обработки порошка органическими жидкостями и последующей сушки насыпной вес увеличился до 300 – 600 кг/м³. Размеры отдельных частиц составляли 10-100 нм. Частицы имели преимущественно регулярную форму. Величина удельной поверхности, определенная по сорбции паров n-гексана, составляет 25 – 30 м²/г.

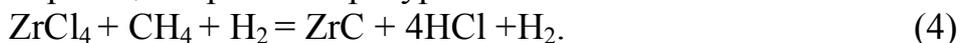
Общая средняя статистическая характеристика получаемых продуктов в разработанном плазменном процессе на модельной установке СКТБ неорганических материалов АН Латвии показана в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав карбида.

Вид карбида	Содержание основных элементов, %				
	Zr	C _{общ.}	C _{своб.}	O	Cl
Исходный	80 – 84	11 – 13	0,5 – 1,5	1 – 2,5	3 – 10
После термообработки в инертном газе	82 – 85	11,5 - 13	0,5 – 1,5	2 - 5	-

Содержанием свободного углерода можно управлять в широких пределах. Содержание кислорода менее 0,5 % достигалось при улавливании продуктов в предварительно осушенном бензине.

Осаждение карбида циркония из парогазовой фазы. Способ заключается во взаимодействии легколетучего соединения циркония с газообразным или летучим соединением углерода [4]. Исходные компоненты – $ZrCl_4$, CH_4 и H_2 . Водород способствует развитию реакции и в некоторых случаях значительно снижает температуру синтеза. Наиболее эффективно использование галогенидов металлов в объеме реактора или на нагретой подложке, например, вольфрамовой нити [7]. Науглероживание циркония из газовой фазы осуществляется углеводородом, подаваемым в печь или образующимся при взаимодействии водорода с углеродом. Осаждение карбида происходит в результате реакции взаимодействия паров галоидных соединений с углеводородами и водородом по реакции при температуре 1573К.



Отечественный и мировой рынок карбида циркония и его сегментация

Представленная ведущими зарубежными производителями нанопорошков металлов и их соединений научно-техническая информация содержит следующие технологические сведения о плазменных процессах получения карбида циркония (рисунок 4) [30-33]. Среди наиболее перспективных направлений ведущие места занимают способы получения нанопорошка карбида циркония в плазменном потоке аргона и водорода (плазмосинтез), и осаждение из парогазовой фазы. В настоящее время действующими лидерами среди производителей карбидов на мировом рынке являются научно-производственные фирмы – «Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.» (США), «Hefei Kaier Nanotechnology & Development Ltd. Co» (Китай), «NEOMAT Co» (Латвия), «PlasmaChem GmbH» (Германия), которые производят 97%-ый ZrC размерностью 10 – 60 нм партиями от 5 – 100г до нескольких килограммов. На сегодняшний день данными производителями установлен диапазон цен от 400 до 2000 долл. США/кг.

Рынок ближнего зарубежья представлен несколькими предприятиями и лабораториями Украины: ООО «Гормашинструмент» (Киев), ТОВ «ООО НПП Разработка и Внедрение Новых Материалов» (Киев), ООО «Укринтеллектсервис» (Киев), ООО «Сплав» (Днепропетровск), ООО «Стар Лтд» (Донецк), ЧП «Прогресс» (Донецк), которые производят порошок ZrC , соответствующий ТУ 6-09—03-03-408-754 [34]. Настоящие ТУ распространяются на карбид циркония квалификации «чистый», применяемый в составе жаропрочных сплавов и в составе катодов с высокой работой выхода электронов.

Отечественный рынок в большинстве своем представлен небольшими предприятиями и лабораториями, получающими карбид циркония карботермическим способом, плазмосинтезом, механосинтезом, СВС, осаждением из парогазовой фазы [35].

Компания из Уфы ИПК ЮМЭКС поставляет высокоогнеупорный ZrC в виде порошка серого цвета с температурой плавления 3530 °С по договорной цене.

АО «УЗПХ» производит и поставляет карбид циркония классификации «Ч». Уральский завод промышленной химии (АО «УЗПХ») – это современное химическое предприятие полного цикла, продукция которого востребована не только на рынках России и стран Таможенного союза, а также в высокотехнологичных странах дальнего зарубежья: Япония, Австралия, Канада, США. Реализация продукции на внутренний рынок осуществляется через официальный Торговый дом – ООО «РИВЬЕРА», г. Москва.

ООО «Альтерхим» (г. Дзержинска) производит и поставляет карбид циркония квалификации «Ч», соответствующий ТУ 6-09-03-408-75, и реализует партии от 1 кг по оптовым и розничным ценам.

ООО «Редметурал» (г. Екатеринбург) занимается поставкой качественной продукции из редкоземельных металлов на всей территории Российской Федерации и стран СНГ. Основная продукция металлы (молибден (Mo), ниобий (Nb), тантал (Ta)), лигатуры на основе алюминия (AlB, AlZr₁₀, AlTi₅B₁, AlMg₅, AlBe₃), лигатуры на основе магния (MgZr, MgNd), карбиды (TaC, NbC, VC, TiC, ZrC, Cr₃C₂, Mo₂C) и др. Карбид циркония поставляется в виде фракционированных порошков 3-5, 40-60, 40-100мкм, и реализуется по договорной цене.

ООО ПКФ «Синтез-Продукт» – один из крупнейших поставщиков химических реактивов, предлагающий поставку химической продукции во все регионы России и страны СНГ – реализует порошок карбида циркония по договорным ценам.

На рисунке 6 представлена информация о производителях карбида циркония, реализуемых ими технологических вариантах его получения и основных областях применения.

Обсуждение результатов анализа научно-технической литературы

Проведенный анализ научно-технической литературы свидетельствует о том, что базовым способом получения карбида циркония является печной карботермический синтез, реализуемый в следующих технологических вариантах:

– из диоксида и сажи при температуре 2173 К, в вакууме в течении 1,5 часа (промышленный уровень);

– из высокодисперсной шихты (ZrO₂+C), полученной золь-гель способом при температуре 1373 К в вакууме (давлении 0,5 кПа) (лабораторный уровень);

– из цирконового песка (ZrO₂+SiO₂) и угля или углеродистых отходов при расплавлении в дуговой электропечи и последующей кристаллизации (промышленный уровень);



Рисунок 6 – Информация о производителях карбида циркония, реализуемых ими технологических вариантах его получения и основных областях применения

– из диоксида циркония и углеродсодержащего вещества при нагревании компактированной шихты на водоохлаждаемой медной подложке плазменной струей аргона до температуры 2770 К;

– из диоксида циркония и углеродсодержащего вещества (нефтяной кокс, малозольный угольный карбонизат рексила) в электротермическом кипящем слое при температуре 1673-2073 К;

В первом варианте карбидизированные шихтовые гранулы подвергаются размолу и классификации с получением карбидных порошков размерного диапазона 3 – 63 мкм. Второй вариант обеспечивает получение карбида циркония в виде микропорошка с размером частиц 2-3 мкм, третий - в виде нанопорошка крупностью менее 100 нм.

Применение плазменного нагрева для реализации этого способа промышленного распространения не получило. Плавление в дуговой электропечи с последующей кристаллизацией расплава в настоящее время является един-

ственным способом получения карбида циркония при использовании его в составе материалов для абразивной обработки, напыления и наплавки, защитных покрытий. Промышленные перспективы применения для получения карбида циркония реактора с электротермическим кипящим слоем, характеризующимся наличием высокорекреационной среды – микроплазма, образующаяся при электрических разрядах между псевдосжижаемыми углеродсодержащими частицами, не ясны. Возможно, этот технологический вариант может быть реализован в соответствующем масштабном уровне для производства композиций $ZrC - ZrO_2$, $ZrC - ZrN - ZrO_2$, при условии появления на них реального спроса. Таким образом, первый вариант карботермического синтеза карбида циркония, насчитывающий фактически 60-летнюю технологическую историю, составляет основу современной промышленной технологии получения его микропорошков. В промышленных условиях осуществляется в автоматизированных электропечах полунепрерывного типа с виброперемешиванием гранулированной шихты и продуктов ее карбидизации. При этом восстановительный синтез требует достаточно высоких температур и технологического вакуума, а также механического диспергирования продуктов карбидизации, приводящее для сверхтвердых карбидов к их существенному загрязнению за счет намола мелющих тел и поверхностного окисления. Указание особенности способа создают значительные технологические трудности и, по-видимому, тормозят более широкое применение карбида циркония в современном материаловедении.

Способ получения карбида циркония самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС – процесс), включающий смешение порошка циркония крупностью до 50 мкм и углеродистого вещества крупностью до 1 мкм, загрузку подготовленной шихты в реактор, синтез в газовой атмосфере, охлаждение, механическое диспергирование и классификацию порошков карбида циркония, не нашел широкого применения и востребован весьма ограниченно для получения главным образом препаративных объемов в исследовательских целях. В то же время этот способ может оказаться весьма востребованным для СВС-компактирования конструктивных элементов специального назначения, содержащих в своем составе карбид циркония. Такими элементами могут быть, например, композиционные многокомпонентные катоды – мишени для создания многофункциональных пленок (МНП) с характерным размером кристаллов от 1 нм до нескольких десятков нанометров. МНП находят применение для защиты поверхности изделия и инструмента от коррозии и износа, создания нового поколения биосовместимых материалов. По данным [27, 28] СВС-технология позволяет производить широкий спектр мишеней на основе металлокерамики, боридной, карбидной и карбонитридной керамики.

Механосинтез карбида циркония, реализуемый обычно в высокоэнергетических мельницах с использованием шихты цирконий-углерод, ориентированный преимущественно на получении препаративных количеств нанопорошка карбида размерного диапазона 5-200 нм для исследования особенностей

его физико-химических свойств в наносостоянии и обоснованного поиска новых областей применения, в течение последних 20 лет не претерпел существенных технологических и аппаратурных изменений и модернизаций [29] и по своим показателям по-прежнему может быть отнесен к лабораторным.

Плазмосинтез карбида циркония – первая в его технологической истории попытка создания непрерывного процесса. Технологические основы плазмосинтеза, заложенные на рубеже 70-80 годов прошлого столетия, предполагают совместную переработку $ZrCl_4$ и пропан-бутановой технической смеси в плазменном потоке аргона и водорода, закалку продуктов плазмообработкой и их улавливание, внереакторную термическую обработку в инертной среде. Плазменный реактор мощностью 16,5 кВт обеспечивает годовой объем производства до 1 т карбида циркония, содержащего, %: ZrC 93,0-97,0; углерода свободного 0,5-1,5; кислорода 2,0-5,0, в виде нанопорошка с частицами размерного диапазона 10-100 нм. Сам способ, оборудование и аппаратурно-технологическая схема для его реализации были освоены сначала для производства заказных партий в условиях СКТБ неорганических материалов АН Латвии, а затем позднее и в настоящее время для малотоннажного производства в условиях фирмы «НЕОМАТ Со» (Латвия) [30]. Достигнутые показатели позволяют рассматривать плазмосинтез как наиболее перспективный из известных способ получения карбида циркония в наносостоянии.

Способ получения карбида циркония осаждением из парогазовой фазы $ZrCl_4+CH_4+N_2$ при температуре порядка 1573 К ориентирован главным образом на формирование карбидных пленочных покрытий на изделиях-подложках и самостоятельного значения в валовом производстве карбида циркония не имеет.

Анализ отечественного и мирового рынка карбида циркония и его сегментов свидетельствует о достаточно разнообразных предложениях производителей, ориентирующихся главным образом на поставку карбида циркония для абразивов и огнеупоров, высокотехнологических объектов (пленочные покрытия, металлокерамические мишени), решения задач исследовательского характера. Предлагаемый к реализации карбид циркония значительно отличается по химическому составу, дисперсности, уровню цен, объемам поставок. При этом рынок нанокристаллического карбида циркония обеспечивается главным образом зарубежными производителями, что обуславливает необходимость отечественного освоения его производства как единственного направления эффективного импортозамещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
2. Блюменталь У. Б. Химия циркония / У.Б. Блюменталь. — М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 342 с.

3. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах / А.Ф. Лисовский. – Киев: Наука думка, 1984. – 256 с.
4. Тугоплавкие металлы IV-VI групп и их соединения. Структура, свойства, методы получения: учеб. пособие / В.С. Панов. – М.: МИСиС, 2006. – 63 с.
5. Крутский Ю.Л. Исследование синтеза высокодисперсного порошка карбида циркония с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, В.В. Кузнецова // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ – 2014): сб. науч. тр. 3 междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студ., 26–28 марта 2014 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 320 с.
6. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
7. Самсонов Г.В. Тугоплавкие покрытия / Г.В. Самсонов, А.П. Эпик. – 2-е изд., пер. и доп. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
8. Kuvshinov G.G. Morphology and Texture of Silica Prepared by Sol–Gel Synthesis on the Surface of Fibrous Carbon Materials / G.G., M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2002. – 432 p.
9. Пат. 2333888 Россия, МКИ C01B31/30. Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе / Ю.С. Ежов, Н.А. Игнатов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов; Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова; заявл. 06.04.2007, опубл. 20.09.2008.
10. Краснокутский Ю.И. Получение тугоплавких соединений в плазме / Ю.И. Краснокутский, В.Г. Верещак. – К.: Вища школа, 1987. – 200 с.
11. Бородуля В.А. Разработка и апробация метода получения мелкодисперсного карбида кремния карботермическим восстановлением кремнезема в реакторе электротермического кипящего слоя / В.А. Бородуля и [др.] // Металлургия: технологии, инновации, качество: труды XIX Междунар. науч.-практ. конф. – в 2 ч. ч. 1. – Новокузнецк: изд. Центр СибГИУ, 2015 – с. 173-182.
12. Бородуля В.А. Разработка и апробация метода получения мелкодисперсного карбида кремния карботермическим восстановлением кремнезема в реакторе электротермического кипящего слоя / В.А. Бородуля и [др.] // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Мат. X Междунар. науч.-техн. конф. – Минск: ИТМО, 2014 – С. 122-130.
13. Бородуля В.А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц / В.А. Бородуля и [др.] // Горение и плазмохимия – 2015. – Т. 13. – № 2 – С. 92-102.
14. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 264 с.
15. Аввакумов Е.Г. Механический синтез в неорганической химии / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 264 с.
16. Mechanical Alloying // Proc. Intern. Symp. On Mechanical Alloying. Kyoto, Japan, May 7-10, 1991. Ed. Hk. Shingu Materiaes Science Forum. 1991. V. 89-90 – Switzerland: Trains Tech Populations, 1992. – 816 p.

17. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции / П.Ю. Бутягин. – М.: МГУ, 1984. – 272 с.
18. Бутягин П.Ю. О динамике механохимического синтеза / П.Ю. Бутягин. – М.: МГУ, 1991. – 300 с.
19. Бутягин П.Ю. О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях / П.Ю. Бутягин. – М.: Наука, 1993. – 331 с.
20. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин. – М.: МГУ, 1994. – 1050 с.
21. Бутягин П.Ю. Принудительные реакции в неорганической и органической химии / П.Ю. Бутягин. – М.: Химия, 1999. – 600 с.
22. Попович А.А., Василенко В.Н. Механический синтез тугоплавких соединений. // Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 200 с.
23. Попович А.А., Рева В.П., Кинетика механохимического синтеза и структурообразование тугоплавких соединений. – Новосибирск: Наука, 1992. – с. 187.
24. Структура тугоплавких карбидов, синтезированных механохимическим методом. // Механохимический синтез в неорганической химии. / В.Ю. Давыдкин [и др.]; Под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 236 с.
25. Миллер Т.Н. Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ / Т.Н. Миллер. – М.: Наука, 1984. – 620 с.
26. Шпат А.А. Исследование и разработка технологии получения ультрадисперсных карбидов циркония, ниобия, тантала и их твердых растворов в высокотемпературном газовом потоке: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / А.А. Шпат; РПИ. – Рига, 1980. – 21 с.: граф.-Библиогр. С. 20 (6 назв.).
27. Левашов Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических метариалов для технологии осаждения функциональных наноструктурных покрытий / Е.А. Левашов [и др.] // Изв. вузов. Цвет. Металлургия. – 2010. – № 5. – С. 27 – 53.
28. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 287 с.
29. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / [В.В.Болдырев и др.]; отв. ред. Е.Г.Аввакумов; Рос. акад. наук, Сиб. отд.-ние, Ин-т химии твердого тела и механохимии [и др.]. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. - 343 с. - (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19)
30. NEOMAT NANO POWDERS [Электронный ресурс] / Products. – Электронные данные. – Саласпилс: Neomat Co., [2016]. – Режим доступа: <http://www.neomat.lv>, свободный. – Загл. с экрана – яз. англ.
31. NanoAmor. Nanostructured&Amorphous Materials. Inc. [Электронный ресурс] / Products. - Электронные данные. - Хьюстон: Nanostructured&Amorphous Materials. Inc., [2016]. - Режим доступа: <http://www.Nanoamor.com>, свободный. - Загл. с экрана. - яз. англ.

32. Plasma Chem [Электронный ресурс] / Nano Powders; Webmaster PIXXL.WEBDESIGN. - Электронные данные. - Берлин: Plasma Chem GmbH, [2016]. - Режим доступа: <http://www.Plasmachem.com>, свободный. - Загл. с экрана. - яз. англ.

33. Nanoceramics Powders [Электронный ресурс] / Hefei Kaier Nanotechnology&Development ltd. Co. - Электронные данные. - Hefei Kaier Nanotechnology&Development ltd. Co., [2016]. - Режим доступа: <http://www.hfkiln.com>, свободный. - Загл. с экрана. - яз. англ.

34. <https://flagma.ua/karbid-cirkoniya-so233713-1.html>

35. <https://flagma.ru/karbid-cirkoniya-so233713-1.html>

УДК [661.665.1 : 621.762.21] : 669.02/.09

В.В. Руднева, Г.В. Галевский, О.В. Масляницына

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ПЛАЗМООБРАБОТКА КАРБИДА КРЕМНИЯ

Исследованы условия плазмообработки микрошлифпорошка карбида кремния, фазовый и химический составы, наноуровень и механизм образования нанокристаллического карбида кремния.

Conditions of plasma processing of microsection powder silicon carbide, phase and chemical structures, nanolevel and the mechanism of formation of nanocrystal silicon carbide are investigated.

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531/2014/К.

Современное производство карбида кремния почти полностью основано на способе Ачесона. Процесс углеродотермического синтеза карбида кремния осуществляется периодическим блок-процессом в электропечах сопротивления мощностью 4,5-5,5 МВА при температурах 2500-2900 К [1, 2]. В качестве нагревателя служит коксовый керн, выкладываемый в центре печи, вокруг которого насыпается шихта из кварцевого песка и нефтекокса. Применение мелких, достаточно чистых и тщательно перемешанных материалов, медленного нагрева (6 – 7 ч.) и длительной выдержки (20 – 22 ч.) обуславливают протекание реакций, в т.ч. и твердофазного типа, в режимах, близких к равновесным. Процесс развивается в практически неподвижной массе твер-

дых реагентов с медленным перемещением фронта реакции от ядра к наружной поверхности рабочего пространства печи. За время электротермического процесса в результате протекания химических реакций образуется кристаллический карбид кремния, а также продукты неполного восстановления: аморф, сродки и силосикон. Значительная часть шихты играет роль теплоизоляции и не претерпевает заметного изменения состава. Химический состав зерна технического карбида кремния приведен в таблице 1 [3].

Таблица 1 – Химический состав технического карбида кремния в зерне

Вид карбида кремния	Содержание компонентов, % масс.								
	SiC	Si	SiO ₂	C	Fe	Al	Ca	Mg	Ti
Зеленый	98,0-	0,1-1,0	0,1-0,2	0,1-0,3	0,05-	0,01-	0,01-	0,01-	0,01-
	99,5				0,2	0,08	0,1	0,05	0,05
Черный	98,0-	0,1-1,5	0,1-0,5	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,2	0,05-	0,01-	0,01-
	99,0						0,2	0,1	0,1

Отсортированный кусок карбида кремния размером менее 400 мкм направляется на производство шлифматериалов (шлифовальное зерно и шлифовальные порошки), представляющее многостадийный передел [2]. Зернистость особо тонких микрошлифпорошков обозначают по верхнему пределу размеров зерен основной фракции в соответствии с таблицей 2 [4]. Химический состав особо тонких микрошлифпорошков карбида кремния должен соответствовать требованиям таблицы 3. Порошки карбида кремния наноразмера могут быть получены плазмообработкой микрошлифпорошков.

Таблица 2 – Зернистость особо тонких микрошлифпорошков

Зернистость	M3	M2	M1
Размер зерен основной фракции, мкм	3,0 – 2,0	2,0 – 1,0	1,0 – 0,5

Таблица 3 – Химический состав особо тонких микрошлифпорошков из карбида кремния зеленого

Марка	Зернистость	Химический состав, % масс.		
		SiC	Fe	C _{своб.}
		не менее	не более	
64С	M2	92,0	0,4	0,4
63С		90,0	0,6	0,7

Для плазмообработки выбран микрошлифпорошок КЗ 64С М5 с удельной поверхностью 4500 м²/кг, содержащий примеси азота, кислорода и железа в количестве 0,7; 3,3 и 0,5 % масс. соответственно. Микрофотография микрошлифпорошка карбида кремния зеленого представлена на рисунке 1, а дифрактограмма – на рисунке 2. На дифрактограмме имеются все основные

рефлексы α -SiC_{II} и β -SiC, что хорошо согласуется с приведенными в [5] данными о политипном составе технического карбида кремния.

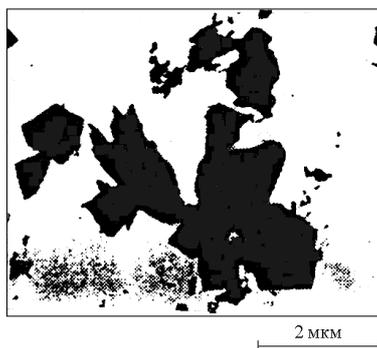


Рисунок 1 – Микрофотография микрошлифпорошка карбида кремния К3 64С М5

При проведении исследований в качестве теплоносителя и транспортирующего газа использовался азот технической чистоты. Начальная температура азотного плазменного потока в зависимости от подводимой к плазматронам мощности составляла 3300, 5000, 5400, 5600 К. Закалка конденсированных продуктов обработки осуществлялась при температуре 2800 К путем адиабатического расширения газового потока на выходе из реактора.

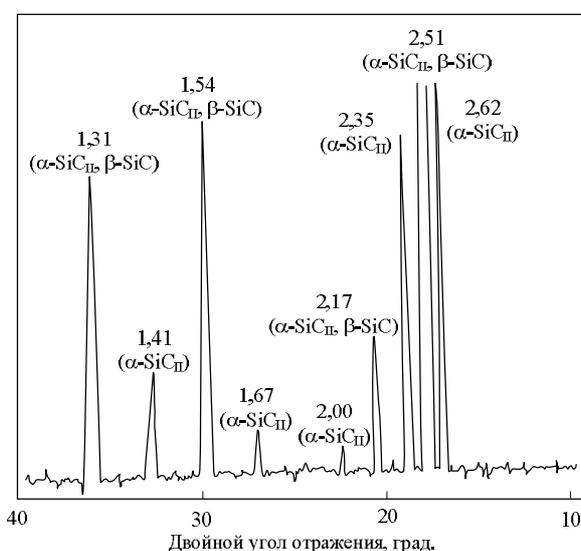


Рисунок 2 – Дифрактограмма микрошлифпорошка карбида кремния К3 64С М5

Изучалось влияние на процесс начальной температуры плазменного потока и массового расхода карбида кремния. Физико-химическая аттестация продуктов плазмообработки проводилась с использованием методик исследования нанокристаллических материалов, описанных в работах [6 – 11]. Полученные результаты приведены в таблице 4 и на рисунке 3.

При массовом расходе карбида кремния 0,06 кг SiC / нм³ N₂ основным продуктом является β-SiC, причем чем выше начальная температура плазменного потока, тем больше удельная поверхность, а, следовательно, и дисперсность частиц порошка. При более высоком массовом расходе карбида кремния структурное превращение α-SiC_{II} → β-SiC не происходит. При этом дисперсность продуктов плазмообработки с возрастанием начальной температуры потока изменяется незначительно.

Таблица 4 – Влияние начальной температуры плазменного потока на фазовый состав и дисперсность порошков карбида кремния

Начальная температура плазменного потока, К	Массовый расход, кг SiC/нм ³ N ₂	Фазовый состав, % масс.		Удельная поверхность, м ² /кг
		β-SiC	α-SiC _{II}	
5600	0,06	95,0	5,0	30000
5400	то же	95,0	5,0	28000
5000	– " –	89,0	11,0	24000
3300	– " –	19,0	81,0	12000
5600	0,15	25,0	79,0	19000
5400	то же	23,0	77,0	18000
5000	– " –	22,0	78,0	17000
3300	– " –	15,0	85,0	13000

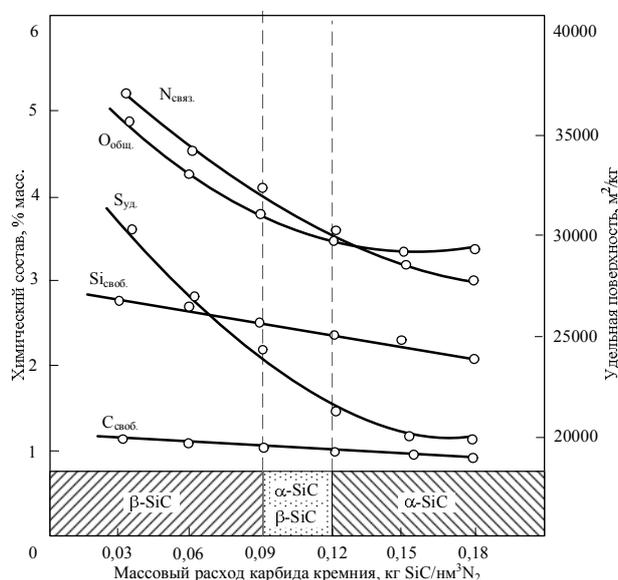


Рисунок 3 – Зависимость фазового и химического составов, удельной поверхности продуктов плазмообработки от массового расхода карбида кремния

Влияние массового расхода карбида кремния на кристаллическую структуру, удельную поверхность и химический состав продуктов плазмообработки исследовано при начальной температуре потока 5600 К и температу-

ре закалки 2800 К. Как видно из рисунка 3, удельная поверхность получаемого карбида кремния уменьшается с повышением массового расхода исходного микрошлифпорошка. При этом содержание кислорода в порошке изменяется от 4,9 до 3,4 % масс. (во всех случаях больше, чем в исходном, составляющем 3,0 % масс.). Содержание азота в продуктах плазмообработки при минимальном массовом расходе карбида кремния достигает 5,2 % масс. Однако рентгенофазовым анализом нитридной и оксинитридной фаз кремния не обнаружено. Это дает основание считать, что азот в карбидсодержащих продуктах плазмообработки находится в виде твердого раствора замещения. Структура образующегося карбида кремния существенно зависит от массового расхода исходного микрошлифпорошка и, следовательно, способности плазменного потока гомогенизировать процесс, т.е. перевести в паровую фазу исходное порошкообразное сырье. При малом массовом расходе (0,06-0,09 кг SiC / $\text{нм}^3 \text{N}_2$) при нагреве происходит преимущественно диспропорционирование карбида кремния, испарение кремния с последующей карбидизацией, что подтверждается достигаемыми при этом значениями удельной поверхности, характерными для порошков плазмометаллургического синтеза. Закономерным результатом протекающих при этих условиях в плазменном потоке процессов является преимущественное образование карбида кремния в виде β -модификации по механизму "пар – кристалл". Дифрактограмма полученного плазмообработкой при массовом расходе 0,06 кг SiC / $\text{нм}^3 \text{N}_2$ нанодисперсного порошка карбида кремния приведена на рисунке 4. Можно видеть, что в результате плазмообработки рефлексы α -SiC_{II} (2,62; 2,35 Å) значительно уменьшились; другие рефлексы α -SiC_{II} (2,00; 1,67; 1,41 Å) исчезли. В то же время высота совместных рефлексов α -SiC_{II} и β -SiC (2,51; 2,17; 1,54; 1,31 Å) осталась примерно той же. Значительное уменьшение и исчезновение рефлексов α -SiC_{II} (2,62; 2,35; 2,00; 1,67; 1,41 Å) свидетельствует об уменьшении содержания этого политаипа в нанопорошке, что подтверждается количественным определением содержания фаз. Следовательно, нанопорошок представлен в основном β -SiC при незначительном содержании α -SiC_{II}.

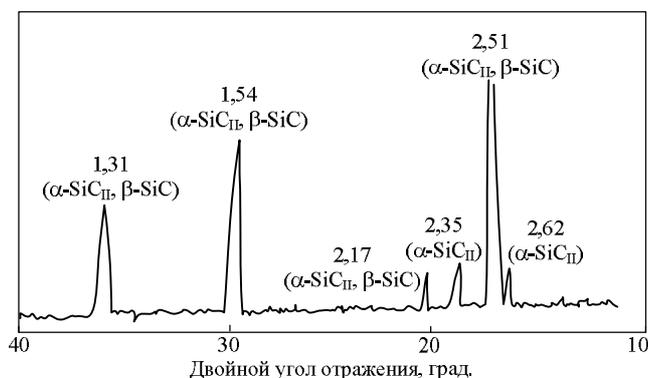


Рисунок 4 – Дифрактограмма плазмообработанного карбида кремния

При более высокой загрузке реактора (0,15-0,18 кг SiC / $\text{нм}^3 \text{N}_2$) тепло-содержание плазменного потока оказывается недостаточным для испарения микрошлифпорошка карбида кремния и, следовательно, осуществления структурного превращения $\alpha\text{-SiC}_{\text{II}} \rightarrow \beta\text{-SiC}$. В связи с этим в данном случае наиболее вероятным механизмом диспергирования становится термическое растрескивание и разрушение частиц микрошлифпорошка карбида кремния.

Таким образом установлено, что продукты плазмообработки характеризуются высокой дисперсностью (20000-30000 $\text{м}^2/\text{кг}$), соответствующей нано-уровню. Однако полученный данным способом НДП карбида кремния содержит значительное (5-10 % масс.) количество SiO_2 , обусловленное окислением продуктов кислородом и парами воды, вносимыми плазмообразующим газом. В связи с этим дальнейшие экспериментальные исследования плазмообработки микрошлифпорошка карбида кремния проводились в следующих двух направлениях:

- 1) Плазмообработка в осушенных и очищенных технологических газах.
- 2) Плазмообработка микрошлифпорошка в технологических газах, содержащих добавки углеводородов, для предотвращения окисления исходных материалов и продуктов синтеза.

При экспериментальных исследованиях начальная температура плазменного потока составляла 5600 К. Закалка продуктов синтеза осуществлялась при температуре 2800 К. Во всех экспериментах массовый расход микрошлифпорошка составлял 0,12 кг SiC на 1 $\text{нм}^3 \text{N}_2$. Сушка и очистка плазмообразующего газа проводилась в аппарате колонного типа с хромоникелевым наполнителем и электрическим обогревом до температуры 750-850 К. Добавки углеводорода – технического пропана вводились вместе с исходным порошком в зону соударения плазменных струй в количествах, изменяющихся от половины необходимого по стехиометрии для связывания кислорода в CO до четырехкратного избытка. Результаты исследований приведены в таблице 5. Для сравнения в таблице представлены также данные, полученные при плазменной обработке микрошлифпорошка в неподготовленных технологических газах.

Как видно из таблицы 5, очистка технологических газов от кислорода и паров воды и введение углеводорода в количестве от 2х-кратного избытка по стехиометрии и более приводит к значительному уменьшению окисленности продуктов (содержание 2,7 и 2,5 % масс. SiO_2 в опытах № 2 и № 4-5 соответственно) по сравнению с карбидом кремния, обработанным в неподготовленных технологических газах (6,6 % масс. SiO_2 в опыте № 1) при сопоставимых фазовом составе и дисперсности. Микрофотография НДП карбида кремния, полученного при условиях опыта № 6, приведена на рисунке 5.

Можно видеть, что порошок содержит частицы осколочной и ограниченной форм, что косвенно подтверждает двухканальный механизм диспергирования частиц исходного микрошлифпорошка: термическое растрескивание с сохранением фазы $\alpha\text{-SiC}_{\text{II}}$ и испарение с последующей конденсацией по схеме «пар – кристалл» с образованием $\beta\text{-SiC}$.

Таблица 5 – Влияние состава технологических газов на характеристики продуктов плазмообработки микрошлифпорошка

№	Состав технологических газов	Фазовый состав, % масс.		Химический состав, % масс.				$S_{уд.}$ м ² /кг
		β -SiC	α -SiC _{II}	Si _{своб.}	C _{своб.}	SiO ₂	Fe	
1	N ₂ +0,5%об. O ₂	57,0	43,0	2,25	1,07	6,6	0,32	21500
2	N ₂ +0,007%об. O ₂	56,0	44,0	3,00	0,88	2,7	0,37	26000
3	N ₂ +0,5%об. O ₂ + 0,1%об. C ₃ H ₈	55,0	45,0	2,05	0,82	3,8	0,29	23000
4	N ₂ +0,5%об. O ₂ + 0,44%об. C ₃ H ₈	52,0	48,0	1,05	0,78	2,5	0,31	21000
5	N ₂ +0,5%об. O ₂ + 0,84%об. C ₃ H ₈	59,0	41,0	1,01	0,91	2,5	0,27	19000
6	N ₂ +0,5%об. O ₂ + 1,4%об. C ₃ H ₈	56,0	44,0	1,12	1,1	2,3	0,29	22000

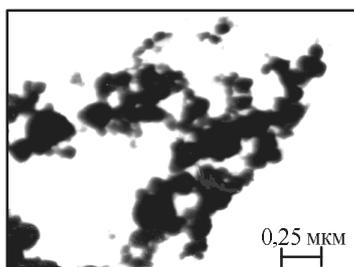


Рисунок 5 – Микрофотография плазмообработанного карбида кремния

Оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики продукта плазмообработки, полученные при пятикратном дублировании опытов, приведены в таблице 6.

Выводы

Исследован процесс плазмообработки карбида кремния, включающий введение его микрошлифпорошка марки КЗ 64 М5 в плазменный поток азота с начальной температурой 5600 К, плазмообработку и закалку при температуре 2800 К. Установлено, что продуктом обработки является карбид кремния в нанодисперсном состоянии, фазовый состав которого зависит от массового расхода исходного микропорошка: β -SiC при 0,03-0,12 кг/м³ N₂, β -SiC+ α -SiC_{II} при 0,12-0,15 кг/м³ N₂, α -SiC_{II} при 0,15 и выше кг/м³ N₂. Выявлен двухканальный механизм диспергирования исходных карбидных частиц: термическое растрескивание с сохранением фазы α -SiC_{II} и испарение с последующей конденсацией по схеме "пар – кристалл" с образованием β -SiC. Подтверждена возможность повышения окислительной устойчивости нанокристаллического карбида кремния при добавке в плазменный поток азота углеводородов (пропан) в количестве 0,44-0,84 % об. от объема газа – теплоноси-

теля. Определены оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики нанокристаллического карбида кремния: содержание основной фазы – до 92,00 % масс., кремния и свободного углерода – до 1,00 % масс., оксидов (в пересчете на SiO₂) – до 3,50 % масс.; удельная поверхность 19000-21000 м²/кг; средний размер частиц 100-110 нм.

Таблица 6 – Параметры процесса плазмообработки микрошлифпорошка и основные характеристики получаемого нанодисперсного карбида кремния (мощность реактора 80 кВт)

Параметры плазменной обработки и характеристики	Значения
Состав газа – теплоносителя, % об. - азот	100
Крупность сырья, мкм - микрошлифпорошка - бора	4-5 -1*
Производительность по сырью, кг/ч	1,60
Количество восстановителя, % об. от объема газа - теплоносителя	0,44-0,84
Содержание бора в шихте, % масс.	3,00*
Начальная температура плазменного потока, К	5600
Температура закалки, К	2800
Фазовый состав	β-SiC, α-SiC _{II} , SiO ₂ ам.
Химический состав, % масс. - основная фаза	90,00-92,00
- сопутствующие примеси кремний оксиды свободный углерод общий бор летучие	1,00-1,15 3,00-3,50 0,90-1,0 2,45-2,63* 2,12-2,72
Удельная поверхность, м ² /кг	19000-21000
Средний размер частиц, нм	100-110
Форма частиц	ограниченная, осколочная
Производительность по целевому продукту, кг/ч	1,45
Примечание: * при получении карбида кремния, легированного бором	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данцис Я.Б. Электротермические процессы химической технологии : учеб. пособ. для вузов / Я.Б. Данцис [и др.]. – Л.: Химия, 1984. – 464 с., ил.
2. Порада А.Н. Электротермия неорганических материалов / А.Н. Порада, М.И. Гасик. – М.: Металлургия, 1990. – 232 с.
3. NeHudLit.Ru. Нехудожественная библиотека [Электронный ресурс] / база данных содержит сведения о математике, физике, химии и других науках. – Электрон. дан. – М., [200-]. – Режим доступа: <http://nehudlit.ru>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус., англ.
4. ОСТ 2 МТ 71-1-82. Материалы шлифовальные. Особо тонкие микрошлифпорошки. Технические условия. – Введ. 01.01.83. – М.: Минстанкопром, 1983.
5. Косолапова Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова [и др.]. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.
6. Ширяева Л.С. Исследование композиционных электрохимических покрытий никель – нанокарбид хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – № 2. – Т. XXII. – С. 51 – 57.
7. Руднева В.В. Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 6. – С. 6 – 8.
8. Галевский Г.В. Особенности применения традиционных методов исследования физико-химических и технологических свойств тугоплавких карбидов и боридов для аттестации их высокодисперсного состояния / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов. – СибГИУ, Новокузнецк, 2003. – В. 12. – С. 78 – 86.
9. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Мировое и отечественное производство: оценка, тенденции, прогнозы / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – М.: Флинта: Наука, 2004. – 278 с.
10. Руднева В.В. Исследование термоокислительной устойчивости нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2. – С. 59 – 63.
11. Руднева В.В. Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с наноконпонентами / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 39 – 43.

К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В. В. Руднева

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ДИБОРИД ТИТАНА

Исследованы условия электроосаждения, структура и физико-механические свойства (микротвердость, сцепление с основой, внутренние напряжения, токи коррозии) гальванических композиционных покрытий на основе никеля с нано- и микропорошками борида титана. Установлено, что электрокристаллизация никеля в присутствии боридных наночастиц приводит к образованию покрытий с малыми размерами структурных фрагментов, низкой пористостью и повышенными физико-механическими свойствами. Наноборид титана одновременно выступает в качестве компонента композиционного покрытия и эффективного модификатора никелевой матрицы. Присутствие наноборида в электролите повышает его производительность за счет увеличения допустимого верхнего предела катодной плотности тока.

The conditions of electrodeposition, the structure and physico-mechanical properties (microhardness, adhesion to the substrate, the internal stress corrosion currents) electroplating composite coatings with nickel-based nano- and micron titanium boride. It is found that in the presence electrocrystallization nickel boride nanoparticles leads to the formation of coatings with small dimensions structural fragments low porosity and high physical-mechanical properties. Nanoborid titanium simultaneously serves as a component of the composite coating of nickel and the effective modifier matrix. Nanoborida presence of the electrolyte improves its performance by increasing the allowable upper limit cathode current density.

Работа выполнена в СибГИУ при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках договора № 7112ГУ/2015.

Введение

Электроосаждаемые или гальванические композиционные покрытия (ГКП) формируются при осаждении металла в виде тонкого слоя на изделия с электропроводящей поверхностью из электролитов–суспензий, содержащих дисперсную фазу. Благодаря включению частиц в покрытие его эксплуатаци-

онные свойства повышаются. Для улучшения характеристик ГКП необходимо повышать уровень дисперсности упрочняющей фазы [1-4]. Это обстоятельство предопределяет постоянное стремление специалистов, работающих в области технологии ГКП, к использованию в качестве упрочняющей фазы материалов высокой дисперсности, в том числе и наноразмерного уровня [5-11].

Цель и задачи исследования

Целью настоящего исследования является изучение особенностей формирования и свойств ГКП на основе никеля, содержащих в качестве упрочняющей фазы нано- и микропорошки диборида титана – синтетического сверхтвёрдого, тугоплавкого, жаропрочного материала, достаточно востребованного в технологии защитных покрытий. Гальванические покрытия на основе никеля характеризуются наибольшим объемом использования в различных отраслях производства, составляющим 75 % от общего объёма гальванически осаждаемых металлов.

Материалы и методика экспериментальных исследований

Для упрочнения никелевой матрицы использовались нанопорошок диборида титана (НП TiB_2), полученный борированием порошка металлического титана марки ПТМк в потоке азотной плазмы, и его микропорошок (МП TiB_2), полученный способом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Содержание TiB_2 составляет в нанопорошке 92,81 %, в микропорошке 94,12 %, удельная поверхность порошков 46000 и 1000 m^2/kg , размерный диапазон частиц 0,01–0,07 и 3–7 мкм. Микрофотографии нано- и микропорошка, полученные методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ, РЭМ), приведены на рисунке 1.

Исследование параметров осаждения ГКП проводилось в стандартном электролите никелирования, содержащем $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 245, H_3BO_3 – 30, $NaCl$ – 20, NaF – 6 kg/m^3 – при pH 5,0–5,5, температуре 323 К, катодной плотности тока 0,1–1,2 kA/m^2 , концентрации порошка 1–100 kg/m^3 и непрерывном перемешивании электролита. В качестве катодов использовались стальные (Ст. 3) образцы с площадью поверхности $2,0 \cdot 10^{-3} m^2$. Анодами служили никелевые пластины размером 0,08 x 0,1 м.

Тонкая структура ГКП с нанопорошком исследовалась методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Для изучения основных морфологических типов микро- и нанопорошков, определения их формы и линейных объектов использовался полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JSM – 6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED – 2300F, укомплектованный конической объективной линзой с сильным возбуждением. Такая объективная линза обеспечивает гарантированное разрешение 1,0 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ и 2,2 нм при 1 кВ. на первом этапе исследования формировалось изображение микрорельефа поверхности образцов во вторичных электронах. Далее при относительно небольшом, но достаточном для идентификации всех объектов

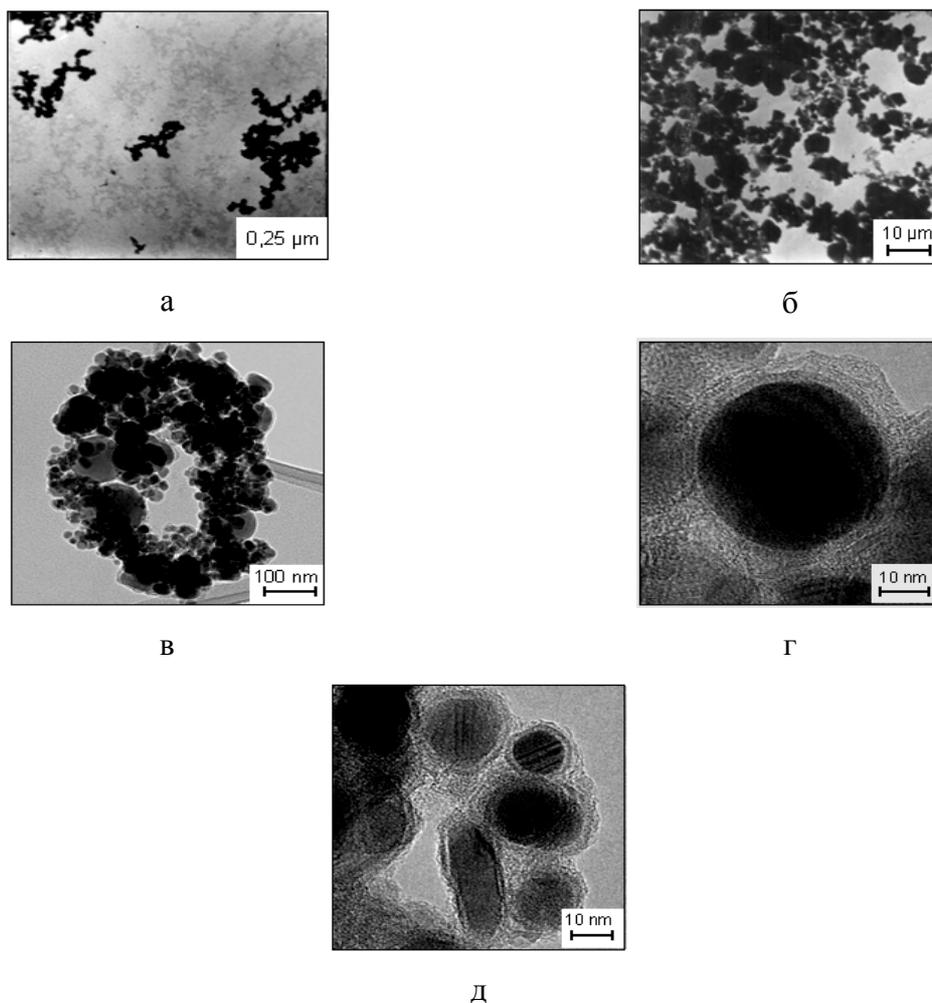


Рисунок 1 – Микрофотографии диборида титана ПЭМ нанопорошка (а) и микропорошка (б), РЭМ нанопорошка (в – ансамбль частиц и агрегатов; г – морфологическая картина агрегата; д – отдельные частицы)

увеличении (x 2000 – x 3000) осуществляется обзор всей поверхности приготовленных образцов с целью выявления наиболее характерных их участков. На этих участках проводился более подробный анализ, позволяющий достоверно определить форму, длину и диаметр микро- и нанообъектов. Для определения элементного состава образцов ГКП использовался метод энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе JSM – 6480 LV с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA. Данный метод в сочетании с растровой электронной микроскопией позволяет проводить количественный элементарный анализ в интервале от бора до урана в объеме порядка 1 – 3 кубических мкм. Чувствительность метода составляет 0.1 % ат. Относительная погрешность измерения равна 5 % отн.

Катодный выход никеля по току определяется весовым методом с помощью последовательно подключенного к электролизеру медного кулонометра. Содержание диборида титана в композиционных покрытиях определялось весовым методом после растворения покрытия в 10 %-ном растворе HNO_3 . (ГОСТ 5744 – 94 с изм.). процент включения диборида в матрицу рассчитывался как отношение массы нерастворимого остатка к массе покрытия.

Микротвердость покрытий измерялась на микротвердомере ПМТ – 3 методом статического вдавливания перпендикулярно слою покрытия индентора при нагрузке 0,49 Н. Микротвердость покрытий определялась на образцах толщиной 40 мкм по 5 – 6 измерениям диагонали отпечатка. Внутренние напряжения покрытий измеряли методом деформации гибкого катода. Сцепление покрытий со стальной основой оценивали методом сдвиговых нагрузок, для чего образцы склеивали клеем ВК – 9 при площади склеивания $0.35 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, толщине слоя $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и после высыхания в течение 24 часов испытывали на разрывной машине модели Р – 0.5. Защитную способность покрытий оценивали по величине токов коррозии между покрытием и основой в нейтральном электролите, определяемых методом Розенфельда.

Для исследования изменения свойств ГКП при изотермическом отжиге образцы ГКП помещались в кварцевые ампулы, вакуумировались и запаивались. После этого ампулы помещались в трубчатую электропечь, обеспечивающую скорость нагрева до заданной температуры порядка 0,1 град./с, где выдерживались при каждой температуре в течение 120 минут. Исследовалось влияние температурно-временных условий отжига на микротвердость и прочность сцепления со стальной подложкой ГКП.

Методики определения содержания диборида титана в покрытиях, их микротвердости, тонкой структуры, внутренних напряжений, сцепления с основой, токов коррозии между ними и основой подробно описаны в работах [12-20].

Результаты исследования и их обсуждение

Исследовалось влияние катодной плотности тока и концентрации порошков в электролите на содержание диборида титана в покрытиях и их микротвердость. Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП от катодной плотности тока

Катодная плотность тока, кА/м^2	Содержание упрочняющей фазы в ГКП, %	
	НП TiB_2	МП TiB_2
0,1	0,31	0,59
0,3	0,36	0,73
0,5	0,41	0,91
0,7	0,52	1,32
1,0	0,57	некачественные покрытия
1,2	некачественные покрытия	

Таблица 2 – Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП и их микротвердости от концентрации порошков в электролите

Концентрация НП, МП в электролите, кг/м ³	Содержание упрочняющей фазы в ГКП, % Микротвердость ± 0,3 ГПа	
	НП TiB ₂	МП TiB ₂
2,0	0,22/3,0	0,33/2,9
5,0	0,30/3,4	0,60/2,9
10,0	0,51/4,8	1,18/3,1
15,0	0,60/5,3	1,32/3,3
30,0	0,61/5,2	1,73/3,3
45,0	0,59/5,1	2,01/3,6
60,0	0,52/4,7	2,32/3,8
80,0	0,52/4,8	3,01/4,1
100,0	не проводились	3,12/4,0

Исследование влияния катодной плотности на содержание упрочняющей фазы в покрытии проводилось при рН электролита 5,0, температуре 323 К и концентрации упрочняющей фазы 15 кг/м³. Из данных таблицы 1 можно видеть, что повышение катодной плотности тока в пределах от 0,1 до 1,0 кА/м² для нанопорошка и 0,7 кА/м² для микропорошка приводит к увеличению содержания упрочняющей фазы в покрытии: для НП TiB₂ с 0,31 до 0,60; МП TiB₂ с 0,59 до 1,32 %. В присутствии упрочняющей нанодисперсной фазы верхний предел рабочей плотности тока электролита составляет 1,0 кА/м², что выше, чем для получения никелевых покрытий в данном электролите (0,5 кА/м²). Благодаря этому электролит с нанопорошком более производителен, что делает его перспективным для восстановления изношенных поверхностей.

Исследование влияния концентрации порошков в электролите на содержание упрочняющей фазы в покрытии проводилось при рН электролита 5,0, температуре 323 К и катодной плотности тока 1,0 кА/м² для нанопорошка и 0,7 кА/м² для микропорошка. Из данных таблицы 2 можно видеть, что с повышением концентрации нанопорошка в электролите – суспензии до 15 кг/м³ содержание его в ГКП также растёт, в дальнейшем при концентрации нанопорошков 15–45 кг/м³ практически не меняется, а в области концентраций 45–80 кг/м³ несколько снижается. При введении в электролит микропорошка в интервале концентрации 2–100 кг/м³ отмечается повышение содержания его в покрытии с 0,53 до 3,12 %. Следовательно, с повышением крупности порошка борид титана насыщение никелевой матрицы достигается при более высоких содержаниях в ней упрочняющей фазы.

Таким образом, представляется, что использование нанопорошка для получения композиционных покрытий более целесообразно, чем микропорошков. Оптимальными условиями осаждения ГКП никель – НП диборид титана являются: концентрация TiB₂ 15 кг/м³, катодная плотность тока 0,9–

1,0 кА/м² при температуре 323 К, рН – 5,0–5,5 и непрерывном перемешивании электролита. Выход никеля по току при этих условиях составляет 92–94 %.

Исследовались структура и основные свойства (твердость, сцепление со стальной основой, внутренние напряжения, токи коррозии) композиционного покрытия на основе никеля с нано- и микропорошком диборида титана и «чистого» никелевого покрытия, т.е. никелевой матрицы. Осаждение ГКП Ni – НП TiB₂ осуществлялось при концентрации нанопорошка в электролите 15 кг/м³ и катодной плотности 1,0 кА/м². При осаждении ГКП Ni – МП TiB₂ концентрация микропорошка в электролите составляла 80 кг/м³, катодная плотность тока 0,7 кА/м². Для осаждения «чистых» никелевых покрытий использовали электролит такого же состава, не содержащий дисперсной фазы.

Анализ энергодисперсионных спектров электроосажденного никеля и ГКП подтверждает присутствие в них Ni, O и Ni, Ti, B, O. Количественные соотношения их близки к реальным (таблица 3). При этом для определяемых элементов характерно достаточно равномерное распределение в покрытии толщиной 30 мкм (рисунок 2), что подтверждает его композиционный характер.

Таблица 3 – Элементный химический состав электроосажденного никеля (спектр 1) и ГКП Ni – НП TiB₂ (спектры 2-4)

Элемент	Содержание элемента в отдельных точках покрытий, %			
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
Ni	98,20	97,67	97,65	97,69
O	1,80	1,71	1,79	1,72
Ti	–	0,42	0,40	0,42
B	–	0,20	0,18	0,18

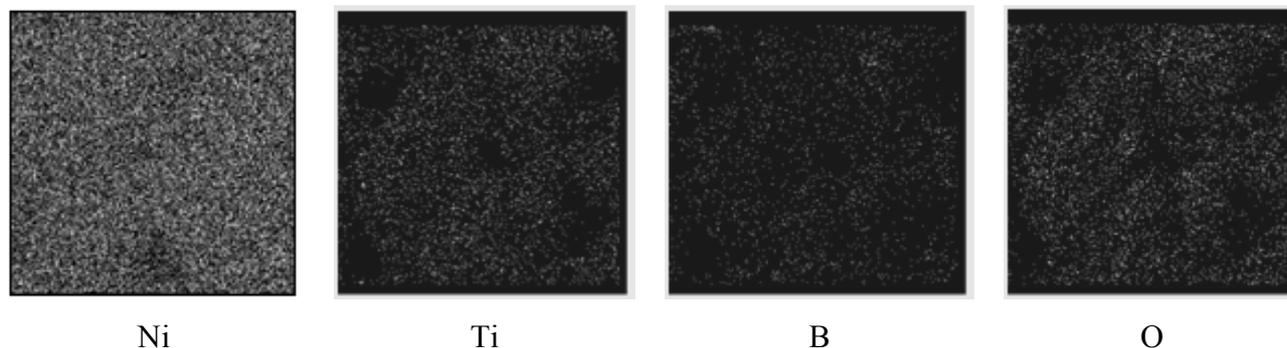


Рисунок 2 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в ГКП Ni – НП TiB₂

Микротвёрдость ГКП определяется содержанием в них упрочняющей фазы и размерами её частиц (таблица 2). Микротвёрдость ГКП Ni – TiB₂ составляет 5,1–5,3 ГПа, что в 2–2,3 раза выше, чем у никелевой матрицы, в 1,4 раза выше, чем у ГКП с МП TiB₂. Сцепление ГКП Ni – НП TiB₂ со стальной основой составляет 29,5–33,1 МПа. Изотермический отжиг ГКП Ni – НП TiB₂ в вакууме в интервале температур 473 – 1273 К способствует увеличению микротвердости ГКП (рисунок 3). Однако характер температурной зависимости микротвердости для исследуемых ГКП различен. Так, для ГКП Ni – МП TiB₂ (кривая 2, рисунок 3) наблюдается монотонное возрастание микротвердости с 3,8 до 5,2 ГПа при повышении температуры отжига с 473 до 1273. Микротвердость ГКП Ni – НП TiB₂ (кривая 1, рисунок 3) в интервале температур 473 – 873 К возрастает с 5,1 до 6,2 ГПа, а в интервале температур 873 – 1273 К практически не меняется. При этом для достижения максимальных значений микротвердости ГКП Ni – НП TiB₂ достаточно отжига в течение 60 – 75 минут (кривая 1, рисунок 4), в то время как для ГКП – МП TiB₂ необходим отжиг в течение 120 минут (кривая 2, рисунок 4).

Прочность сцепления ГКП Ni – НП TiB₂ с основой, отожженных в вакууме при температуре 873 К в течение 75 минут, возросла по сравнению с неотожженными ГКП практически в 1,4 раза и составила 42,3 – 45,2 МПа.

Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к снижению внутренних напряжений, особенно при использовании нанопорошка диборида титана. Так, если при толщине 40 мкм у композиционного покрытия с микропорошком TiB₂ внутренние напряжения в 1,5 раза ниже, чем у чистого никеля, то с наночастицами – в 3,4 раза (таблица 4). Этот эффект, по-видимому, объясняется образованием более мелкозернистой структуры растущего осадка за счет равномерно распределенных в нем частиц дисперсной фазы. Внедрение крупных частиц микропорошка, по сравнению с НП, приводит к неравномерной деформации матрицы, захватывающей большие группы зерен, и, как следствие этого, к повышению внутренних напряжений и к снижению коррозионных характеристик.

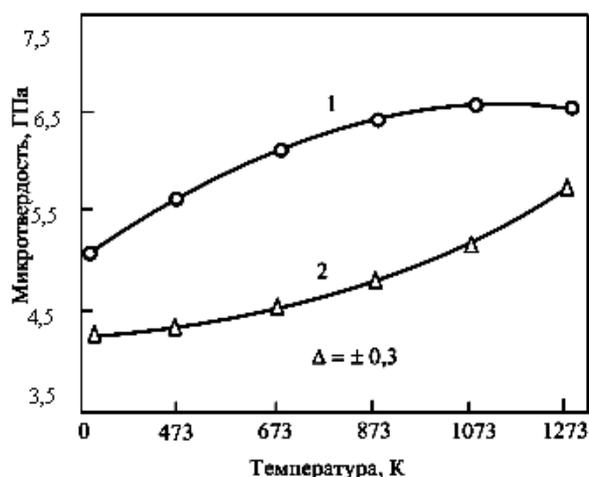


Рисунок 3 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП TiB₂ (1) и Ni – МП TiB₂ (2) от температуры отжига в вакууме в течение 2 часов

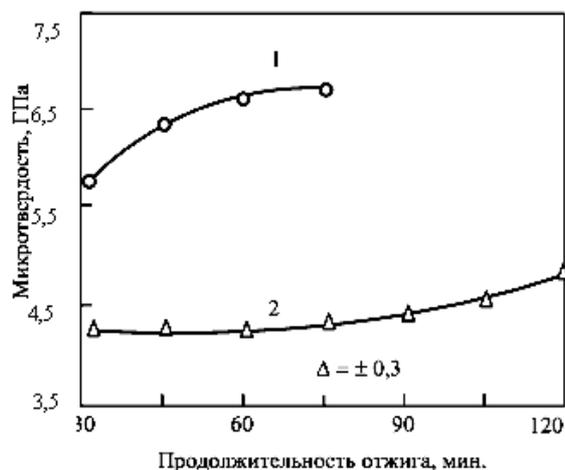


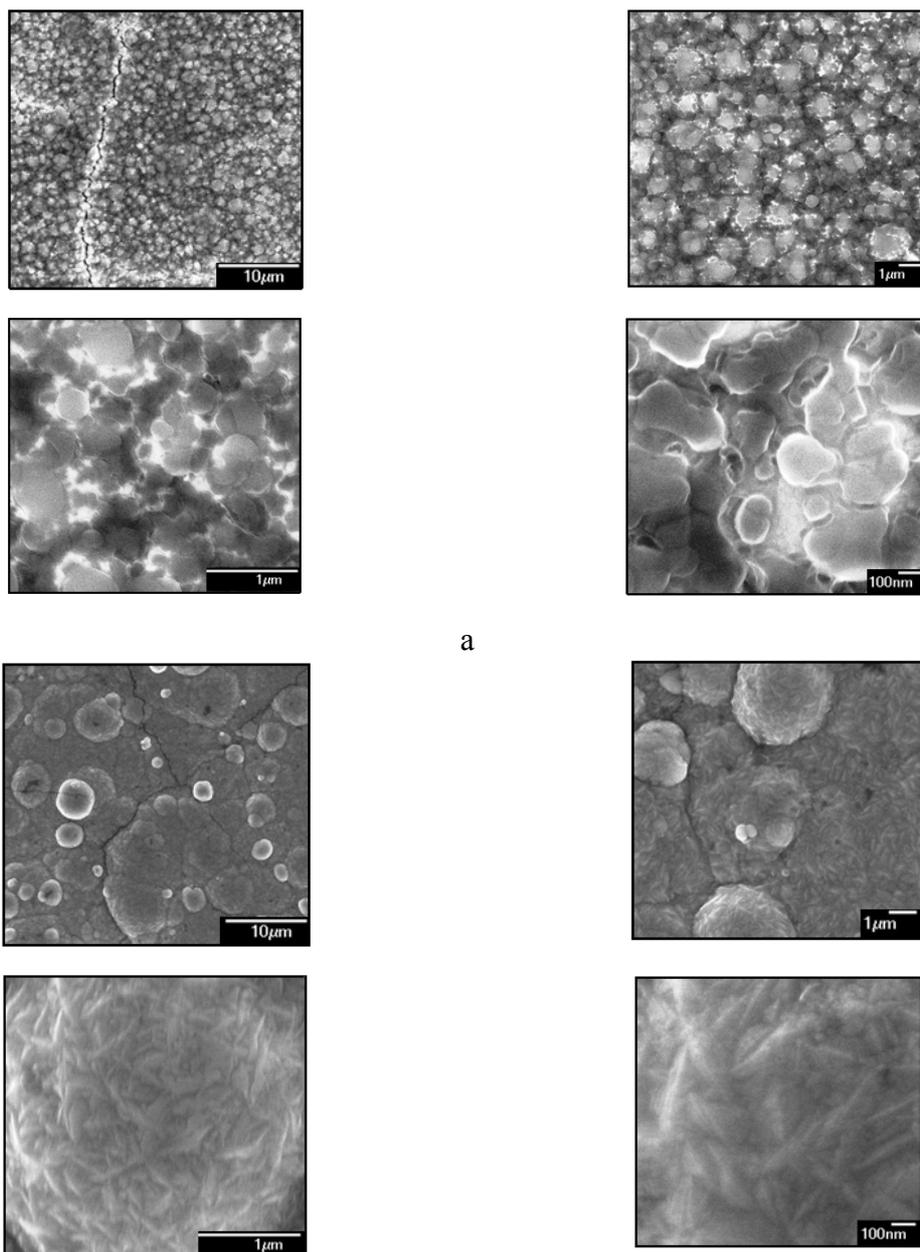
Рисунок 4 – Зависимость микротвердости ГКП Ni – НП TiB₂ (1) и Ni – МП TiB₂ (2) от продолжительности отжига в вакууме при температуре 873 К

Величина токов коррозии, возникающих между покрытием и стальной основой, намного меньше, чем в никелевой матрице (таблица 4). При толщине покрытия 40 мкм, полученного при использовании микропорошка, значение токов коррозии в нем в 2,3 раза меньше, чем в чистом никеле, а в случае применения нанопорошка – меньше в 11,9 раза, что свидетельствует об образовании практически беспористых ГКП Ni – НП TiB₂, обеспечивающих высокие защитные свойства (рисунок 5).

Таблица 4 – Зависимость внутренних напряжений и токов коррозии от толщины покрытий

Толщина покрытия, мкм	Внутренние напряжения, МПа			Токи коррозии, мкА/см ²		
	Ni	Ni – НП TiB ₂	Ni – МП TiB ₂	Ni	Ni – НП TiB ₂	Ni – МП TiB ₂
5	936	351	578	0,304	0,088	0,167
10	692	159	323	0,265	0,061	0,154
20	361	62	146	0,205	0,047	0,139
30	127	54	79	0,173	0,022	0,102
40	101	30	69	0,167	0,014	0,072

Таким образом, наночастицы диборида титана обладают высокой химической и адсорбционной активностью, образуют устойчивые к седиментации и коагуляции электролиты–суспензии, благодаря малой массе эффективно переносятся к покрываемой поверхности. При электроосаждении никеля наночастицы диборида выступают в качестве центров кристаллизации. Благодаря большому количеству наночастиц борида, участвующих в процессе, кристаллизация носит массовый многозародышевый характер. Образующиеся покрытия имеют малые размеры структурных фрагментов, характерный мато-



а

б

Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности электроосажденного никеля (а) и ГКП Ni – НП TiB₂ (б)

вый цвет и низкую пористость. Малый размер частиц диборида и кристаллитов никеля обеспечивает точное копирование микрорельефа поверхности. Относительно низкое содержание упрочняющей фазы в покрытии Ni – НП TiB₂ обеспечивает значительно меньший ее расход на 1 м² обрабатываемой поверхности и позволяет сохранить ценные свойства матрицы. Низкая концентрация нанопорошка в электролите упрощает эксплуатацию гальванических ванн и снижает потери диборида титана за счет выноса электролита с деталями. Присутствие диборида титана повышает производительность электролита за счет увеличения верхнего предела катодной плотности тока. Полу-

ченный комплекс свойств ГКП Ni – НП TiB₂ позволяет рекомендовать их для антикоррозионной защиты деталей, а после термообработки – для упрочнения деталей, работающих на износ в условиях трения скольжения при средних окружных скоростях (1,5–2,5 м/с) и невысоких удельных нагрузках (5–6 МПа) (валы, втулки, опоры скольжения, шпиндели и др.).

Выводы

При электроосаждении никеля из электролита–суспензии, нанопорошок диборида титана одновременно выступает в качестве компонента композиционного покрытия никель – диборид титана и эффективного модификатора, что обеспечивает формирование покрытия с мелкозернистой беспористой структурой и высокими эксплуатационными свойствами. Определены технологические преимущества получения гальванических композиционных покрытий на основе никеля с наноразмерным диборидом титана и технические области их наиболее рационального применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллин Р.С. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро- и наночастиц // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 80 – 90.
2. Десяткова Г.И., Ягодкина Л.М., Савочкина И.Е., Халдеев Г.В. Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 5. – С. 525 – 529.
3. Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель – фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты: автореф. дисс. ...докт. хим. наук. – Москва, 2008. – 40 с.
4. Долматов В.Ю. Современная промышленная технология получения detonационных наноалмазов (НА) и основные области их использования // Нанотехнологии – производству – 2006 : Труды междунар. науч.-практ. конф. – М.: Янус-К, 2006. – С. 113-151.
5. Ноздрин И.В., Руднева В.В., Галевский Г.В. Гальванические композиционные покрытия цинк – диборид хрома: электроосаждение и свойства // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов // СибГИУ. Москва-Новокузнецк, 2014. – В. 32. – С. 106-112.
6. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование композиционных электрохимических покрытий никель – нанокарбонитрид хрома // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – № 2. – Т. XXII. – С. 51-57.
7. Руднева В.В., Галевский Г.В. Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 6. – С.6-8.
8. Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. Особенности применения традиционных методов исследования физико-химических и технологических свойств тугоплавких карбидов и боридов для аттестации их высокодисперсного

состояния // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов; СибГИУ. – Новокузнецк, 2003. – В. 12. – С. 78-86.

9. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Металлургия алюминия. Мировое и отечественное производство: оценка, тенденции, прогнозы. – М.: Флинта: Наука, 2004. – 278 с.

10. Руднева В.В., Галевский Г.В. Исследование термоокислительной устойчивости нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2. – С. 59-63.

11. Руднева В.В., Галевский Г.В. Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с нанокomпонентами // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 39-43.

12. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование физико-механических свойств электроосаждаемого композиционного материала никель – нанокarbonитрид хрома // Перспективные материалы. – 2014. – № 7. – С. 62 – 67.

13. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Применение нанокarbonитрида хрома в композиционных гальванических покрытиях на основе никеля // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. – № 3(9). – С. 48 – 52.

14. Ноздрин И.В. Особенности свойств композиционного материала никель-нанодисперсный диборид хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Заготовительные производства в машиностроении. – 2011. – № 9. – С. 46-48.

15. Полях О.А., Руднева В.В., Галевский Г.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для композиционного никелирования и хромирования. – М.: Флинта: Наука, 2006. – 188 с.

16. Галевский Г.В., Руднева В.В., Ефимова К.А. Модифицирование электроосажденного никеля диборидом титана // Инновационные технологии и экономика в машиностроении: сб. науч. Трудов VI Междунар. науч.-практ. конф. // ЮТИ – НИТПУ – Юрга, 2015. – С. 86-90

17. Ефимова К.А., Алексеева Т.И., Галевский Г.В. Плазменный синтез диборида титана для смачиваемых катодных покрытий алюминиевых электролизеров // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: сб. материалов Всерос. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых // СибГИУ. – Новокузнецк, 2015. – С. 188-191.

18. Ефимова К.А., Галевский Г.В., Руднева В.В. Синтез и свойства наноборида титана // Инновационные технологии и экономика в машиностроении: сб. науч. Трудов VI Междунар. науч.-практ. конф. // ЮТИ – НИТПУ – Юрга, 2015. – С. 167-169

19. Ефимова К.А., Галевский Г.В. Плазменный синтез и характеристики диборида титана // Кузбасс: образование, наука, инновации: Мат. Инновационного конвента // Кузбасский технопарк – Кемерово, 2015. – С. 332 – 335.

20. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.

УДК 661.657.2

К.А. Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАН-БОР- УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПЛАЗМЕННОМ ПОТОКЕ

Проведен термодинамический анализ равновесных и квазиравновесных составов многокомпонентных систем для различных технологических вариантов пиролиза углеводородов, газификации бора, синтеза диборида титана TiB_2 . Объектами термодинамического моделирования являлись системы C-H-N, B - H - N, Ti - O - C - B - H - N, Ti - B - H - N, Ti - B - Cl - H - N. Образование TiB_2 происходит за счет борирования бороводородами титана в диапазоне температур 2300-3500 К. В системах Ti-B-H-N и Ti-B-O-C-H-N 100%-ный выход диборида титана возможен при стехиометрических соотношениях Ti:B = 1:2, O:C=2:2 и 6-кратном избытке водорода (B:H = 2:12). В системе Ti-B-Cl-H-N 100 %-ный выход диборида титана достигается при стехиометрическом соотношении Ti-B и избытке водорода (Cl:H=1:9).

Thermodynamic analysis of equilibrium and quasi-equilibrium of multicomponent systems for different technological options pyrolysis of hydrocarbons, boron gasification, synthesis of titanium diboride TiB_2 . The objects were C-H-N thermodynamic modeling system, B - H - N, Ti - O - C - B - H - N, Ti - B - H - N, Ti - B - Cl - H - N. TiB_2 formation occurs due to boriding borohydride titanium in the temperature range 2300-3500 K. in the systems Ti-B-H-N and Ti-B-O-C-H-N 100% of titanium diboride possible at stoichiometric ratios Ti: B = 1: 2, O: C = 2: 2 and a 6-fold excess of hydrogen (B: H = 2:12). The system Ti-B-Cl-H-N 100 % yield of titanium diboride is achieved at a stoichiometric ratio Ti-B and an excess of hydrogen (Cl: H = 1: 9).

Работа выполнена в СибГИУ при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках договора № 7112ГУ/2015.

Введение

Диборид титана TiB_2 входит в группу материалов, уникально сочетающих такие свойства, как «сверхтвердость», «тугоплавкость», «жаропрочность», «износостойкость». Синтезированный, исследованный и введенный в обращение научной школой Самсонова Г.В. – Косолаповой Т.Я. более 50-ти

лет назад, диборид титана до сих пор востребован в производстве керметов, огнеупоров, защитных покрытий различного назначения. Прикладной интерес к дибориду титана сохраняется до настоящего времени. При этом прослеживается устойчивая тенденция к поиску новых сфер его применения, что зачастую предполагает переход от крупнозернистых и компактированных материалов на основе TiB_2 к микро- и нанопорошкам. Это предопределяет необходимость теоретического и практического обоснования новых способов получения TiB_2 , среди которых технологически привлекательным является плазмосинтез.

Цель и методология

Повышение температуры является основным направлением интенсификации реализуемых и разрабатываемых впервые химико-металлургических процессов. При этом максимальный уровень рабочих температур соответствует плазменному и устойчиво достигает при использовании в качестве теплоносителя двухатомных газов 5500 К [1,2]. К настоящему времени при производстве тугоплавких материалов сформировались два основных варианта технологического применения такого высокотемпературного нагрева: длительная термическая обработка компактированной твердой шихты заданного химического и гранулометрического состава направленной плазменной струей и быстротечный синтез в условиях турбулентного химически активного плазменного потока (т.н. плазмосинтез)[3-5]. Второй вариант наряду с интенсификацией и возможностью реализации процесса в непрерывном режиме обеспечивает получение целевых продуктов в нанодисперсном состоянии. Быстротечность и высокие температуры, свойственные плазмосинтезу, предопределяют повышенные сложность, затратность и продолжительность его экспериментального исследования и делают более значимым результаты его термодинамического моделирования.

Термодинамический анализ является наиболее общей основой металлургических процессов. Расчет равновесия термодинамических систем позволяет выяснить принципиальную возможность получения тех или иных количеств веществ, выделение которых является одной из главных целей металлургического процесса, а также определить содержание сопутствующих продуктов и примесей. Варьируя условия исходного состояния термодинамической системы, то есть содержание компонентов и значение двух заданных термодинамических характеристик, можно прогнозировать условия оптимизации исследуемого технологического процесса по различным параметрам: выходу целевых продуктов, минимальному содержанию примесей, удельным затратам сырья и энергии, составу и состоянию отходов.

Плазмосинтез высокотемпературных соединений имеет следующую специфику, требующую обязательного методологического учета при проведении его термодинамического моделирования:

– крайне ограниченное время пребывания дисперсного сырья в зоне испарения и реакционной смеси в зоне образования целевого продукта в потоке

газа – теплоносителя с температурой 5500-2000 К, составляющее несколько микро- или миллисекунд соответственно, что позволяет предположить главенствующую роль температурного фактора над временным и, следовательно, возможность достижения равновесия;

– высокую реальность образования в анализируемых условиях целевых продуктов при взаимодействиях в газовой фазе или с её участием;

– необходимость реализации плазмосинтеза в системах, состоящих из нескольких химических элементов, вводимых с перерабатываемым сырьем и плазмообразующим газом и образующих многофазные и многокомпонентные системы, предопределяет безусловное применение при проведении термодинамического моделирования компьютерных технологий.

– особая важность результатов термодинамического моделирования процессов плазмосинтеза при отсутствии реальной возможности описания их кинетических закономерностей и механизма с достаточной достоверностью;

– прогнозный характер результатов термодинамического моделирования процессов плазмосинтеза, что позволяет рассматривать их как технологические ориентиры, требующие экспериментального подтверждения.

Следует отметить, что для процессов плазмосинтеза можно ожидать изменения условий существования конденсированных фаз вследствие образования их в виде частиц наноразмерного уровня, т.е. с большой кривизной поверхности, для которых парциальное давление над конденсированной фазой превышает давление насыщения над плоской поверхностью. Однако в настоящее время отсутствует единое мнение о размерном пороге (~1 или 2-10 нм [6]) и соответствующие справочные данные.

Термодинамическое моделирование процессов синтеза проведено с целью прогнозирования оптимальных параметров получения диборида титана (соотношение компонентов и температуры), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в борид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы боридообразования газофазных реакций, обеспечивающих в условиях плазмометаллургических технологий эффективную переработку дисперсного сырья. В связи с использованием в процессах синтеза в качестве титан-, бор- и углеродсодержащего сырья титана, его тетрахлорида и диоксида, бора, метана и плазмообразующих газов – азота и водорода объектами исследования являлись системы С-Н-Н, В-Н-Н, Ti-В-Cl-Н-Н, Ti-В-О-С-Н-Н, Ti-В-Н-Н.

Необходимые для анализа составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным» методом, подробно описанным в работе [7] и основанном на совместном решении следующих уравнений:

$$n_i = \left(\frac{P}{N} \right)^{\sum_{j=1}^q a_{ij}-1} \prod_{j=1}^q n_j^{a_{ij}/K_i}, \quad 1 \leq i \leq m-q; \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} n_i + \sum_{i=1}^f n_{i_s} = c_j, \quad 1 \leq j \leq q; \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^m n_i = N; \quad (3)$$

$$K_i^s = \frac{P}{N} n_i, \quad 1 \leq i \leq f; \quad (4)$$

$$\sum_{j=1}^m P_j = P; \quad (5)$$

где n_i – число молей соответствующего компонента в газовой фазе; n_{is} – число молей соответствующего компонента в конденсированной фазе; N – общее число молей всех компонентов в газовой фазе; m – число компонентов в газовой фазе; K_i – константы равновесия реакций диссоциации сложных газообразных компонентов на атомы; a_{ij} – матрица стехиометрических коэффициентов реакций диссоциации сложных веществ; j – число компонентов, которые присутствуют в конденсированной фазе; C_j – число атомов элемента j в системе, делённое на число Авогадро; K_i^s – парциальные давления насыщения над соответствующей конденсированной фазой. Ранее «константный» метод неоднократно успешно применялся для термодинамического моделирования высокотемпературных взаимодействий в сложных карбидо- и боридообразующих системах Si-O-C-H-N, Si-C-H-N, Cr-O-C-H-N, Cr-Cl-H-C-N, Cr-O-C-B-H-N, Cr-B-H-N и др. [8-12], в связи с чем выбран в настоящей работе в качестве основного.

Ранее термодинамика высокотемпературных взаимодействий в титанборсодержащих системах исследовалась автором работы [7] для условий переработки тетрахлорида. В системе Ti-Cl-B-N TiB₂ присутствует в интервале температур 600-3600 К. При стехиометрическом соотношении водорода и хлорида в исходных реагентах степень превращения элементов в целевой продукт невысока и составляет 42 %. Увеличение количества водорода по сравнению со стехиометрией приводит к восстановлению низших хлоридов, присутствующих при высоких температурах, и к соответствующему повышению выходу TiB₂. При 10-кратном избытке водорода степень превращения титана в диборид близка к 100 %. В системе Ti-B-N отмечается возможность образования смеси TiB₂-TiN [13]. Система C-H-N анализировалась авторами работ [14] для равновесных условий применения в качестве углеводородного сырья технической смеси C₃H₈+C₄H₁₀ без учета возможности образования газообразных соединений и радикалов C₂N₂, C₂N, C₂H, C₃H. Система B-H-N анализировалась авторами работ [15] для равновесных условий без учета возможности образования в газовой фазе B₅H₉, B₄H₁₀, B₃H₆N₃. Однако, в действительности в работах [14,16,17] констатируется экспериментально подтвержденные устойчивость в плазменном потоке азота азот-углеродных и борводородных соединений в интервале температур 2000-3500 К, в связи с чем представляется целесообразным проведение термодинамического анализа и для квазиравновесных условий пиролиза метана и «газификации» бора.

Температурная зависимость составов продуктов взаимодействия для исследуемых систем рассчитывалась с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA» (ИХТТиМ СО РАН – СибГИУ), дополненной в развитии встроенной базой данных, необходимых для анализа процессов получения кислород-бор-азот-углеродсодержащих соединений тугоплавких металлов. Рассматривалась область температур 1000-6000 К при постоянном общем давлении в системе, равном 0,1 МПа. В качестве исходных использовались константы равновесия реакций образования соединений из элементов, заимствованные из публикаций и справочников [18-23], в частности для TiB-из [20], TiB₂ – из [19], TiC, TiN – из [21].

Компоненты газовой и конденсированной фаз, учитываемых в расчетах, представлены в таблице 1, а их соотношения – в таблице 2. Соотношения исходных компонентов задавались в соответствии со стехиометрией реакций образования целевых продуктов и параметрами технологического оборудования (расход плазмообразующего газа).

Таблица 1 – Составы газовой и конденсированной фаз

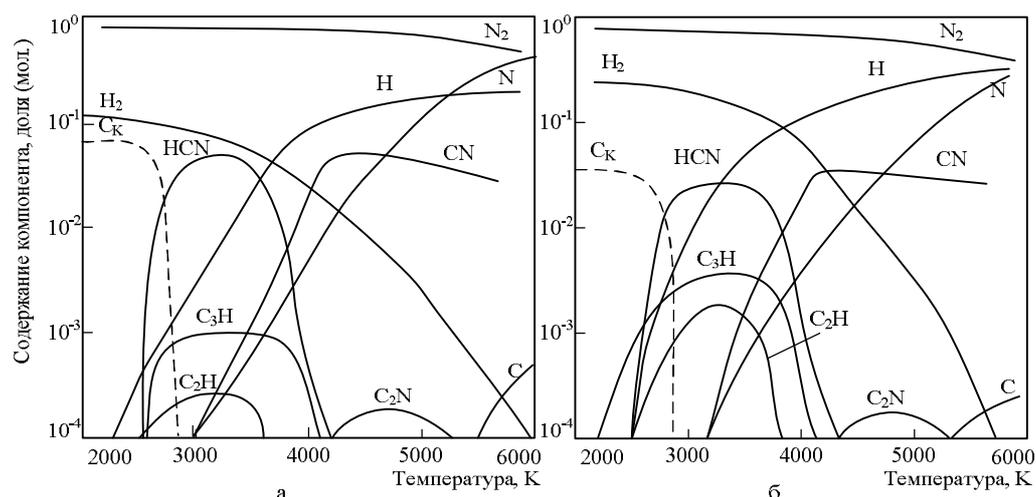
Система	Состав фаз	
	Газовой	Конденсированной
C–H–N	H, H ⁺ , H ₂ , N, N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , C, C ⁺ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CH, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₃ H, C ₄ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , CN, CN ⁻¹ , NCN, NCC, C ₂ N ₂ , C ₄ N ₂ , HCN, HCCN, C ₃ HN	C
B – H – N	H, N, H ₂ , N ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₄ , B, BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₅ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃	B, BN
Ti – B – H – N	Ti, B, H, N, N ₂ , H ₂ , HN, NH ₂ , NH ₃ , BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₅ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃ , BN,	Ti, B, BN, TiB, TiB ₂ , TiN
Ti – B – Cl – H – N	Ti, B, H, N, Cl, N ₂ , H ₂ , Cl ₂ , HCl, NH, NH ₂ , NH ₃ , BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₅ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃ , BN, TiCl ₃ , TiCl ₂ , TiCl, BCl ₃ , BCl ₂ , BCl, BCl ₂ H	Ti, B, BN, TiB, TiB ₂ , TiN, TiCl ₃ , TiCl ₄
Ti – B – O – C – H – N	Ti, B, H, N, O, C, N ₂ , H ₂ , C ₂ , O ₂ , B ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CH, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₄ H ₂ , CO, CO ₂ , CN, CN ⁻¹ , HCN, NCC, C ₂ N ₂ , C ₄ N ₂ , HCN, HCCN, C ₃ HN, NO, NO ₂ , NH, NH ₂ , NH ₃ , BO, BO ₂ , B ₂ O, B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , BH, BH ₂ , BH ₃ , B ₂ H ₆ , B ₅ H ₉ , B ₄ H ₁₀ , B ₃ H ₆ N ₃ , BN, BC, BC ₂ , TiO, TiO ₂ , TiOH, H ₂ O, HBO ₂ , HBO ₃	Ti, B, C, TiB, TiB ₂ , TiO, TiO ₂ , Ti ₃ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , B ₂ O ₃ , B ₄ C, TiN, TiC, BN

Таблица 2 – Заданные соотношения компонентов

Соотношение компонентов, моль	Примечание
C:H:N=0,75:3:20	По стехиометрии для реакции $\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2$ (6)
C:H:N=0,75:6:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (6)
B:H:N = 1:2:20	По стехиометрии для реакции $\text{B} + \text{H}_2 = \text{BH}_2$ (7)
B:H:N = 1:4:20	2-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (7)
B:H:N = 1:6:20	3-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (7)
Ti:B:H:N = 1:2:12:20	По стехиометрии для реакции $\text{Ti} + 2\text{BH}_2 = \text{TiB}_2 + 2\text{H}_2$ (8)
Ti:B:H:N = 1:1,5:12:20	25, 0%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Ti:B:H:N = 1:1,75:12:20	12,5 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:4:20	По стехиометрии для реакции $\text{TiCl}_4 + 2\text{B} + 2\text{H}_2 = \text{TiB}_2 + 4\text{HCl}$ (9)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:24:20	6-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (9)
Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:36:20	9-кратный избыток водорода по сравнению со стехиометрией для реакции (9)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:2:2:2:12:20	По стехиометрии для реакции $\text{TiO}_2 + 2\text{B} + 2\text{CH}_4 = \text{TiB}_2 + 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ (10)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:0,5:2:2:12:20	75%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (10)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:1:2:2:12:20	50 %-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (10)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:1,5:2:2:12:20	25%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (10)
Ti:B:O:C:H:N = = 1:1,75:2:2:12:20	12,5%-ный недостаток бора по сравнению со стехиометрией для реакции (10)

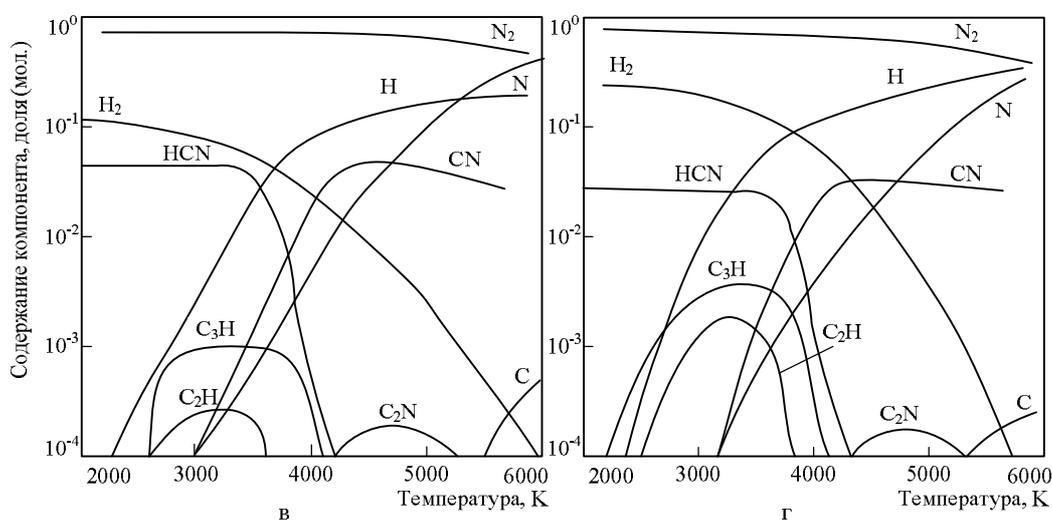
Термодинамическое моделирование процесса высокотемпературного пиролиза метана

Термодинамический анализ системы C-H-N выполнен для получения прогнозной информации о возможном составе газовой фазы. Результаты расчетов равновесных и квазиравновесных составов приведены на рисунке 1.



а – C:H:N=0,75:3:20;

б – C:H:N=0,75:6:20



в – C:H:N=0,75:3:20;

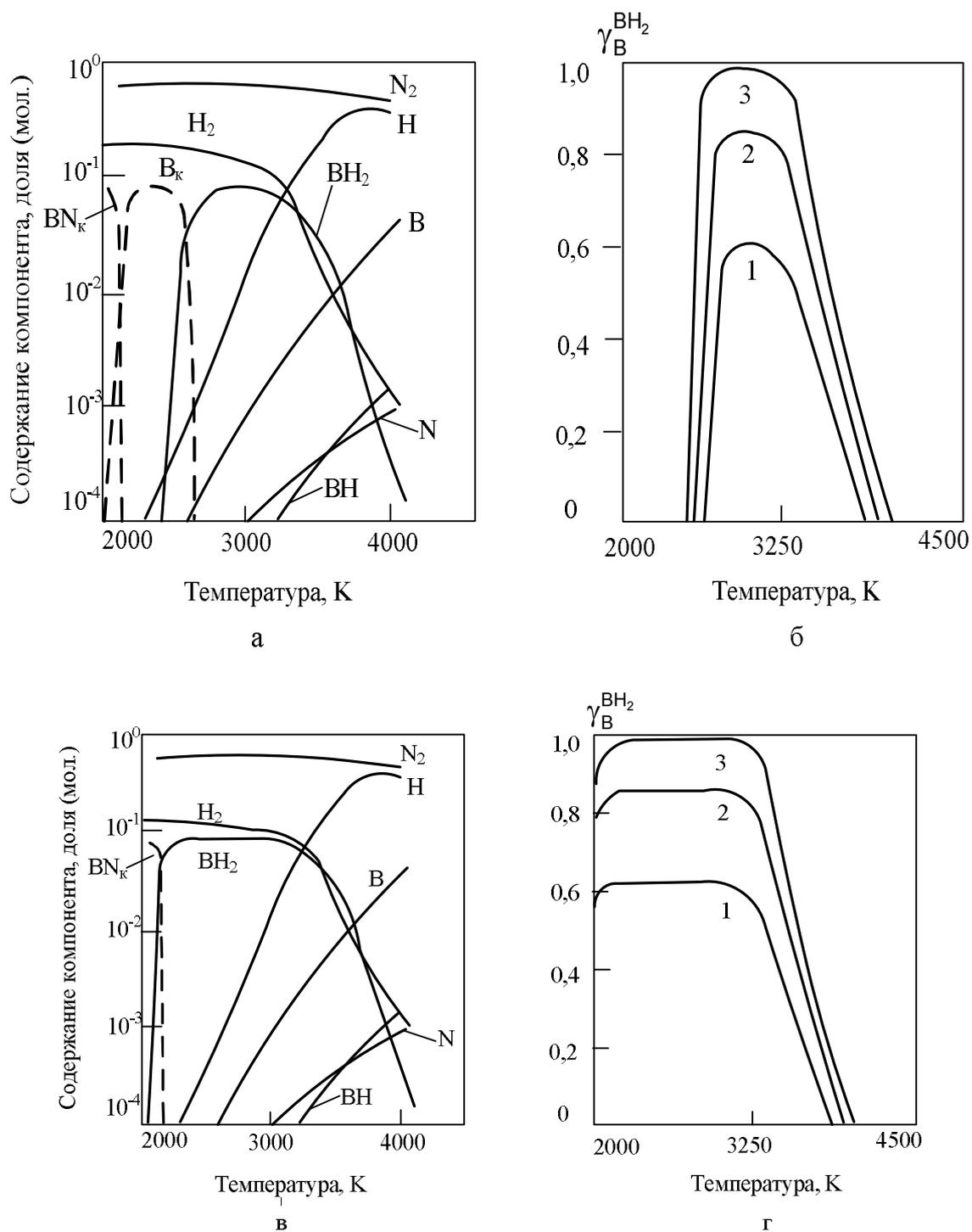
г – C:H:N=0,75:6:20

Рисунок 1 – Равновесный (а, б) и квазиравновесный (в, г) состав системы C–H–N в зависимости от соотношения компонентов и температуры.

Результаты расчетов свидетельствуют о присутствии в составе газовой фазы HCN, CN, C₃H, C₂H при температуре 2800 – 4200 К, причем основная часть (около 98 %) углерода связана в циановодород. При соотношении C:H 0,75:6 в системе повышается концентрация углеводородных радикалов, что приводит к перераспределению углерода между компонентами газовой фазы. Конденсация углерода происходит вследствие разложения циановодорода при температуре ниже 2800 К. Квазиравновесные составы (рисунок 1 в, г) отличаются значительным расширением температурной области стабильности циановодорода, составляющей 2000 – 3800 К.

Термодинамическое моделирование процесса высокотемпературной «газификации» бора.

Результаты расчета равновесных составов системы B – H – N представлены на рисунке 2 а,б.



- а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении В:Н:Н = 1:6:20;
- б) равновесная зависимость степени превращения В в ВН₂ от соотношения В:Н = 1:2 (1); 1:4 (2); 1:6 (3) и температуры;
- в) квазиравновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении В:Н:Н = 1:6:20;
- г) квазиравновесная зависимость степени превращения В в ВН₂ от соотношения В:Н = 1:2 (1); 1:4 (2); 1:6 (3) и температуры

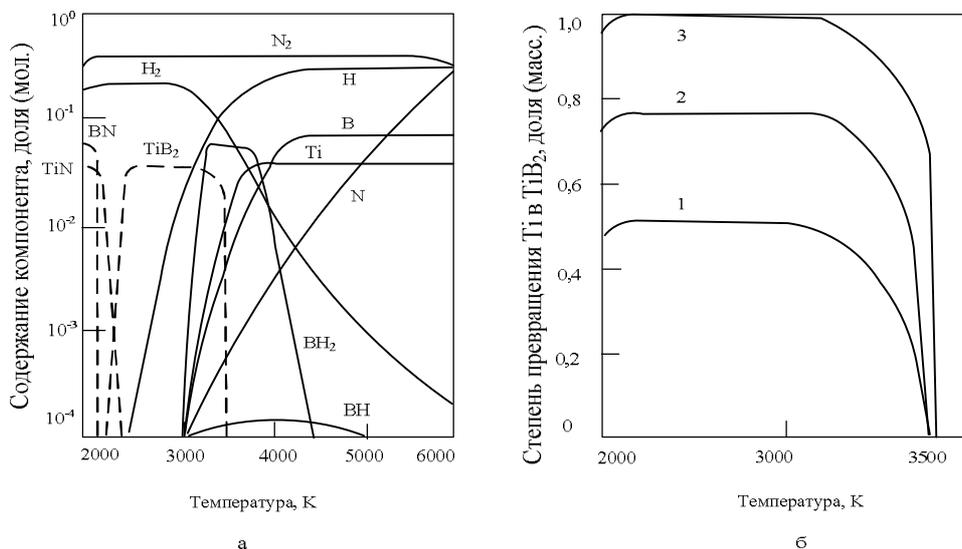
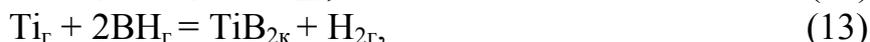
Рисунок 2 – Результаты термодинамических расчетов системы В – Н – N

В исследуемой системе имеет место «газификация» бора, обусловленная высокой термодинамической стабильностью в области температур 2650 – 3250 К бороводорода состава BH_2 . Газификация усиливается с разбавлением системы водородом. При соотношении $\text{B}:\text{H} = 1:6$ степень превращения бора в BH_2 достигает 1. Конденсация бора из газовой фазы термодинамически возможна при температуре ниже 2650 К. Таким образом, следует признать целесообразным разбавление системы водородом и прогнозировать влияние концентрации его в газовой фазе на полноту протекания процессов боридообразования в условиях плазменного потока. Квазиравновесные составы системы $\text{B} - \text{H} - \text{N}$ (рисунок 2 в, г) характеризуются значительным расширением температурной области устойчивости бороводорода BH_2 , соответствующей 2150 – 3250 К.

Термодинамическое моделирование процессов боридообразования.

Исследовались боридообразующие системы $\text{Ti} - \text{B} - \text{H} - \text{N}$, $\text{Ti} - \text{B} - \text{Cl} - \text{H} - \text{N}$, $\text{Ti} - \text{B} - \text{O} - \text{C} - \text{H} - \text{N}$, в которых диборид титана образуется в интервале температур 2300 – 3500 К.

Результаты термодинамических расчетов системы $\text{Ti} - \text{B} - \text{H} - \text{N}$ приведены на рисунке 3. Термодинамически возможно протекание следующих газофазных реакций боридообразования:



а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $\text{Ti}:\text{B}:\text{H}:\text{N} = 1:2:12:20$;

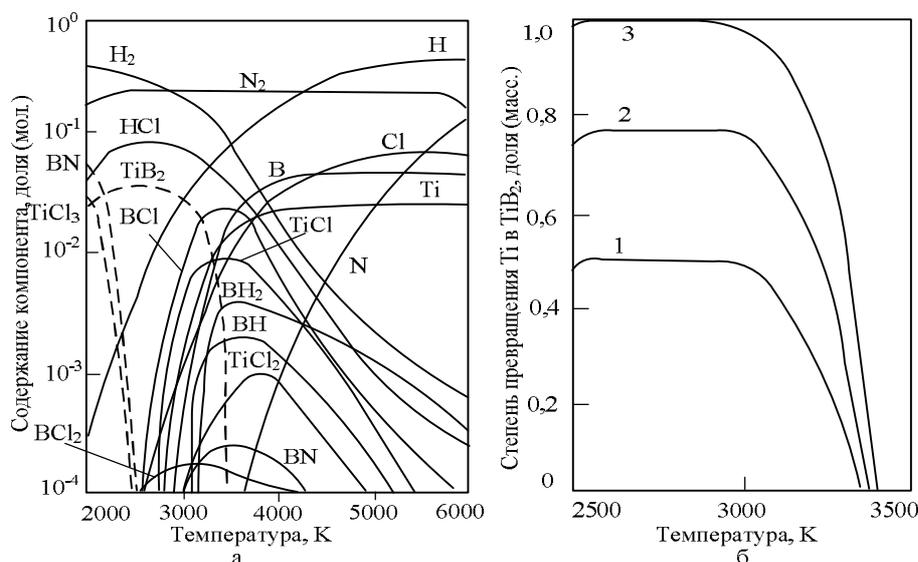
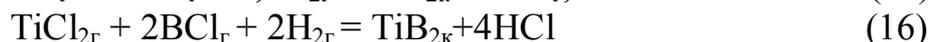
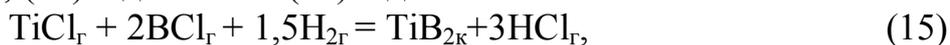
б) зависимость степени превращения Ti в TiB_2 от соотношения $\text{Ti}:\text{B} = 1:1,5$ (1); $1:1,75$ (2); $1:2$ (3) и температуры

Рисунок 3 – Результаты термодинамических расчетов системы $\text{Ti} - \text{B} - \text{H} - \text{N}$

Степень превращения титана в диборид по реакции (11) может составлять 0,80, реакции (12) 0,07, реакции (13) 0,03. 100 %-ное превращение диборида титана TiB_2 возможно при стехиометрическом соотношении $Ti:B=1:2$. При температуре ниже 2300 К термодинамически возможными становятся процессы нитридообразования



Результаты термодинамических расчетов системы $Ti - B - Cl - H - N$ приведены на рисунке 4. В этой системе образование TiB_2 возможно по реакциям (11) – до 20 %, (15) – до 75 % и (16) – до 5 %.



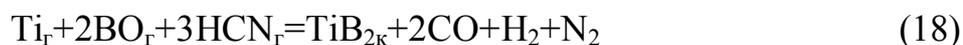
- а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз
в зависимости от температуры при соотношении $Ti:B:Cl:H:N = 1:2:4:36:20$;
б) зависимость степени превращения Ti в TiB_2 от соотношения
 $Cl:H = 1:1$ (1); $1:6$ (2); $1:9$ (3)

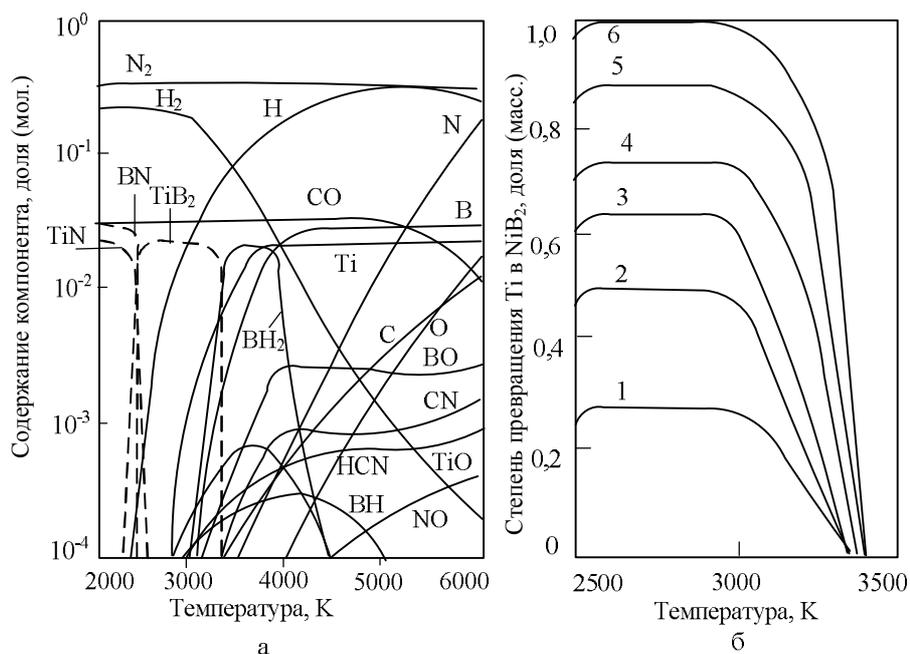
Рисунок 4 – Результаты термодинамических расчетов системы
 $Ti - B - Cl - H - N$

100 % выход диборида титана достигается при стехиометрическом соотношении компонентов $Ti:B$ и 9-кратном избытке водорода ($Cl:H=4:36$). При температуре ниже 2300 К термодинамически возможным становится взаимодействие диборида с азотом и хлористым водородом.



Результаты термодинамических расчетов системы $Ti - B - O - C - H - N$ приведены на рисунке 5. В этой системе термодинамически возможно протекание газофазных химических реакций боридообразования 11, 12, 13, а также следующих реакций





а) равновесные составы газовой и конденсированной фаз в зависимости от температуры при соотношении $Ti:B:O:C:H:N = 1:2:2:2:12:20$;
 б) зависимость степени превращения Ti в TiB_2 от соотношения $Ti:B = 1:0,5$ (1); $1:1$ (2); $1:1,25$ (3); $1:1,5$ (4); $1:1,75$ (5); $1:2$ (6)
 Рисунок 5 – Результаты термодинамических расчетов системы Ti-B-O-C-H-N

Степень превращения 0,90 достигнутая по реакции (11). 100 %-ное превращение титана в диборид становится возможным при стехиометрическом соотношении $Ti:B=1:2$, $O:C=2:2$ и 6-кратном избытке водорода $B:H=2:12$. При избытке в системе бора и углерода в конденсированной фазе, наряду с диборидом, при температуре ниже 2800 К, могут присутствовать нитрид бора и свободный углерод, равновесная концентрация которых зависит от соотношений B/Ti и C/O . При температуре ниже 2300 К термодинамически возможными становятся процессы нитридообразования, описываемые реакцией (4). Образование нитрида титана возможно наряду с диборидом в области более высоких температур при недостатке бора.

Заключение

Проведено термодинамическое исследование равновесных и квазиравновесных составов систем $C-H-N$, $B-H-N$, $Ti-B-H-N$ и $Ti-B-O-C-H-N$, $Ti-B-Cl-H-N$. В системе $C-H-N$ в равновесных условиях 100 %-ная газификация углерода достигается в интервале температур 2800-3800 К за счет образования циановодорода и углеводородных радикалов. До 98 % углерода присутствует в газовой фазе в виде HCN . Квазиравновесные условия, исключая образование конденсированного углерода, позволяют существенно расширить температурный интервал термодинамической устойчивости циановодо-

рода до 2000К. В системе В–Н–N в равновесных условиях 100 %-ная газификация бора достигается в интервале температур 2650 – 3250 К за счет образования бороводорода состава BH_2 . В условиях квазиравновесия, исключающих конденсацию бора, температурная область стабильности BH_2 расширяется до 2150 К. В системах Ti–B–H–N и Ti–B–O–C–H–N 100%-ный выход диборида титана возможен при стехиометрических соотношениях $Ti:B = 1:2$, $O:C=2:2$ и 6-кратном избытке водорода ($B:H = 2:12$) в интервале температур 2300 – 3500 К. В системе Ti–B–Cl–H–N 100 %-ный выход диборида титана достигается в интервале температур 2300 – 2500 К при стехиометрическом соотношении Ti–B и избытке водорода ($Cl:H=1:9$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галевский Г.В. Технология плазмометаллургического производства наноматериалов: в 2 т. – Т1. Основы проектирования плазмометаллургических реакторов и процессов / Г.В. Галевский, Т.В. Киселева, О.А. Полях, В.В. Руднева. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 228 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
3. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. /Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: издат. Центр «Академия», 2005. – 192 с.
4. Хартманн У. Очарование нанотехнологии /Перевод с нем. Т.Н. Захаровой под ред. Л.Н. Патрикеева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 173 с.
5. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии / А.И. Рудской. – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.
6. Морохов И.Д. Современное состояние проблемы «Ультрадисперсные системы» / И.Д. Морохов // Физикохимия ультрадисперсных систем: сб.науч.тр. / ИМ АН СССР. – М.: Наука. 1987. – С. 5-10.
7. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник / А.Л. Сурис. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.
8. Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография: в 3 т. / Науч. ред. Г.В. Галевский; дополнительный том. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии // В.В. Руднева. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 387 с.
9. Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография: в 3 т. / Науч. ред. Г.В. Галевский; дополнительный том. Плазменный синтез и компактирование нанокарбида кремния // В.В. Руднева, Е.К. Юркова – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2011. – 241 с.
10. Галевский Г.В. Разработка научных и технологических основ плазменного синтеза наноборида титана / Г.В. Галевский, В.В. Руднева, К.А. Ефимова // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2(219)' 2015. – С. 141 – 150.

11. Ширяева Л.С. Производство и применение карбида титана (оценка, тенденции, прогнозы) / Л.С. Ширяева, А.К. Гарбузова, Г.В. Галевский // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2(195)' 2014. – С. 100 – 108.

12. Ширяева Л.С. Исследование плазменного синтеза нанокарбида хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук: сб. науч. тр. // Новокузнецк: СибГИУ, 2012. – № 29. – С. 94–101

13. Крастиньш Я.А. Термодинамика образования соединений в системах Ti-B-N и Zr-B-N / Я.А. Крастиньш, Г.Н. Медведева И.П. Лестева // Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии. Т2: сб. науч. тр. – Рига: Зинатне, 1985. – С. 50-54.

14. Руднева В.В. Макрокинетика процессов пиролиза углеводородов в плазмометаллургическом реакторе / В.В. Руднева; СибГИУ. – Новокузнецк, 2007. – 10 с. Ил. - Библиогр.: 6 назв.- Рус. - Дел. в ВИНСИТИ 20.11.2007, №1072 - В 2007.

15. Краснокутский Ю.И. Получение тугоплавких соединений в плазме / Ю.И. Краснокутский, В.Г. Верещак. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 200 с.

16. Ноздрин И.В. Исследование плазменного синтеза и физико-химических характеристик наноразмерного борида хрома CrB₂ / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр. / СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2013. – Вып. 31. – С. 84 - 94.

17. Ноздрин И.В. Исследование процессов образования боруглеродсодержащих соединений хрома при синтезе в плазменном потоке/ И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. тр. / СибГИУ – Москва: Новокузнецк, 2013. – Вып. 31. – С. 77 - 84.

18. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. – М.: Металлургия, 1965. – 126 с.

19. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds: V.11 - N- Y.: Academicpress, 1966. – 775 p.

20. Barin J. Thermochemical properties of Inorganic Substances / J. Barin, O. Knacbe. – N-Y.: Academicpress, 1973. – 647 p.

21. JANAF Thermochemical tables. – Wash.Gov.print. off, 1966-1975.

22. Bikhan G. Zur gleichzeitigen Bildung von Blausaure und Aetylen im Stickstoffplasmastral / G. Bikhan, H.J. Spangenberg // Chem. Technik. – 1975. – № 12. – S. 736-738.

23. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник: в 4 т. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978-1982 гг.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

В.Б. Деев¹, Ри Хосен², Э.Х. Ри², А.И. Куценко³, С.В. Сметанюк¹

¹ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», г. Москва

²ФГБОУ ВО «ТОГУ», г. Хабаровск

³ФГБОУ ВО «СибГИУ», г. Новокузнецк

ЖЕЛЕЗО В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

В статье дан анализ существующих в настоящее время основных способов нейтрализации влияния железа на структуру и свойства промышленных литейных алюминиевых сплавов.

The article analyzes the currently existing main ways to neutralize the effect of iron on the structure and properties of cast aluminum alloys industry.

Железо – основная примесь в большинстве промышленных алюминиевых сплавов. Его содержание необходимо поддерживать на самом низком уровне из-за вредного влияния на пластичность и коррозионную стойкость [1 – 10]. Источники насыщения алюминиевых расплавов железом – чугунные тигли раздаточных и плавильных печей, заливочные ковши, переплавляемый алюминиевый лом, содержащий стальные вкладыши и элементы кремния, не удаленные перед плавкой. В отливках, полученных литьем в песчаные формы и кокиль, предельная концентрация железа составляет обычно 0,6...0,7 %. В некоторые поршневые сплавы железо добавляют специально, а в отливках, полученных под давлением, допускается до 3 % железа.

В алюминиевых сплавах в зависимости от содержания кремния и железа образуются фазы различного состава. При небольших содержаниях железа в малокремнистых силуминах железосодержащая фаза выпадает в форме химического соединения Fe_2SiAl_8 (α), кристаллизующаяся в виде скелетообразных кристаллов (китайских иероглифов). При увеличении содержания кремния и железа образуется фаза $FeSiAl_5$ (β), выпадающая в форме игл или пластин. Фаза $FeSi_2Al_4$ (δ) часто присутствует в сплавах, богатых кремнием (> 14 %); фаза $FeSiAl_3$ (γ) имеется в сплавах, богатых железом (> 6 %) и кремнием (> 14 %) [11].

Основными структурными составляющими доэвтектических силуминов являются первичные кристаллы α_{Al} твердого раствора и двойная эвтектика ($\alpha_{Al} + Si$), заэвтектических – эвтектика ($\alpha_{Al} + Si$) и первичные кристаллы кремния. Фаза α (Fe_2SiAl_8) в промышленных силуминах практически не образуется. В отсутствие меди железо (0,5% > Fe < 0,7 %) обычно входит в эвтек-

тику ($\beta + \alpha_{Al} + Si$) в виде тонких пластинок, распределенных среди иголок и стерженьков кремния. При кристаллизации этой эвтектики β -фаза (Al_5SiFe) является ведущей, от нее начинается рост кристаллов кремния совместно с алюминием. Следует заметить, что β -фаза (Al_5SiFe) – нежелательный элемент структуры силуминов, так как на острие игольчатых кристаллов легко зарождаются трещины, которые затем распространяются вдоль всей длины. Если количество железа превышает 0,7 %, появляются первичные кристаллы $FeSiAl_5$ [12].

Наличие грубых выделений железосодержащих фаз приводит к снижению механических свойств силуминов. Особенно резко снижаются ударная вязкость и относительное удлинение. При содержании железа 0,8...1 % ударная вязкость силумина уменьшается в 4...5 раз, а относительное удлинение более чем в 3 раза [13].

Эвтектический кремний и железосодержащие фазы имеют ковалентный тип межатомных связей, что обуславливает их направленность при кристаллизации. Для уменьшения анизотропии силовых полей валентных электронов в образующемся зародыше при кристаллизации необходимо изменить характер межатомного взаимодействия. Один из возможных вариантов изменения формы и размеров включений фаз с ковалентным типом межатомных связей – введение в расплав примесей, атомы которых, растворяясь в растущем кристалле, ослабляют ковалентную составляющую связи между его атомами и тем самым уменьшают ориентирующее действие кристалла на соприкасающуюся с ним жидкую фазу. Если в отношении изменения формы включений эвтектического кремния этот вопрос успешно решен, то применительно к модифицированию железосодержащей фазы имеются существенные трудности в его практической реализации. Для нейтрализации вредного воздействия примесей железа в алюминиевые сплавы вводят кобальт, хром, марганец, молибден и никель [4, 6 – 10, 14 – 18]. При введении этих добавок образуются четырехкомпонентные химические соединения типа $AlFeSiMn$, $AlFeSiCr$, которые выпадают в форме компактных кристаллов. Однако, чтобы получить желаемый эффект, требуется сравнительно большое количество марганца и хрома [$Fe:Mn(Cr)=1:1$], что при повышенном содержании железа приводит к сильному изменению химического и фазового состава сплава.

Железо связывается с марганцем в α -фазу $(FeMn)_3Si_2Al_{15}$, часто имеющую форму китайских письмен, таким образом ослабляется эффект охрупчивания, обусловленный фазой $FeSiAl_5$. Однако, если суммарное содержание марганца и железа превышает 0,8 %, могут появиться первичные кристаллы $(FeMn)_3Si_2Al_{15}$ в виде гексагональных глобулей (хотя само соединение относится к кубическому типу). Эти глобули не вызывают охрупчивания сплава, но заметно ухудшают обрабатываемость резанием, поэтому содержание марганца регулируют таким образом, чтобы ограничить и вредный эффект от железа и предотвратить возникновение первичных кристаллов [11].

Хром и никель также используют для нейтрализации действия железа, но соединения $(CrFe)_4Si_4Al_{13}$ или $(CrFe)_5Si_8Al_2$ и $FeNiAl_9$ отличаются удли-

ненной формой и приводят к некоторому охрупчиванию. Наилучшим образом вредное действие железа нейтрализует кобальт, который не соединяется с кремнием и таким образом уменьшает количество ненужных соединений. Эффект от молибдена аналогичен эффекту от кобальта [11].

В работе [19] указывается о дополнительной обработке расплава элементами VI группы – серой, селеном и теллуром. Модифицирование железосодержащей фазы серой или теллуром при соотношении, %, Fe/Mn = 2/1 способствует увеличению количества фазы с гексагональной решеткой и сопровождается некоторым изменением ее параметра, а включения приближаются к правильным многогранникам. При этом добавки серы и теллура концентрируются в компактных включениях β -фазы.

Предлагается [20] использовать процесс затвердевания при неравновесных условиях для устранения формирования грубых первичных железосодержащих фаз. Сплав с содержанием железа до 4 %, полученный при скорости охлаждения в жидком состоянии 10^5 К/с, характеризовался равномерной структурой без выделения грубых первичных Fe-содержащих фаз. Скоростное литье позволило в 2 раза улучшить пластические свойства сплава.

Исследовали [17] возможность реализации процесса рафинирования вторичных алюминиевых сплавов от примеси железа в условиях небольших предприятий по рециклингу при переработке низкосортных отходов алюминия по схеме свободной фильтрации при движении расплава вниз без использования внешних воздействий. Исследования проводили на вторичных сплавах с различными содержаниями железа и соотношением вводимых присадок-осадителей – марганца и хрома. Установлено, что при высоком содержании железа и присадок-осадителей выход фильтрата уменьшается. Процесс сопровождается закупориванием каналов фильтра из-за высокой вязкости расплава и большого количества образующихся интерметаллидов. Поэтому оптимально соотношение марганца к железу 1,5 : 1, хрома к железу 1 : 1, а содержание железа – 2,7 %. В этом случае выход фильтрата – 65 % при степени удаления железа 55 %. Предельная концентрация железа, при которой целесообразно проведение рафинирования, составляет около 2 %.

С проблемой повышенного содержания железа в алюминиевых расплавах постоянно сталкиваются специалисты машиностроительных и литейных цехов при производстве отливок из промышленных сплавов.

В ранней работе [21] экспериментально определяли влияние ряда примесей (железа, марганца, олова, цинка, никеля и др.) на механические и коррозионные свойства алюминиевых сплавов АЛ5, АЛ7, АЛ8 и АЛ9. Результаты исследований показали, что увеличение содержания железа сопровождается снижением предела прочности всех исследованных сплавов и уменьшением их относительного удлинения. Это авторы объяснили тем, что железо с алюминием и основными легирующими элементами образует нерастворимые фазы CuFeAl_3 и Cu_2FeAl_7 , $\alpha\text{-(AlFeSi)}$ и FeSiAl_5 , кристаллизующиеся в виде пластин или игл, отрицательно влияющих на механические свойства. Никель образует нерастворимые фазы AlCuNi_7 , Al(CuNi)_2 и NiAl_3 . Количество этих

фаз увеличивается с ростом содержания никеля, а прочностные и пластические свойства сплавов при этом снижаются. Олово образует легкоплавкие эвтектики с температурой плавления около 220 °С, снижая предел прочности и относительное удлинение сплавов. Цинк в исследуемых сплавах входит в твердый раствор, не образуя соединений и не оказывая существенного влияния на механические свойства сплавов. В отношении коррозионной стойкости наиболее опасными являются примеси железа и никеля. Примеси свинца и цинка оказывают ничтожно малое влияние на коррозионную стойкость сплавов АЛ7, АЛ9 и АЛ5. Коррозионная стойкость сплава АЛ9 более чем в два раза снижается под влиянием примеси никеля.

При рассмотрении фазового состава сплавов типа «силумин» необходимо обязательно учитывать специфическую роль железа, содержание которого как примеси в промышленных сплавах составляет обычно не менее 0,2...0,4 %. В твердом алюминии железо растворяется от 0,02 % при комнатной температуре и до 0,1 % при температуре закалки. Фазы, содержащие железо, имеют крупнокристаллическое строение, поэтому присутствие его в сплавах довольно сильно ухудшает механические свойства, особенно пластичность [11].

Следует отметить, что степень вредности железа снижается по мере измельчения микроструктуры сплавов. Поэтому при литье в песчаные формы допускается содержание железа до 0,6 %, при литье в кокиль – до 1 %, при литье под давлением – до 1,5 % [10, 17].

В зависимости от содержания железа и кремния, а также в зависимости от скорости кристаллизации железо может присутствовать в алюминиевых сплавах в виде двойного соединения типа Al_3Fe , тройного соединения Al_2Si_2Fe , кристаллизующегося в форме пластин, и Al_5SiFe , кристаллизующегося в форме сильно разветвленной скелетообразной эвтектики ($\alpha+Al_5SiFe+Si$) [22].

Добавка марганца в сплав АЛ4 позволяет компенсировать вредное влияние примеси железа и повысить прочность по сравнению со сплавом АЛ9 на 10...15 % [22].

И.Ф. Колобневым и М.Б. Альтманом [23] было установлено, что при дополнительном легировании сплава АЛ4 медью и марганцем возможно повысить его прочность. Также в этой работе даны результаты исследования влияния добавок кобальта, марганца, ванадия, хрома и никеля на свойства сплава АЛ4. Авторы считают, что наряду с уменьшением вредного влияния примеси железа эти добавки способствуют некоторому повышению прочности сплава. Причем действие этих добавок более резко проявляется на термически обработанных сплавах, чем на сплавах в литом состоянии.

В работе [24] нейтрализация вредного влияния железа на свойства сплавов решалась путем микролегирования. Структурный анализ позволил установить, что наиболее перспективными добавками, приводящими к изменению формы железосодержащей фазы в силуминах, являются молибден, хром и марганец совместно с серой и некоторыми другими элементами.

В НИТУ «МИСиС» разработано [25] несколько новых вторичных алюминиевых сплавов на базе композиции Al – (2...3) % Si – (2...3) % Fe – (до 2 %) Cu – (до 2 %) Mg с пластичностью выше, чем у известных вторичных силуминов с 1 % Fe.

На сегодняшний день проблема нейтрализации вредного влияния железа в алюминиевых сплавах еще не решена, и это затрудняет широкое использование низкосортных материалов в шихте [10, 14, 17]. Необходимо отметить также, что если бы удалось создать надежные условия для кристаллизации железистой составляющей в силуминах в компактной форме, была бы получена возможность разработки дешевых сплавов (из-за экономии чушковых материалов), обладающих требуемыми свойствами.

Перспективы в этом направлении имеют способы физических воздействий на расплавы в процессе кристаллизации [26 – 31], не изменяющие химический состав сплавов, а именно – электрический ток. Однако механизм воздействия электрического тока на процесс кристаллизации исследован недостаточно как в экспериментальном, так и теоретическом плане. Так, отрывочный характер носят результаты о влиянии электрического тока на морфологию железосодержащих фаз, образующихся при кристаллизации алюминиевых сплавов.

Выводы

Анализируются общие положения влияния различных способов нейтрализации негативного влияния железа на структуру и свойства литейных алюминиевых сплавов. Показаны наиболее перспективные возможные технологии в промышленных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Об использовании железосодержащих отходов для получения алюминиевых лигатур и сплавов / К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин, П.И. Понаморенко // *Металлургия машиностроения*. – 2010. – № 2. – С. 16–20.
2. Ершов Г.С. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья / Г.С. Ершов, Ю.Б. Бычков. – М.: *Металлургия*, 1979. – 192 с.
3. Альтман М.Б. Плавка и литье легких сплавов / М.Б. Альтман, А.А. Лебедев, И.В. Чухров. – М.: *Металлургия*, 1969. – 680 с.
4. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы / Г.Б. Строганов. – М.: *Металлургия*, 1985. – 216 с.
5. Постников Н.С. Плавка алюминиевых сплавов / Н.С. Постников, А.В. Мельников, В.М. Лебедев. – М.: *Металлургия*, 1971. – 152 с.
6. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков. – М.: *Металлургия*, 1986. – 416 с.
7. Цветное литье: Справочник / Н.М. Галдин, Д.Ф. Чернега, Д.Ф. Иванчук и др.; Под общ. ред. Н.М. Галдина. – М.: *Машиностроение*, 1989. – 528 с.

8. Юдкин В.С. Производство и литье сплавов цветных металлов / В.С. Юдкин. – М.: Металлургия, 1967. – Т. 1. – 384 с.
9. Колобнев И.Ф. Справочник литейщика. Цветное литье из легких сплавов / И.Ф. Колобнев, В.В. Крымов, А.В. Мельников. – М.: Машиностроение, 1974. – 416 с.
10. Металлические примеси в алюминиевых сплавах / А.В. Курдюмов, С.В. Инкин, В.С. Чулков, Г.Г. Шадрин. – М.: Металлургия, 1988. – 143 с.
11. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
12. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов: Справ. изд. / А.Г. Пригунова, Н.А. Белов, Ю.Н. Таран и др. – М.: МИСиС, 1969. – 175 с.
13. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1970. – 364 с.
14. Кечин В.А. Ликвационное рафинирование алюминиевых сплавов от железа / В.А. Кечин, С.В. Скитович // Литейное производство. – 1998. – № 8. – С. 6, 7.
15. Шнитко В.К. Влияние механического измельчения первичных фаз на свойства алюминиевых сплавов / В.К. Шнитко, В.Ю. Шейгам, Ю.Д. Сезоненко // Литейное производство. – 1989. – № 1. – С. 23, 24.
16. Закономерности кристаллизации алюминиевых сплавов с различным содержанием железа и марганца / И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.П. Войтков и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 6. – С. 48–50.
17. Снижение концентрации железа во вторичных алюминиевых сплавах / О.Н. Каленик, Б.М. Немененок, Г.В. Довнар, В.Л. Трибушевский // Металлургия машиностроения. – 2004. – № 3. – С. 23–25.
18. Современные подходы к безопасной обработке алюминиевых сплавов / Б.М. Немененок, С.П. Задруцкий, С.П. Королев и др. // Литейное производство. – 2006. – № 3. – С. 12–14.
19. Bergmann H.W., Nemenjonok B.M., Kalinichenko A.S. Et. Al. complex grain refining of Al-Si alloys with a high Fe content // Aluminum. – 1996. – V. 72, № 5. – P. 354–356.
20. Калиниченко А.С. Снижение негативного влияния повышенного содержания железа в алюминиевых сплавах / А.С. Калиниченко, Б.Н. Немененок, В.А. Калиниченко // Литейное производство. – 2004. – № 3. – С. 21, 22.
21. Стромская Н.П., Смирнова Т.И., Климова В.А. – «Алюминиевые сплавы». Вып. 1. – М.: Оборонгиз, 1963. – С. 55–72.
22. Постников Н.С. Высокогерметичные алюминиевые сплавы / Н.С. Постников. – М.: Металлургия, 1972. – 160 с.
23. Альтман М.Б., Колобнев И.Ф. Газы в алюминиевых сплавах. Брошюра ЦИТЭИН, 1947.
24. Галушко А.М. – «Информационный листок». Минск: изд. Белорусского института информации Госплана БССР, № 318. С. 5–7.

25. Золоторевский В.С. Вторичные алюминиевые сплавы: состояние и перспективы / В.С. Золоторевский // Цветные металлы. – 2004. – № 7. – С. 76–80.
26. О высоковольтной электроимпульсной обработке расплава / Г.П. Борисов, В.Н. Цуркин, А.В. Синчук, А.В. Иванов // Metallurgy машиностроения. – 2010. – № 5. – С. 33–40.
27. Тимченко С.Л. Влияние электрического тока на кристаллизацию алюминиевого сплава / С.Л. Тимченко, Н.А. Задорожный // Литейное производство. – 2005. – № 9. – С. 12, 13.
28. Рыбкин В.А. Кристаллизация алюминиевого сплава под действием электрического тока / В.А. Рыбкин, С.Л. Тимченко // Литейное производство. – 2003. – № 10. – С. 17–19.
29. Деев В.Б. Эффективные технологии обработки расплавов при получении литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, Ри Хосен и др. // Литейщик России. – 2012. – № 10. – С. 19–21.
30. Деев В.Б. Развитие научных основ тепловых и электромагнитных воздействий на расплавы и разработка ресурсосберегающих технологий получения высококачественных отливок из алюминиевых сплавов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – Комсомольск-на-Амуре: Комсомольск-на-Амуре государственный технический университет, 2012. – 35 с.
31. Деев В.Б. Исследование технологических параметров и расчет количества твердой фазы при кристаллизации литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, И.Ю. Кольчурина и др. // Литейщик России. – 2007. – № 8. – С. 18–23.

УДК 621.74:669.018.9

Е.С. Прусов, А.А. Панфилов, В.А. Кечин, А.В. Киреев
ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО РЕАКЦИОННОГО СИНТЕЗА

В статье приведены результаты исследований фазового состава алюмоматричных композиционных материалов системы Al-Ti-B, дополнительно содержащих добавки экзогенных наночастиц алюмооксидной керамики. Показано, что использование метода жидкофазного реакци-

онного синтеза обеспечивает усвоение экзогенных наночастиц матричным алюминиевым расплавом.

The paper presents the results of investigations of phase composition of aluminum matrix composite materials of Al-Ti-B system containing exogenous nanoparticles additions of aluminum oxide ceramics. It is shown that the use of liquid-phase reactionary synthesis method provides exogenous nanoparticles assimilation by matrix aluminum melt.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 16-43-330464 «р_а».

Возможности дальнейшего повышения физико-механических и эксплуатационных свойств традиционных материалов к настоящему времени практически исчерпаны. В этой связи большое внимание в научных исследованиях и опытно-технологических разработках коллективов развитых стран мира уделяется созданию новых высокотехнологичных функциональных и конструкционных материалов, обладающих заданным комплексом свойств. Возникновение на рубеже XX и XXI веков науки о наноматериалах рассматривается учеными как одна из новых альтернатив экстенсивным путям развития материаловедения [1]. С широким освоением наноматериалов в промышленности связывают возможность достижения прорывных результатов в повышении механических, триботехнических, радиационно-защитных, тепло- и электрофизических и других свойств и характеристик изделий.

Проблемы практической реализации результатов фундаментальных исследований в области наноматериалов обусловлены особенностями изменения физико-химических свойств вещества при переходе к наномасштабам. Так, наноструктурированные металлические материалы являются сильно неравновесными и проявляют тенденцию к росту размеров зерен, особенно при повышенных температурах [2]. Наряду с этим, поставлены вопросы о радиационной и деформационной стабильности наноструктур [3]. Метастабильность фаз в нанокристаллическом состоянии связывается со значительным увеличением удельной поверхности частиц по мере уменьшения их размеров, что приводит к возрастанию химической активности соединения [4]. В этой связи более перспективным представляется подход, основанный на применении наночастиц как армирующих и модифицирующих компонентов при получении композиционных материалов, в том числе в условиях жидкофазных технологических процессов. Комбинирование наночастиц и химически совместимой с ними матрицы позволяет защитить их от ряда дестабилизирующих внешних воздействий, повышая эффективность практического применения создаваемых материалов. Показано [5], что сразу после зарождения новой фазы наночастицы способны быстро адсорбироваться на межфазной границе, сдерживая дальнейший рост этой фазы. Предполагается, что распределение наночастиц по границам растущих фаз обусловлено стремлением к уменьшению свободной энергии системы на межфазной границе [6]. Эффективность такого подхода была подтверждена для значительного количества систем не-

органических и органических материалов при контроле роста твердой и жидкой фаз. В литейно-металлургической отрасли примером могут служить работы Г.Г. Крушенко, показавшего, что добавка наноразмерных порошков тугоплавких химических соединений в алюминиевые расплавы оказывает модифицирующее действие на кристаллизующиеся фазы [7]. Высокая седиментационная устойчивость наночастиц обуславливает их присутствие в расплаве во взвешенном состоянии [8], а также соответствующее поверхностно-активное воздействие, ограничивающее рост кристаллов [9].

Использование наночастиц в качестве армирующей фазы при получении алюмоматричных композиционных материалов открывает значительные резервы в повышении конструкционных свойств и функциональных характеристик изделий не только в сравнении с традиционно применяемыми материалами, но и с металломатричными композитами, армированными микро-размерными частицами [10]. Отличительными характеристиками алюмоматричных нанокомпозитов являются высокая удельная прочность, малая плотность, высокая демпфирующая способность, хорошие технологические свойства, низкий коэффициент термического расширения и высокая теплопроводность, высокая несущая способность, износостойкость, жаростойкость и ряд других ценных эксплуатационных свойств.

Основными методами получения объемных материалов с наноразмерными структурными элементами на текущий момент являются компактирование ультрадисперсных порошков, управляемая кристаллизация аморфных сплавов и интенсивная пластическая деформация [11]. Однако наиболее универсальными являются жидкофазные технологии, сравнительно легко адаптируемые к условиям действующих производств и позволяющие получать изделия различной конфигурации и массы. Вместе с тем, ввод экзогенных наночастиц в металлические расплавы сопряжен со значительными технологическими трудностями, обусловленными их коагуляцией, окислением даже при сравнительно низких температурах и плохой смачиваемостью жидкими металлами. В этой связи для получения наноструктурированных композиционных материалов нецелесообразно использовать традиционные жидкофазные методы, применяемые для получения композитов с микро-размерными частицами (механическое замешивание частиц в расплав при помощи импеллера, ввод в струе инертного газа и др. [12]). Одним из путей решения этой проблемы является ввод наночастиц в расплавы в составе механоактивированной и брикетированной смеси порошков, содержащей микро-размерные частицы тугоплавких переходных металлов IV-VI групп Периодической системы элементов [13].

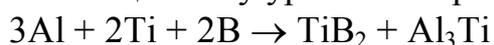
Выявление механизмов влияния тугоплавких наночастиц на процессы формирования структуры и фазового состава литых алюмоматричных композитов системы Al-Ti-B в настоящее время представляет собой одну из актуальных задач в области материаловедения композиционных материалов. Как показано в обзоре [14], металлокомпозиты системы Al-Ti-B, синтезируемые в условиях жидкофазных технологических процессов с применением порошко-

вых прекурсоров, являются объектами многочисленных исследований за рубежом. Существенная проблема при получении таких материалов заключается в образовании крупных кристаллов триалюминидов титана Al_3Ti , имеющих неблагоприятную форму и не позволяющих в полной мере реализовать свойства компонентов материала в готовом изделии [15]. Эффективным способом управления морфологией и размерами интерметаллидных соединений является их модифицирование наночастицами, оказывающими лимитирующее воздействие вследствие тенденции к избирательной адсорбции на границах растущих первичных фаз.

Для реализации обозначенного подхода авторами настоящей работы использован способ жидкофазного реакционного синтеза [16] с добавлением в состав исходной порошковой смеси экзогенных наночастиц Al_2O_3 (15 нм) в количестве 0,25 масс.%. В качестве прекурсоров для формирования эндогенной фазы TiB_2 использовали порошки титана (≤ 315 мкм) и аморфного бора (≤ 63 мкм) в соотношении 5:1. Механическую активацию порошкообразных армирующих компонентов проводили с использованием планетарной шаровой мельницы Fritsch Pulverisette 6 при скорости вращения 300 об/мин и отношении массы смеси и массы шаров, равном 1:20. Приготовленные порошковые смеси заворачивали в алюминиевую фольгу и прессовали на лабораторном гидравлическом прессе Carver 3664 в цилиндрические брикеты диаметром 10 мм и высотой 8-10 мм до остаточной пористости 30-35 %. Навеску первичного алюминия А99 расплавляли в алундовом тигле в электрической печи сопротивления шахтного типа с автоматическим регулированием температуры. Брикетированную порошковую смесь вводили в матричный расплав при температуре 850°C, выдерживали в течение 30 мин, перемешивали и разливали в стальную изложницу. Фазовый анализ полученных образцов в литом состоянии проводили на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) в $CuK\alpha$ -излучении с длиной волны 1,5406 Å при скорости вращения гониометра 4 град/мин с шагом 0,05° (2θ) по методу Брэгга-Брентано. Идентификацию фаз осуществляли в программном комплексе Diffrac.Suite на основе базы данных ICDD PDF-2.

Сравнительным исследованиям были подвергнуты образцы металлокомпозитов, полученных с добавлением наночастиц и без них. Характеристика обнаруженных фаз представлена в таблице.

Анализ полученных данных свидетельствует о формировании целевой фазы диборида титана в исследуемых образцах и сопутствующих ей триалюминидов титана согласно обобщенному уравнению реакции:



В образцах, полученных с добавлением наночастиц, дополнительно присутствуют оксиды алюминия и титана. Одна из оксидных фаз (гексагональная H-фаза) не может быть однозначно отнесена к известным полиморфным модификациям Al_2O_3 (β , χ , ϵ и др.), что было отмечено и другими исследователями [17]. Присутствие H-фазы может быть обусловлено изменением кристаллической решетки корунда под воздействием температуры расплава.

Образование оксида титана (в модификации рутил) определяется возможностью химического взаимодействия алюмооксидных наночастиц с металлическим титаном.

Таблица – Кристаллогеометрические параметры фаз в алюмоматричных композиционных материалах систем Al-Ti-B и Al-Ti-B-Al₂O₃(нано)

Фаза	Пространственная группа	Параметры решетки		
		тип	a, нм	c, нм
Система Al-Ti-B				
α-Al	Fm-3m	куб.	0,4049	-
Al ₃ Ti	I4/mmm	тетр.	0,3854	0,8584
TiB ₂	P6/mmm	гекс.	0,3030	0,3229
Система Al-Ti-B-Al₂O₃(нано)				
α-Al	Fm-3m	куб.	0,4049	-
Al ₃ Ti	I4/mmm	тетр.	0,3854	0,8584
TiB ₂	P6/mmm	гекс.	0,3030	0,3229
α-Al ₂ O ₃	R-3c	ромбоэдр.	0,4759	1,2993
H-Al ₂ O ₃	P63/mmc	гекс.	0,3112	0,4988
TiO ₂	P42/mnm	тетр.	0,4594	0,2958

В целом, сохранение экзогенных наночастиц Al₂O₃ в литых образцах свидетельствует об успешности использования предложенных технологических решений для получения алюмоматричных нанокомпозитов. Вместе с тем, для установления закономерностей влияния наночастиц на формирование структуры композиционных материалов необходимы дополнительные металлографические и электронномикроскопические исследования. Экспериментальные данные о закономерностях изменения структуры и фазового состава алюмоматричных композиционных материалов в присутствии наночастиц позволят обоснованно подойти к разработке технологий их получения для достижения заданного уровня физико-механических и эксплуатационных свойств литых изделий.

Выводы

Разработана жидкофазная технология получения алюмоматричных композитов системы Al-Ti-B, модифицированных наночастицами алюмооксидной керамики.

Результаты рентгеновского фазового анализа подтверждают сохранение наночастиц Al₂O₃ в литых образцах алюмоматричных композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. – М.: Наука, 2015. – 494 с.
2. Chookajorn T., Murdoch H.A., Schuh C.A. Design of Stable Nanocrystalline Alloys // Science. – 2012. – Vol. 337. – P. 951-954.

3. Андриевский Р.А. Наноструктуры в экстремальных условиях // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184. – № 10. – С. 1017-1032.
4. Лукашин А.В. Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой : дисс. ... докт. хим. наук. Москва, 2009. – 278 с.
5. Chen L.Y., Xu J.Q., Choi H. et al. Rapid Control of Phase Growth by Nanoparticles // Nature Communications. – 2014: 5: 3879.
6. Kaptay G. On the Equation of the Maximum Capillary Pressure Induced by Solid Particles to Stabilize Emulsions and Foams and on the Emulsion Stability Diagrams // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 282-283. – P. 387-401.
7. Крушенко Г.Г., Фильков М.Н. Модифицирование алюминиевых сплавов нанопорошками // Нанотехника. – 2007. – № 4. – С. 58-64.
8. Choi Y.W., Lee H., Song Y., Sohn Y. Colloidal Stability of Iron Oxide Nanoparticles with Multivalent Polymer Surfactants // Journal of Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 443. – P. 8-12.
9. Kowalczyk B., Bishop K.J., Lagzi I. et al. Charged Nanoparticles as Supramolecular Surfactants for Controlling the Growth and Stability of Microcrystals // Nature Materials. – 2012. – Vol. 11. – P. 227-232.
10. Casati R., Vedani M. Metal Matrix Composites Reinforced by Nanoparticles – A Review // Metals. – 2014. – Vol. 4. – P. 65-83.
11. Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. (eds.). Bulk Nanostructured Materials. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009.
12. Прусов Е.С. Современные методы получения литых композиционных сплавов / Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. // Литейщик России. – 2011. – № 12. – С. 35-40.
13. Панфилов А.В., Панфилов А.А., Петрунин А.В. Синтез, структура и свойства объемных наноструктурированных алюмоматричных композиционных материалов конструкционного назначения // Нанотехника. – 2007. – № 11. – С. 76-81.
14. Suresh S., Shenbaga Vinayaga Moorthi N. Aluminum – Titanium Diboride (Al-TiB₂) Metal Matrix Composites: Challenges and Opportunities // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 38. – P. 89-97.
15. Tee K.L., Lu L., Lai M.O. Synthesis of In Situ Al-TiB₂ Composites Using Stir Cast Route // Composite Structures. – 1999. – Vol. 47. – P. 589-593.
16. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 2. – С. 47-58.
17. Dan'ko A.J., Rom M.A., Sidelnikova N.S. et al. Transformation of the Corundum Structure upon High-Temperature Reduction // Crystallography Reports. – 2008. – Vol. 53. No. 7. – P. 1112-1118.

Н.А. Козырев, А.А. Усольцев, Р.А. Шевченко, Р.Е. Крюков,
П.Е. Шишкин

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ СВАРКИ РЕЛЬСОВ

В статье рассматриваются существующие способы сварки рельсов, обеспечивающие возможность получения бесстыкового железнодорожного пути. Анализ существующих методик сварки рельсов позволяет рассматривать проблему бесстыкового пути со всех сторон. Важными факторами, определяющими качество и надежность бесстыкового пути, являются металлургические и сварочные технологии сварки рельсов, а также последующие технологические приемы, снижающие последствия высокотемпературных воздействий. Анализ существующих методик сварки рельсов позволяет выработать направление исследований для решения данной проблемы.

The existent methods of welding of rails, providing possibility receipts of jointless railway way, are examined in the article. The analysis of existent methodologies of welding of rails allows to examine the problem of jointless way from every quarter. By important factors, qualificatory quality and reliability of jointless way, there are metallurgical and welding technologies of welding of rails, and also subsequent technological receptions, reducing the consequences of high temperature influences. The analysis of existent methodologies of welding of rails allows to produce direction of researches for the decision of this problem.

Железные дороги в Российской Федерации и их состояние во многом определяют развитие экономики в стране. Протяженность Российских железных дорог и интенсивность грузопотоков выдвигают новые требования к верхнему строению пути, в частности к основному элементу - рельсам. В настоящее время, как на железных дорогах России, так и за рубежом, происходит отказ от звеньевой конструкции пути. Одним из основных недостатков звеньевого пути является наличие стыка. Развитие технологий, позволяющих обеспечить возможность получения бесстыкового железнодорожного пути, является актуальным направлением в настоящее время. Следует принимать во внимание, что эксплуатация железнодорожного пути в стране происходит в сложных климатических и эксплуатационных условиях (в стране используются пути совмещенного типа, а не как в Европейских странах – отдельно для промышленного и пассажирского потока).

К достоинствам бесстыкового пути может быть отнесено [1-7]:

- уменьшение на 30-40 % затрат на текущее содержание пути и повышение безопасности движения поездов, надёжность конструкции;
- снижение на 8-10 % основного удельного сопротивления движению поездов и, в связи с этим, экономия топлива и электроэнергии на тягу, что весьма существенно в условиях непрерывного роста цен на энергоносители;
- увеличение сроков службы верхнего строения пути, за счёт меньшей, чем в звеньевом пути повреждаемости рельсов (трещины в кромках болтовых отверстий, выколы головки, смятие и седловины). Так, отказы бесстыковых плетей по дефектам (контактно-усталостным и в стыках) возникают в 1,8-2,0 раза реже, чем рельсов звеньевого пути, а без учёта уравнильных пролётов – в 3-4 раза;
- снижение объёмов работ по выправке пути (до 25-30 %), связанных с просадками в стыках, особенно работ по ликвидации выплесков, которые с увеличением осевых нагрузок становятся большой проблемой;
- снижение интенсивности бокового износа наружной рельсовой нити в кривых и, соответственно, повреждений рельсов по этой причине в 1,5-1,6 раз;
- сокращение потребности в очистке щебёночного балласта на угольно-рудных маршрутах в 1,5-2,0 раза;
- сокращение расходов металла на стыковые скрепления (до 4,5 т-км);
- уменьшение расходов на ремонт ходовых частей вагонов и локомотивов;
- повышение комфортабельности проезда пассажиров;
- повышение надёжности работы электрических рельсовых цепей автоблокировки.

Не маловажным преимуществом бесстыковой конструкции верхнего строения пути является и то, что она позволяет использовать железобетонное подрельсовое основание, которое повышает запас устойчивости, сопротивляемость продольным и поперечным перемещениям рельсов и обеспечивает равную жёсткость пути по длине. К тому же, использование железобетонных шпал уменьшает расход деловой древесины.

Наиболее повреждаемым местом рельсовой плети является сварной стык. Изъятия по дефектам сварного стыка от общего числа изъятых рельсов достигают 30 %, при этом, суммарная протяжённость зоны стыка составляет не более 2 % от длины рельсовой плети. Для соответствия назначению и надёжной работы сварные рельсовые стыки должны обладать теми же свойствами, что и сами рельсы. Они должны быть прочными (иметь достаточные моменты инерции и моменты сопротивления, чтобы возникающие в них напряжения изгиба и кручения не превышали допустимых значений); долговечными (обладать высокой твёрдостью, износостойкостью и вязкостью, в том числе при низких температурах); иметь высокую контактно-усталостную выносливость. К тому же, должны быть обеспечены прямолинейность в вертикальной и горизонтальной плоскостях, исключены недопустимые дефекты в виде пор, микротрещин, неметаллических включений.

При строительстве, ремонте и текущем содержании бесстыкового пути одной из ключевых технологий является сварка рельсов, для которой разработаны и запатентованы следующие способы:

- давлением: электроконтактный, газопрессовый, индукционный, лазером, трением и др.;
- алюминотермитный;
- электродуговой: штучными электродами, под слоем флюса, в среде защитных газов, электрошлаковый, порошковыми проволоками и др.

Способ сварки давлением основан на разогреве концов рельсов до температуры пластического состояния (выше 1000 °С) и сдавливании их с определенным усилием (в зависимости от площади поперечного сечения и физико-механических свойств металла рельсов). Концы рельсов можно нагревать электрическим током – электроконтактный способ, газовыми горелками – газопрессовый, токами высокой частоты (индукторами), лазером, плазмой, теплом, выделяемым при трении, и т.п. При сварке давлением отсутствует присадочный металл, т.е. концы рельсов сваривают непосредственно друг с другом.

Алюминотермитный способ основан на получении металлов и сплавов восстановлением их оксидов в экзотермической реакции с алюминием. Реакция проходит с выделением большого количества тепла. Расплавленный металл заливается в зазор между соединяемыми рельсами.

Электродуговой способ основан на расплавлении электрической дугой электродного металла (стержня или проволоки) и заполнении им зазора между соединяемыми рельсами.

Алюминотермитный и электродуговой способы существенно отличаются от способов сварки давлением тем, что сварной шов шириной 15-25 мм и более состоит из присадочного металла, имеющего литую структуру.

Всем способам сварки присуще наличие зоны термического влияния (ЗТВ) – измененной структуры основного металла рельсов, непосредственно прилегающего к сварному шву. Это приводит к возникновению остаточных напряжений и, как следствие, к снижению прочностных характеристик сварного соединения. Ширина ЗТВ зависит от времени воздействия высоких температур на основной металл, массы присадочного металла, способа и параметров сварки.

На сварных стыках, выполненных способами сварки давлением, для повышения их механических свойств можно применять термообработку (в том числе дифференцированную, с закалкой головки рельса в ЗТВ).

Поскольку при алюминотермитной и электродуговой сварке в сварном шве присутствует присадочный металл, сильно отличающийся от металла рельсов по химическому составу и структуре, термообработка этих стыков не дает ощутимого повышения их механических свойств.

Из перечисленных способов сварки рельсов давлением наибольшее распространение получил электроконтактный способ (ЭС), который применяют более чем в 95 % случаев. В России на железнодорожном транспорте применяют только ЭС, которым ежегодно выполняют порядка 600 тыс. сты-

ков рельсов в РСП и до 50 тыс. стыков машинами ПРСМ [8]. Рассмотрим достоинства и недостатки существующих технологий ЭС.

Достоинства ЭС:

- высокое качество сварного соединения;
- наличие в сварочной машине системы контроля позволяет контролировать отклонение параметров режима сварки;
- высокая механизация и автоматизация работ (в стационарных условиях);
- высокая производительность процесса.

Недостатки ЭС:

- невозможность сварки стыков в районе стрелочных переводов;
- дорогостоящее оборудование;
- необходимость продолжительных окон в движении поездов при проведении сварочных работ.

В настоящее время наибольшее распространение при контактной сварке рельсов получил метод пульсирующего оплавления. Данный способ контактной сварки наиболее экономичен и технологичен в сравнении с непрерывным оплавлением. При контактной сварке рельсов, так же, как и при других видах сварки происходит нагрев и непрерывное охлаждение металла в ЗТВ. В зависимости от химического состава стали, выбирается технологический процесс сварки с использованием существующих методов оплавления: непрерывного или пульсирующего, определяющих линейную величину и температурные поля в ЗТВ сварного стыка [9, 10]. Выбор теплового режима основан на исключении образования структур закалки (мартенсита и бейнита), вызывающих дополнительные напряжения и трещины, которые приводят к разрушению рельсов [7]. В связи с этим [11, 12] особое значение приобретает разработка таких режимов для железнодорожных рельсов высокоскоростных магистралей, изготовленных из хромистой стали.

Однако при применении бесстыковой конструкции верхнего строения пути остаётся не решённым ряд вопросов, в частности, требуют дальнейшей проработки вопросы повышения прочности сварных швов и зоны термического влияния, т.к. количество опасных дефектов на этом участке составляет 13-15 % от общего числа дефектов на рельсовой плети.

Данная проблема в процессе изготовления бесстыкового пути при сварке рельсов решается обязательной термической обработкой сварного стыка. Термообработку производят с помощью индукционных установок, что в свою очередь увеличивает затраты. Этот недостаток на практике предлагается исправлять совмещением непрерывного и пульсирующего методов оплавления, изменением интенсивности нагрева при сварке и регулированием скорости охлаждения [11]. При этом, частично используя метод непрерывного оплавления, возможно появление дефектов сварочного характера.

В работе [13] предлагается после сварки рельсов во время охлаждения проводить квазиизотермическую выдержку в интервале температур образования мелкодисперсной структуры путем пропускания импульсов переменного электрического тока через сварной стык с поддержанием данной температуры

до конца превращения. Использование квазиизотермической выдержки при температуре 600 – 650 °С позволяет получить мелкодисперсную структуру сварного шва железнодорожных рельсов без дополнительной термообработки.

До недавнего времени основным способом сварки рельсов был электроконтактный способ ЭС. Однако в связи с невозможностью сварки рельсов в зонах стрелочных переводов контактными машинами, начиная с 1995 г., на железных дорогах России началось применение алюминотермитной сварки рельсов (АТСР), и в настоящее время решаются вопросы, связанные с применением АТСР не только в зоне стрелочных переводов, но и на перегонах.

Достоинства АТСР:

- мобильность;
- небольшая продолжительность окон в движении поездов;
- проведение процесса сварки без потребления электроэнергии.

Недостатки АТСР:

- нет возможности слежения и непосредственного управления за процессом сварки;
- широкая и неконтролируемая зона термического влияния;
- влияние качества термитной смеси на качество сварного соединения;
- сильная зависимость качества сварки от опыта сварщика.

Для понимания процессов, происходящих при АТСР, необходимо уяснить основные принципы данного способа сварки. В целом технология описана в работах [14-17]. Термит, употребляемый для сварки рельсов, изготавливается из железной окалины – отходов сталепрокатного производства и металлического алюминия. Их размельчают до получения зёрен диаметром от 0,1 до 2,5 мм. Первичный алюминий должен содержать не менее 98–99 % чистого алюминия. Перед размолом окалина должна быть хорошо обожжена с целью удаления из неё влаги и масла. Пыль из размельчённой окалины и алюминия удаляется воздушным сепаратором. Окалина по своему химическому составу различна. Чем меньше в окалине кремния, тем она лучше для получения сварочного термита. Содержание в окалине кислорода не должно быть ниже 25 %. Железо с кислородом может образовать три окисла: FeO – закись железа; Fe₂O₃ – окись и Fe₃O₄ – закись-окись. При нормальных условиях составляющие термитной смеси не вступают во взаимодействие, но если термитную смесь подогреть до 1100–1200 °С, то между её компонентами начинается химическая реакция. В результате этой реакции металлический алюминий окисляется и превращается в оксид алюминия, а окалина, восстанавливается с образованием в железа. Эта реакция идёт с большим выделением тепла самопроизвольно и неуправляемо. Термитная смесь содержит по весу 23,7 % алюминия и 76,3 % окалины. При сгорании 1,0 кг термитной смеси выделяет 3188,22 кДж тепла, что позволяет получить температуру разогретого металла порядка (2700–3000) °С.

Окалина и алюминий могут содержать различные примеси. Поэтому процент содержания алюминия и окалины в термитной смеси рассчитывается с учётом чистоты алюминия и содержания кислорода в окалине. Практика

термитной сварки показала, что окалины в термитной смеси должно быть на (7–8) % больше расчётного содержания. Тогда термитный металл получается плотнее и лучше сваривается с металлом рельса.

Для эффективного использования образующегося при реакции тепла и увеличения выхода металла, в термитную смесь для сварки рельсов при изготовлении добавляют мелко измельчённые кусочки стали – отходы гвоздильного производства. При расплавлении сталь увеличивает выход термитного металла и понижает начальную температуру продуктов реакции термита. В зависимости от веса порции термита в термитную смесь добавляют этих отходов (называемых обсечкой) от 12 до 20 % к весу предполагаемого выхода термитного металла. Для улучшения механических свойств металла сварного шва в термитную смесь вводят ферросплавы, в большинстве случаев ферромарганец, ферросилиций, ферромolibден, ферротитан, феррованадий. Ферросплавы обуславливают получение термитного металла с механическими свойствами, близкими к металлу свариваемых рельсов. Таким образом, химический состав металла, образующегося из термитной смеси, далек от свариваемой рельсовой стали со всеми вытекающими последствиями. Кроме того, сама термитная составляющая – источник оксидов как вводимых экзогенных – непрореагировавшего оксида железа, так и эндогенных – образующихся в ходе окислительно-восстановительных реакций. Следует также отметить, что не всегда образующиеся в ходе реакций шлаковые включения и газы успевают всплыть из зоны реакции. В итоге происходит загрязнение сварочной зоны неметаллическими оксидными включениями и различными микропорами, являющимися центрами зарождения трещин.

Для сварки рельсов в настоящее время может применяться способ промежуточного литья, при котором из продуктов термитной реакции используется только расплавленный металл без шлака, что повышает качество. Однако, сварка АТСР это соединение получаемое с помощью литейных процессов, при которых возможно образование неметаллических оксидных включений, пор, раковин, заливин, шлаковых включений, внутренних трещин и микропор.

Большие проблемы возникают при сварке АТСР в зимние периоды. При низких температурах увеличивается скорость охлаждения, в связи с чем ускоряется кристаллизация расплавленного металла сварочной ванны, в результате выделившиеся газы и частички шлака не успевают всплыть, насыщая металл порами и шлаковыми включениями. Повышенный отвод тепла от нагретого металла и увеличение содержания в нем газов способствуют образованию трещин в шве и околшовной зоне. При несоблюдении правил хранения в материалах возможно содержания некоторого количества влаги, что способствует насыщению водородом металла шва.

В работах [18,19] показаны результаты эксплуатационных испытаний сварных стыков, сваренных различными технологиями. Показано, что основной технологической операцией, влияющей на получение необходимой структуры и обеспечивающей необходимое качество сварного соединения, является предварительный подогрев. Экспериментами установлено, что при

недостаточном подогреве или низкой температуре окружающей среды температура торцов рельсов резко снижается, что приводит к повышению скоростей охлаждения металла шва и околошовной зоны. Это способствует образованию закалочных структур, повышению хрупкости и образованию микротрещин, снижающих прочность стыка рельсов. Так, например, при сварке рельсов при температуре окружающей среды равной 15 °С скорости охлаждения на периферийных участках подошвы рельса почти в два раза выше, чем в головке.

В статье [20] приведены эксперименты по сварке АТСП при отрицательных температурах. Температура окружающей среды оказывает негативное влияние на качество сварных швов. Результаты экспериментов, полученные при разных температурах сварки, не удовлетворяют нормативным требованиям.

Следует отметить, что как показывает опыт эксплуатации сварных стыков АТСП на сети железных дорог и испытания на Экспериментальном кольце ВНИИЖТ, их качество несколько уступает качеству стыка ЭС, что обусловлено самим способом сварки. Поэтому основные компании, осуществляющие АТСП рельсов на сети железных дорог («Снага», «Сварочная Наплавочная Компания», «ГТ-Алюминотермитная сварка», «Railtech», «Сварочные технологии») позиционируют данный способ исключительно для сварки рельсов в пределах стрелочных переводов, на мостах, эстакадах, в тоннелях, когда сложно организовать необходимые окна в графике движения для использования ПРСМ.

В работе [21] приведен расчет, согласно которому стоимость электроконтрактной сварки дороже алюминотермитной сварки рельсов на 41,8 %. Однако, при рассмотрении сроков гарантии стыков, сваренных ЭС способом и АТСП по количеству пропущенного по ним груза (для ЭС согласно СТО РЖД 1.08.002 – 2009 для рельсов типа Р75 и Р65 – 150 млн. т. брутто; для рельсов типа Р50 – 120 млн. т. брутто; для АТСП согласно ТУ 0921 – 127 – 01124323 – 2005 составляет для рельсов типа Р75 и Р65 – 120 млн. т. брутто; для рельсов типа Р50 – 100 млн. т. брутто) стоимость стыка для каждого млн. т. брутто изменяется. При ЭС: для рельсов типа Р75 и Р65 – 81,33 руб., для рельсов типа Р50 – 101,67 руб. При АТСП: для рельсов типа Р75 и Р65 – 59,17 руб., для рельсов типа Р50 – 71 руб. Таким образом, приведенная стоимость ЭС дороже АТСП на 27,25 % при сварке рельсов типа Р75, Р65 и на 30,17 % при сварке рельсов типа Р50. Причем следует указать, что проведенный в работе [22] анализ данных об изъятии из пути 897 дефектных сварных стыков АТСП на сети железных дорог за 2009 г. и 9 мес. 2010 г. выявил, что 89 % стыков АТСП (710 шт.) не проработали в течение гарантийного срока. Это также сокращает разницу между стоимостью ЭС и АТСП. Стоимость АТСП увеличивается с дальнейшей эксплуатацией стыков. Действующая периодичность контроля стыков АТСП (не позже 6 мес. с момента сварки, затем не реже одного раза в год), большинство из которых эксплуатируется с предохранительными накладками, выше периодичности контроля стыков, сва-

ренных электроконтактным способом, эксплуатируемых без накладок (не реже одного раза в год в первые два года после укладки, затем не реже одного раза в два года) [22].

Из приведенных данных следует, что сварка АТСР сегодня не зарекомендовала себя в качестве надежного и качественного способа соединения рельсов, экономическая же составляющая связана с качественными характеристиками и безопасностью перевозок железнодорожным транспортом.

Следует отметить, что оба способа сварки непрерывно развиваются, в частности, немецкая компания «Elektro-Thermit GmbH & Co. KG» заявляет о достигнутых успехах по повышению качества стыка, выполненного АТСР. Несмотря на хорошую рекламную составляющую, массовому использованию и внедрению данной технологии для сварки рельсовых плетей должно в обязательном порядке предшествовать проведение широкомасштабных исследований, лабораторных и полигонных испытаний, эксплуатационных испытаний на участках пути с разной геометрией, грузонапряженностью и климатическими условиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севостьянова Л.Л. Бесстыковой путь в условиях Дальневосточного региона [Текст]: учебное пособие. – Хабаровск: ДВГУПС, 1997. – 101 с.
2. Железнодорожный путь [Текст] / Н.И. Карпущенко, С.И. Клинов, Н.Н. Путря, М.П. Смирнов; Под ред. Т.Г. Яковлевой. – М.: Транспорт, 1999. – 405 с.
3. Альбрехт В.Г. Бесстыковой путь [Текст] / В.Г. Альбрехт, Н.П. Виноградов, Н.Б. Зверев; под ред. В.Г. Альбрехта, А.Я. Когана. – М., 2000. – 408 с.
4. Бесстыковой путь прогрессивная конструкция железнодорожного пути [Текст] / Л.В. Клименко // Приложение к журналу «Мир транспорта» МКЖТ МПС РФ. – 2004. – № 1. – С. 88-93.
5. Алехин А. Л. Параметры твердости стыков рельсов, сваренных алюминотермитным способом [Текст] // Петербургский государственный университет путей сообщения. Известия. СПб., 2010. – Вып. 2. – С. 51-63.
6. Королев Р.А. Обоснование технологических параметров и обеспечение их контроля при алюминотермитной сварке рельсов [Текст] / Автореферат диссертации канд. техн. наук. Москва, 2006. – 16 с.
7. Козырев Н.А. Железнодорожные рельсы из электростали [Текст] / Н.А. Козырев, В.В. Павлов, Л.А. Годик, В.П. Дементьев. – Новокузнецк: ЕвразХолдинг, Новокузнецкий металлургический комбинат, 2006. – 388 с.
8. Калашников Е.А. Технологии сварки рельсов: тенденции в России и за рубежом [Текст] / Е.А. Калашников, Ю.А. Королёв // Путь и путевое хозяйство. – 2015. – № 8. – С. 2-6.
9. Mitsuru F. Rail flash-butt welding technology / F. Mitsuru, N. Hiroaki, N. Kiyoshi // JFE Technical Report. – 2015. – № 20. – P. 159 – 163.

10. Saita K. Trends in rail welding technologies and our future approach/ K. Saita, K. Karimine, M. Ueda, K. Iwano, T. Yamamoto, K. Hiroguchi // Nippon steel & sumitomo metal technical report. – 2013. – № 105. – P. 84 – 92.

11. Шур Е.А. Комплексный метод контактной сварки рельсов: [Текст] / Е.А. Шур, В.А. Резанов // Вестник ВНИИЖТ. – 2012. – № 3. – С. 20 – 22.

12. Гаврилов В.В. Пути решения вопроса повышения эксплуатационной надежности рельсов для метрополитенов производства ЕВРАЗ ЗСМК: [Текст] / В.В. Гаврилов // Метро и тоннели. – 2012. – № 1. – С. 42 – 43.

13. Шевченко Р.А. Совершенствование технологии сварки рельсовой стали с повышенным содержанием хрома [Текст] / Р.А. Шевченко // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения: сборник трудов Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Вып. 20 – ч. III – Новокузнецк: СибГИУ, 2016. – С. 259-261.

14. Воронин Н.Н. Технология алюминотермитной сварки рельсов: : [Текст]: учеб. пособие / Н.Н. Воронин, В.В. Засыпкин, В.И. Коненков, Э.В. Воробьев, О.Н. Трынкова; под ред. Н.Н. Воронина. – М.: МИИТ, 2008. – 117 с.

15. Воронин Н.Н. Алюминотермитная сварка рельсов: [Текст]: учеб. пособие: / Н.Н. Воронин, В.В. Засыпкин, В.И. Коненков, Э.В. Воробьев, О.Н. Трынкова; под ред. Н.Н. Воронина. – М.: ФГБОУ «Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2013. – 195 с.

16. Шепелев В.Н. Термитная сварка рельсов: [Текст] / В.Н. Шепелев. – М.: Транспорт, 1963. – 56 с.

17. Малкин Б.В. Термитная сварка рельсов: [Текст] / Б.В. Малкин, А.А. Воробьев. – М.: Транспорт, 1963. – 272 с.

18. Алёхин А.Л. Оценка измерения физико-механических и геометрических параметров стыков, сваренных алюминотермитной сваркой: [Текст] дис. ... канд. техн. наук : 05.22.06 / А.Л. Алёхин. – Санкт-Петербург, 2011. – 134 с.

19. Воронина О.Н. Развитие конструкций железнодорожных рельсов, их стыковых соединений и технологий обработки: [Текст] дис. ... канд. техн. наук : 07.00.10 / О.Н. Воронина. – Москва, 2014. – 228 с.

20. Воронин Н.Н. Алюминотермитная сварка рельсов зимой. [Текст] / Н.Н. Воронин, О.Н. Трынкова, О.В. Фомичёва // Мир транспорта. – 2012. – № 4. – С. 56-59.

21. Величко Д.В. Экономическая оценка контактной и алюминотермитной сварки рельсов [Текст] / Д.В. Величко // Актуальные проблемы современной науки: сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях. отв. редактор А.А. Сукиасян. 2013. С. 93-96.

22. Рукавчук Ю.П. Дефектность стыков алюминотермитной сварки рельсов [Текст] / Ю.П. Рукавчук, С.А. Рождественский, И.З. Этинген // Путь и путевое хозяйство. – 2011. – № 4. – С. 26-27.

Р.А. Шевченко, Н.А. Козырев, П.Е. Шишкин, Р.Е. Крюков,
А.А. Усольцев

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЙ СВАРКИ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ РЕЛЬСОВ

В статье рассматриваются современные проблемы контактной стыковой сварки железнодорожных рельсов. Показано, что при контактной стыковой сварке железнодорожных рельсов без дополнительной термообработки сварного шва не достигаются требуемые показатели качества. Предлагается после сварки рельсов во время охлаждения проводить квазиизотермическую выдержку в интервале температур образования мелкодисперсной структуры путем пропускания импульсов тока через сварной стык. Изложена методика расчета квазиизотермической выдержки в зависимости от силы сварочного тока и различного сечения железнодорожных рельсов.

The article deals with modern problems of flash-butt welding of rails. It is shown that the flash-butt welding of rails without any additional heat treatment of the weld does not achieve the required quality parameters. It proposed after welding of rail during cooling to carry out quasi-isothermal aging in a temperature range of formation of the fine structure by passing current pulses through the welded joint. The methods of calculation quasiisothermal exposure depending on the welding current and the various sections of rails.

В настоящее время наибольшее распространение при контактной сварке рельсов получил метод пульсирующего оплавления. Данный способ контактной сварки наиболее экономичен и технологичен в сравнении с непрерывным оплавлением. При контактной сварке рельсов, так же, как и при других видах сварки происходит нагрев и непрерывное охлаждение металла в зоне термического влияния (З.Т.В.). В зависимости от химического состава стали, выбирается технологический процесс сварки с использованием существующих методов оплавления: непрерывного или пульсирующего, определяющих линейную величину и температурные поля в З.Т.В. сварного стыка [1, 2]. Выбор теплового режима основан на исключении образования структур закалки (мартенсита и бейнита), вызывающих дополнительные напряжения и трещины, которые приводят к разрушению рельсов [3]. В связи с этим [4, 5] особое значение приобретает разработка таких режимов для железнодорожных рельсов высокоскоростных магистралей, изготовленных из хромистой стали.

Известно, что увеличение содержания хрома в стали вызывает смещение вправо С-образных кривых начала (Н) и конца (К) распада аустенита на диаграмме изотермического распада аустенита (рисунок 1), что в свою очередь приводит к снижению критической скорости охлаждения при которой аустенит превращается в мартенсит [6, 7]. При быстром нагреве сварного стыка, которое обеспечивается методом пульсирующего оплавления и последующим интенсивным охлаждением З.Т.В. на месте микрообъемов с повышенным содержанием хрома, никеля и углерода формируется высокопрочный слой со структурой мартенсита. Участки мартенсита [3], играют роль концентраторов напряжения и приводят к образованию дефектов в сварных стыках (развитие усталостных трещин в головке, шейке и подошве рельса с хрупким изломом).

Данная проблема в процессе изготовления бесстыкового пути при сварке рельсов решается обязательной термической обработкой сварного стыка. Термообработку производят с помощью индукционных установок, что в свою очередь увеличивает затраты. Этот недостаток на практике предлагается исправлять совмещением непрерывного и пульсирующего методов оплавления, изменением интенсивности нагрева при сварке и регулированием скорости охлаждения [4]. При этом, частично используя метод непрерывного оплавления, возможно появление дефектов сварочного характера.

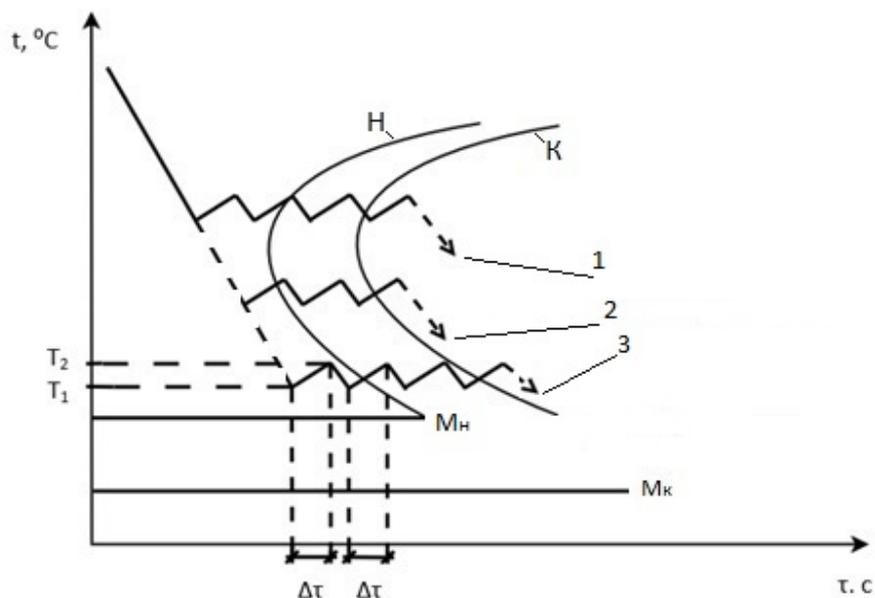


Рисунок 1 – Схема изотермического распада аустенита с различными режимами квазиизотермической выдержки заготовки после сварки для получения структуры перлита (1), сорбита (2) или бейнита (3)

В данной статье рассматривается альтернативный способ решения проблемы, позволяющий использовать любой из рассмотренных методов оплавления. После осадки и охлаждения сварного стыка в момент достижения необходимой температуры, предлагается производить квазиизотермическую выдержку путем пропускания импульсов переменного электрического тока

через сварной стык. Во избежание получения структур закалки выбирается температура выдержки исходя из получения более мелкодисперсной структуры металла шва (рисунок 1). Время выдержки определяется инкубационным периодом образования необходимой структуры и регулируется количеством импульсов тока.

В процессе охлаждения стали в аустенитном состоянии (из области высоких температур) превращение аустенита происходит только после его переохлаждения ниже эвтектоидной температуры $A_{r1} = 727 \text{ }^\circ\text{C}$, что объясняется изменением свободной энергии фаз и структур сплавов при нагреве и охлаждении. При низких температурах меньшим запасом свободной энергии обладает перлит по сравнению с аустенитом, поэтому при переохлаждении стали аустенит превращается в пластинчатый перлит (ферритно-цементитную смесь). Чем больше степень переохлаждения аустенита, тем мельче образуемая из него ферритно-цементитная смесь. Полученные перлитные структуры зависят от температуры. При малой степени переохлаждения аустенита в интервале температур $727 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$ получается перлит. При большей степени переохлаждения в интервале температур $650-600 \text{ }^\circ\text{C}$ после превращения аустенита образуется сорбит (более мелкая, чем перлит, пластинчатая ферритно-цементитная смесь). При еще больших степенях переохлаждения в интервале температур $600-500 \text{ }^\circ\text{C}$ получают троостит (более тонкопластинчатая ферритно-цементитная смесь по сравнению с сорбитом) [8].

Для того, чтобы судить о степени переохлаждения аустенита использовали методику расчета охлаждения сварного стыка [9]. Приняли, что при осадке ($t = t_w$) нагретый металл каждого стержня на длине d удаляется. При этом за начальное распределение температуры на этапе охлаждения ($t > t_w$) примем известное решение $T(x, t_w)$ в конце нагрева. При помещении начала оси X в центр шва получили:

$$T_{(x,t)} = \frac{1}{2} \cdot (T_b - T_0) \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot d}{a} - \frac{x^2}{4 \cdot a \cdot (t - t_w)}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{[2 \cdot v \cdot (t - t_w) - x]^2}{4 \cdot a \cdot (t - t_w)}\right) \times \right. \\ \left. \times \Phi^*\left(\frac{2 \cdot v \cdot (t - t_w) - x}{\sqrt{4 \cdot a \cdot (t - t_w)}}\right) + \exp\left(\frac{[2 \cdot v \cdot (t - t_w) + x]^2}{4 \cdot a \cdot (t - t_w)}\right) \cdot \Phi^*\left(\frac{2 \cdot v \cdot (t - t_w) + x}{\sqrt{4 \cdot a \cdot (t - t_w)}}\right) \right], \quad (1)$$

$$\Phi^*(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(x^{-2}) dx, \quad (2)$$

где $T(x, t)$ – функция зависимости температуры от времени и расстояния от центра шва, $^\circ\text{C}$; x – расстояние от источника теплоты, мм; v – скорость оплавления, мм/с; d – величина осадки, мм; t – общее время сварки и охлаждения, с; t_w – время сварки, с; λ – теплопроводность, Дж/(см·с· $^\circ\text{C}$); T_b – температура жидкого металла в искровом промежутке, $^\circ\text{C}$; T_0 – температура окружающей среды, $^\circ\text{C}$; a – коэффициент температуропроводности, см²/с; $\Phi^*(u)$ – функция ошибки.

Расчет времени подогрева провели по материалам [10, 11]. Количество теплоты необходимое для нагрева заготовки от T_1 до температуры T_2 рассчитывали по формуле:

$$Q = mc(T_2 - T_1), \quad (3)$$

где Q – количество теплоты, Дж; m – масса нагреваемого объема металла, кг; c – удельная теплоемкость металла, Дж/(кг · °С); T_1 – начальная температура металла, °С; T_2 – конечная температура металла, °С.

При этом нагрев заготовок описывается законом Джоуля-Ленца:

$$Q = I^2 R \Delta\tau, \quad (4)$$

где I – ток, проходящий через заготовку, А; R – сопротивление металла заготовки, Ом; $\Delta\tau$ – время прохождения тока, с.

Используя формулы (3) и (4) определили необходимое время для нагрева заготовки от температуры T_1 до T_2 при заданном токе I :

$$I^2 R \Delta\tau = mc(T_2 - T_1), \quad (5)$$

$$\Delta\tau = \frac{mc(T_2 - T_1)}{I^2 R}, \quad (6)$$

Массу нагреваемого объема металла вычислили по формуле:

$$m = Sl\rho, \quad (7)$$

где S – площадь поперечного сечения образца (рельса), мм²; l – расстояние между электродами сварочной машины, мм; ρ – плотность стали, кг/мм³.

Сопротивление нагреваемого участка вычислили по формуле:

$$R = \rho_3 \frac{l}{S}, \quad (8)$$

где ρ_3 – удельное электрическое сопротивление стали, Ом·мм²/мм.

Квазиизотермическая выдержка может производиться путем пропуска импульсов переменного электрического тока через сварной стык от сварочной машины на которой производилась сварка изделия.

Исходя из заданных параметров: $T_1 = 600$ °С; $T_2 = 650$ °С; $c = 565$ Дж/(кг · °С); $l = 200$ мм; $\rho = 7,85 \cdot 10^{-6}$ кг/мм³; $\rho_3 = 0,25$ Ом · мм²/м для определения необходимого времени нагрева сварного стыка различного сечения при температуре 600 – 650 °С проведен расчет времени подогрева при различной силе тока с использованием приведенных выше формул и построена номограмма (рисунок 2).

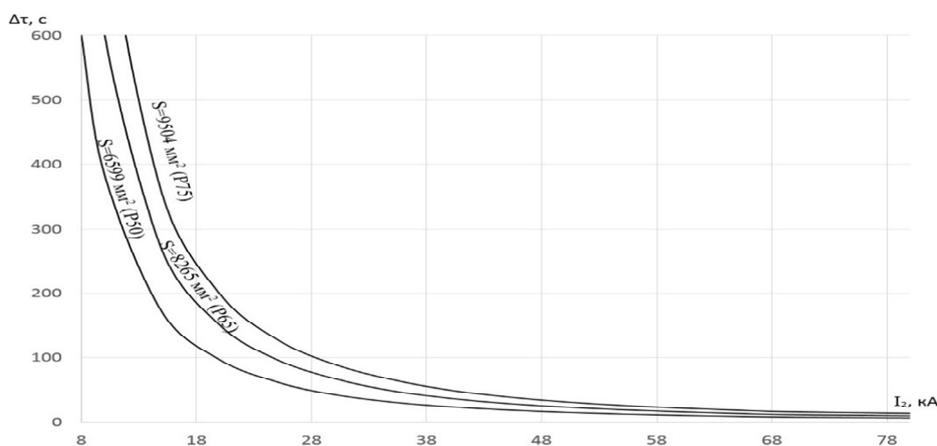


Рисунок 2 – Зависимость времени нагрева $\Delta\tau$ ($T_1 - T_2$) от силы тока на вторичной обмотке трансформатора при различной площади поперечного сечения S нагреваемых образцов

Для расчета охлаждения после подогрева при условии, что температура в некоторой степени равномерно распределилась по образцу, использовали закон теплопередачи Ньютона:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \alpha A(T_0 - T), \quad (9)$$

где α – коэффициент теплопередачи, Вт/(мм²·°C); A – площадь поверхности тела, через которую передается тепло, мм²; T – температура тела, °C; T_0 – температура окружающей среды, °C.

Поскольку $Q=CT$, где C – теплоемкость тела, то дифференциальное уравнение можно записать как:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\alpha A}{c}(T_0 - T), \quad (10)$$

Решение данного уравнения имеет вид:

$$T(\tau) = T_0 + (T_2 - T_0)e^{-\left(\frac{\alpha A}{c}\tau\right)}, \quad (11)$$

где T_2 – температура тела после подогрева, °C.

При расчете для условия квазиизотермической выдержки 3 импульсами длительностью каждого 0,5 секунд при $\alpha = 100$ Вт/(м²·°C); $c = 266,76$ Дж/°C; $A = 300$ мм²; $T_2 = 650$ °C; $T_0 = 20$ °C; $l = 200$ мм; $I = 11700$ А провели построение графиков выдержки (рисунок 3).

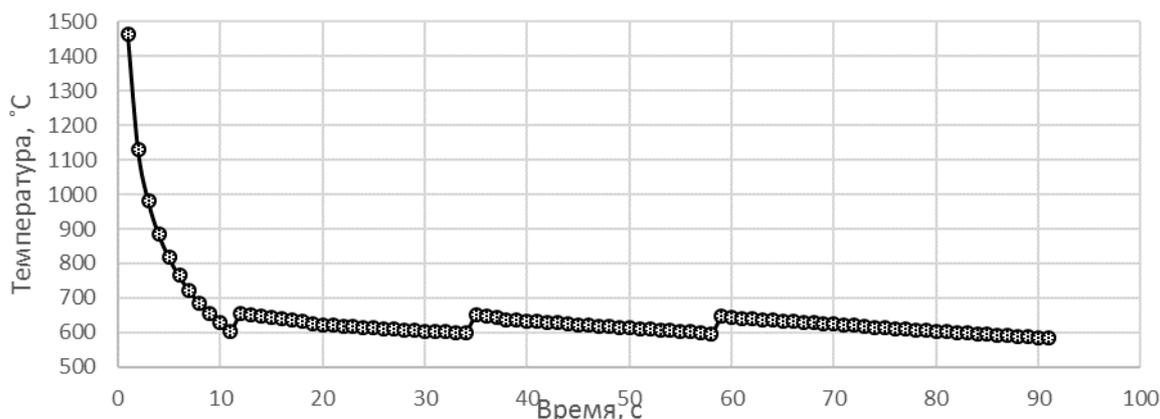


Рисунок 3 – Расчетный график квазиизотермической выдержки

Полученные результаты расчетов легли в основу разработки новой технологии сварки рельсов без использования послесварочной термообработки.

Выводы

1. Проведен расчет и построена номограмма для определения необходимого времени нагрева сварного стыка железнодорожных рельсов различного сечения в зависимости от силы сварочного тока.

2. Предложено после сварки рельсов во время охлаждения проводить квазиизотермическую выдержку в интервале температур образования мелкодисперсной структуры путем пропускания импульсов переменного электри-

ческого тока через сварной стык с поддержанием данной температуры до конца превращения.

3. Показано, что использование квазиизотермической выдержки при температуре 600 – 650 °С позволяет получить мелкодисперсную структуру сварного шва железнодорожных рельсов без дополнительной термообработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mitsuru F. Rail flash-butt welding technology / F. Mitsuru, N. Hiroaki, N. Kiyoshi // JFE Technical Report. – 2015. – № 20. – P. 159 – 163.

2. Saita K. Trends in rail welding technologies and our future approach / K. Saita, K. Karimine, M. Ueda, K. Iwano, T. Yamamoto, K. Hiroguchi // Nippon steel & sumitomo metal technical report. – 2013. – № 105. – P. 84 – 92.

3. Козырев Н.А. Железнодорожные рельсы из электростали [Текст] / Н.А. Козырев, В.В. Павлов, Л.А. Годик, В.П. Дементьев. – Новокузнецк: ЕвразХолдинг, Новокузнецкий металлургический комбинат, 2006. – 388 с.

4. Шур Е.А. Комплексный метод контактной сварки рельсов / Е.А. Шур, В.А. Резанов // Вестник ВНИИЖТ. – 2012. – № 3. – С. 20 – 22.

5. Гаврилов В.В. Пути решения вопроса повышения эксплуатационной надежности рельсов для метрополитенов производства ЕВРАЗ ЗСМК / В.В. Гаврилов // Метро и тоннели. – 2012. – № 1. – С. 42 – 43.

6. Гуляев А.П. Металловедение: учебник для вузов / А. П. Гуляев, А. А. Гуляев. – М.: ИД Альянс, 2012. – 644 с.

7. Шевченко Р.Е. Совершенствование технологии сварки рельсовой стали с повышенным содержанием хрома [текст] / Р.Е. Шевченко // Труды Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Вып. 20 – Ч III. Естественные и технические науки / Под общей редакцией М.В. Темлянцева; СибГИУ. – Новокузнецк, 2016. – С. 196-198.

8. Скугорова Л.П. Материалы для сооружения газонефтепроводов и хранилищ: уч. пособие / Л. П. Скугорова. – М.: Недра, 1989. – 344 с.

9. Кархин В.А. Анализ термических циклов при контактной стыковой сварке стали оплавлением / В. А. Кархин, П. Н. Хомич, Федотов Б.В., Раямяки П. // Сварочное производство. – 2008. – № 1. – С. 12 – 17.

10. Элементарный учебник физики. Том I: учебное пособие / под ред. Г. С. Лансберга. – М.: Наука, 1972. – 565 с.

11. Данилов И.А. Общая электротехника с основами электроники: уч. пособие/ И.А. Данилов, П.М. Иванов. – М.: Высшая школа, 1998. – 752 с.

УДК 519.237: 669.018.25

А.И. Гусев, Е.С. Корнев, А.В. Корнева, Н.А. Козырев, Р.Е. Крюков
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОФАКТОРНОГО АНАЛИЗА ПРИ ОЦЕНКЕ
СТЕПЕНИ ИЗНОСА МЕТАЛЛА, НАПЛАВЛЕННОГО
ПОРОШКОВЫМИ ПРОВОЛОКАМИ СИСТЕМЫ
C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co-B

В статье описывается применение многофакторного анализа при оценке влияния химического состава порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co-B на степень износа, твердость и содержание водорода в наплавленном металле.

The article describes how to use of multivariate analysis in assessing the effect of the chemical composition of the flux-cored wires of the system C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co-B on the degree of wear, hardness and hydrogen content in weld metal.

Механизмы машин горного оборудования, испытывающие абразивное и ударное изнашивание при эксплуатации, преждевременно выходят из строя. Износ их рабочих поверхностей вызывает необходимость в проведении восстановления. Поэтому разработка материалов значительно повышающих износостойкость таких деталей и использование технологии их восстановления, является важной задачей. Наиболее перспективным является использование наплавки порошковой проволокой на изнашивающиеся поверхности деталей. Для этих целей ведётся разработка, и изготовление специальных наплавочных порошковых проволок, представляющих собой легированный высокоуглеродистый сплав [1-3]. Благодаря оптимально подобранному легированию наплавленные покрытия обладают высокими значениями твёрдости, абразивной и ударно-абразивной износостойкости. Широкое распространение для наплавки абразивно изнашивающихся изделий получили наплавочные проволоки систем C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo типа А и В по классификации МИС [4]. В настоящее время такие порошковые проволоки фирмы DRATEC (Германия) марки DT-SG 600 F и порошковые проволоки фирмы ESAB ОК Tubrodur 15.52, ОК Tubrodur 58 O/G M системы C-Mn-Cr-Si-Mo широко используются в нашей стране. Это рутиловые порошковые проволоки, обеспечивающие в наплавленном слое легированную мартенситную сталь.

В настоящей работе изучается влияния введения в систему C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo ванадия, кобальта и бора при изготовлении опытных образцов проволоки на степень износа образцов и твердость наплавленного слоя [5].

Многофакторный корреляционный анализ позволяет изучить закономерности изменения результирующего показателя в зависимости от поведения различных факторов [6].

Для проведения анализа были определены факторы, которые оказывают воздействие на изучаемый показатель, и отобраны наиболее существенные из них (таблица). После этого выполнена проверка исходной информации на достоверность, однородность соответствие закону нормального распределения. Далее строилась модель факторной системы. Поскольку в приведенных системах имеют место независимые факторные признаки, используется детерминированный факторный анализ.

Для определения вида связи используются парные и частные коэффициенты корреляции. Выявлено, что связь имеет прямолинейный характер, что подтверждается так же коэффициентом детерминированности, который для моделей приведенных факторных систем равен 1.

Таблица – Матрица исходных данных для оценки влияния химического состава порошковых проволок на степень износа, твердость и содержание водорода в наплавленном металле

Номер образца	Массовая доля элементов %																Твердость образцов HRC	Износ образцов г/обр.
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	B	V	Co	W	Al	Cu	Ti	S	P	H		
1	0,22	0,35	0,65	2,78	0,09	0,25	0	0,02	0,04	0	0,01	0,06	0,01	0,36	0,2	2	36	0,00004
2	0,43	0,37	0,84	7,04	0,42	0,49	0,01	0,03	0,06	0	0,02	0,08	0,01	0,38	0,2	2	56	0,00002
3	0,5	0,68	0,75	5,57	0,44	0,55	0,01	0,04	0,1	0	0,03	0,07	0,003	0,037	0,025	2	50	0,000015
4	0,55	0,81	0,7	5,59	0,6	0,58	0,01	0,03	0,11	0	0,07	0,07	0,005	0,044	0,023	2,4	53	0,000005
5	0,46	0,68	0,75	5,04	0,72	0,5	0,01	0,03	0,08	0	0,05	0,1	0,001	0,042	0,019	2,1	51	0,000071
6	0,44	0,74	0,73	5,59	0,86	0,53	0,01	0,03	0,09	0	0,06	0,07	0,02	0,038	0,02	2,3	52	0,000017
7	0,19	0,77	0,61	4,17	0,34	0,38	0,01	0,02	0,05	0	0,01	0,07	0,02	0,054	0,024	4	44,5	0,000071
8	0,19	0,63	0,65	4,06	0,3	0,38	0,01	0,03	0,06	0	0,01	0,08	0,03	0,056	0,019	1,7	43	0,000039
9	0,2	0,59	0,61	4,12	0,3	0,38	0,01	0,02	0,12	0	0,02	0,06	0,04	0,049	0,019	1,9	46	0,000044
10	0,2	0,64	0,6	4,03	0,3	0,39	0,01	0,03	0,2	0	0,01	0,08	0,03	0,058	0,021	2	30	0,000073
11	0,2	0,59	0,56	0,01	0,3	0,33	0,01	0,02	0,05	7,74	0,02	0,1	0,005	0,007	0,002	1,8	16	0,000206
12	0,2	0,55	0,49	0,01	0,26	0,34	0,01	0,03	0,07	7,42	0,03	0,09	0,001	0,005	0,001	0,7	16	0,000048
13	0,2	0,58	0,52	0,01	0,28	0,34	0,01	0,06	0,07	7,55	0,06	0,09	0,003	0,004	0,001	3,8	21	0,000036
14	0,21	0,55	0,52	0,01	0,27	0,35	0,01	0,05	0,06	7,65	0,05	0,08	0,001	0,004	0,002	1,8	22	0,000039

Факторные показатели

Результирующие показатели

Расчет основных показателей связи корреляционного анализа производился поэтапно. Сначала в расчет принимался один фактор, который оказывает наиболее значимое влияние на результирующий показатель, потом второй, третий и т.д. На каждом этапе рассчитывалось уравнение связи и показатели, с помощью которых оценивается его надежность.

По результатам вычислений получены зависимости, адекватность которых фактическим значениям проверялась по показателю средней ошибки аппроксимации:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{Y_i - \tilde{Y}_i}{Y_i} \right| \cdot 100, \quad (1)$$

где m – количество наблюдений; \tilde{Y}_i – вычисленное значение результирующего показателя; Y_i – фактическое значение результирующего показателя.

Зависимости содержания водорода, твердости наплавленного слоя, его износостойкости от массовой доли элементов, входящих в состав порошковых проволок системы С-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co-W, полученные в результате проведенного анализа:

– содержание водорода: $y=8,95+46,86 \cdot C+10,69 \cdot Si-16,89 \cdot Mn+4,56 \cdot Cr+0,43 \cdot Ni-116,16 \cdot Mo+88,37 \cdot V-3,28 \cdot Co+2,48 \cdot W+4,16 \cdot Al+29,34 \cdot Cu+85,19 \cdot Ti+324,06 \cdot P$ (ошибка аппроксимации 0,77 %);

– твердость наплавленного слоя (без учета содержания водорода): $y=95,63+98,53 \cdot C-72,48 \cdot Si-76,54 \cdot Mn+16,05 \cdot Cr+1,31 \cdot Ni-235,03 \cdot Mo-65,32 \cdot V-125,55 \cdot Co+6 \cdot W+317,52 \cdot Al+144,49 \cdot Cu+231,32 \cdot Ti+1848,98 \cdot P$ (ошибка аппроксимации 0,06 %);

– твердость наплавленного слоя (с учетом содержания водорода): $y=44,56-168,82 \cdot C-133,49 \cdot Si+19,84 \cdot Mn-9,99 \cdot Cr-1,17 \cdot Ni+427,76 \cdot Mo-569,53 \cdot V-106,81 \cdot Co-8,15 \cdot W+293,76 \cdot Al-22,9 \cdot Cu-254,76 \cdot Ti+5,71 \cdot H$ (ошибка аппроксимации 0,07 %);

– износостойкость образцов (без учета содержания водорода): $y=-0,000778-0,000288 \cdot C+0,000346 \cdot Si+0,001546 \cdot Mn-0,000001 \cdot Cr-0,000107 \cdot Ni-0,000946 \cdot Mo-0,003742 \cdot V+0,000793 \cdot Co+0,000033 \cdot W+0,001329 \cdot Al+0,000638 \cdot Cu-0,000596 \cdot Ti+0,003351 \cdot P$ (ошибка аппроксимации 10,82 %);

– износостойкость образцов (с учетом содержания водорода): $y=-0,00087-0,000772 \cdot C+0,000235 \cdot Si+0,001721 \cdot Mn-0,000048 \cdot Cr-0,000112 \cdot Ni+0,000255 \cdot Mo-0,004656 \cdot V+0,000827 \cdot Co+0,000008 \cdot W+0,001286 \cdot Al+0,000334 \cdot Cu-0,001476 \cdot Ti+0,00001 \cdot H$ (ошибка аппроксимации 8,95 %).

Вычисленные значения средней ошибки аппроксимации свидетельствуют о том, что полученные зависимости являются адекватными и их можно использовать для определения результирующих показателей.

В результате проведенного многофакторного корреляционного анализа были определены зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от массовой доли элементов, входящих в состав порошковых про-

волок системы C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co-W. Полученные зависимости могут быть использованы, как для расчета влияния массовых долей элементов на твердость наплавленного слоя и его износостойкость, так и для планирования и прогнозирования их значений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козырев Н.А. Влияние введения в шихту для производства порошковой проволоки системы C-Si-Mn-Cr-V-Mo углеродфторсодержащей добавки и никеля / Н.А. Козырев, Д.А. Титов, С.Н. Старовацкая, О.Е. Козырева, В.М. Шурупов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – № 4. – С. 34-37.

2. Козырев Н.А. Влияние никеля и углеродфторсодержащей добавки на структуру и свойства наплаваемой стали 25Х5ФМС / Н.А. Козырев, Н.В. Кибко, А.А. Уманский, Д.А. Титов // Актуальные проблемы в машиностроении – 2016. – № 3. – С. 54-59.

3. Козырев Н.А. Изучение влияние состава порошковой проволоки ПП-Нп-35В9Х3СФ на свойства наплаваемого валика / Н.А. Козырев, Д.А. Титов, Н.В. Кибко // Актуальные проблемы в машиностроении – 2016. – № 3. – С. 60-64.

4. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. Б.Е. Патона. – М.: Металлургия, 1974 – 768 с.

5. Изучение свойств металла наплавленного порошковой проволокой системы C-Mn-Si-Cr-V-Mo-Co / Гусев А.И., Осетковский И.В. // Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении: Сборник трудов VII Всероссийской научно-практической конференции для студентов и учащейся молодежи. В 2-х томах. Том 1 // Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 91.

6. Титов Д.А. Применение многофакторного анализа при оценке степени износа наплавленного слоя прокатных валков с использованием порошковых проволок систем C-SI-MN-CR-W-V и C-SI-MN-CR-V-MO / Д.А. Титов, Е.С. Корнев, А.В. Корнева, Н.А. Козырев // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. – 2016. – № 36. – С. 189-193.

И.В. Осетковский, Е.С. Корнев, А.В. Корнева, Н.А. Козырев,
Р.Е. Крюков

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОФАКТОРНОГО АНАЛИЗА ПРИ ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ ИЗНОСА МЕТАЛЛА, НАПЛАВЛЕННОГО Порошковыми проволоками системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V с добавками кобальта и вольфрама

В результате проведенного многофакторного корреляционного анализа определены зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от массовой доли элементов, входящих в состав порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V с добавками кобальта и вольфрама. Полученные зависимости могут быть использованы для прогнозирования твердости наплавленного слоя и его износостойкости при изменении химического состава наплавленного металла.

As the result of conducted multivariate analysis determined relations between hardness and wear resistance of surfaced metal from mass fraction of elements, which contains flux-cored wire of C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V system with cobalt and tungsten additives. Obtained functions can be used for predicting influence of changing chemical elements composition in metal on hardness and wear resistance of surfaced coating.

Ремонт оборудования требует значительных затрат на его реновацию или восстановление.[1] Одной из наиболее эффективных технологий упрочнения и восстановления деталей является электродуговая наплавка порошковыми проволоками [2]. Поэтому разработка материалов и использование инновационных технологий восстановления значительно повышающих износостойкость изделий является актуальной задачей сегодняшнего дня. Для этих целей ведётся разработка и изготовление специальных наплавочных порошковых проволок, представляющих собой легированный высокоуглеродистый сплав [3-16]. Благодаря оптимально подобранному составу порошковых проволок, наплавленные покрытия обладают высокой твёрдостью, а также абразивной и ударно-абразивной износостойкостью. Широкое распространение для наплавки абразивно изнашивающихся изделий получили наплавочные проволоки систем C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo типа А и В по классификации МИС [17]. В настоящее время такие порошковые проволоки фирмы DRATEC (Германия) марки DT-SG 600 F и порошковые проволоки фирмы ESAB ОК Tubrodur 15.52, ОК Tubrodur 58 O/G M системы C-Mn-Cr-Si-Mo широко используются

в нашей стране. Это рутиловые порошковые проволоки, обеспечивающие в наплавленном слое легированную мартенситную структуру металла.

В настоящей работе изучается влияние введения в систему C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V кобальта и вольфрама при изготовлении опытных образцов проволоки на степень износа образцов и твердость наплавленного слоя. Изготовление порошковой проволоки и ее наплавка для получения образцов проводилась согласно технологии приведенной в работах [18,19].

Закономерности изменения результирующих показателей в зависимости от поведения различных факторов изучались средствами многофакторного корреляционного анализа [20- 22]. Для проведения анализа были определены факторы, которые оказывают воздействие на изучаемые показатели и отобраны наиболее существенные из них (таблица 1). После этого выполнена проверка исходной информации на достоверность, однородность соответствие закону нормального распределения. Далее строилась модель факторной системы. Поскольку в приведенных системах имеют место независимые факторные признаки, используется детерминированный факторный анализ. Для определения вида связи используются парные и частные коэффициенты корреляции. Выявлено, что связь имеет прямолинейный характер, что подтверждается так же коэффициентом детерминированности, который для моделей приведенных факторных систем равен 1.

Таблица 1 – Матрица исходных данных для оценки влияния химического состава порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V на степень износа и твердость наплавленного металла

Номер образца	Массовая доля элементов, %							Твердость образцов	Износостойкость образцов г/обр.
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V		
1	0,10	0,15	0,45	0,23	0,10	0,08	0,11	7	0,000304
2	0,28	0,17	1,12	2,00	0,70	0,60	0,82	44	0,000029
3	0,24	0,19	0,93	1,83	0,69	0,14	0,60	41	0,000037
4	0,25	0,27	0,96	1,65	0,68	0,33	0,60	40	0,000036
5	0,25	0,28	0,93	1,67	0,57	0,54	0,58	40	0,000036
6	0,29	0,15	0,92	1,65	0,60	0,65	0,59	41	0,000045
	Факторные показатели							Результирующие показатели	

Расчет основных показателей связи корреляционного анализа производился поэтапно. Сначала в расчет принимался один фактор, который оказывает наиболее значимое влияние на результирующий показатель, потом второй, третий и т.д. На каждом этапе рассчитывалось уравнение связи и показатели, с помощью которых оценивается его надежность.

По результатам вычислений получены зависимости, адекватность которых фактическим значениям проверялась по показателю средней ошибки аппроксимации:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{Y_i - \tilde{Y}_i}{Y_i} \right| \cdot 100, \quad (1)$$

где m – количество наблюдений; \tilde{Y}_i – вычисленное значение результирующего показателя; Y_i – фактическое значение результирующего показателя.

Зависимость твердости наплавленного слоя от химического состава порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V имеет вид:

$y = 1,27 + 3,87 \cdot \text{Si} + 17,36 \cdot \text{Cr} + 29,02 \cdot \text{Ni} + 11,08 \cdot \text{Mo} - 23,92 \cdot \text{V}$ (ошибка аппроксимации 0,01 %);

Зависимость степени износа наплавленного слоя от химического состава порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V имеет вид:

$y = 0,000366 - 0,000161 \cdot \text{Si} - 0,000143 \cdot \text{Cr} - 0,000256 \cdot \text{Ni} - 0,000088 \cdot \text{Mo} + 0,000255 \cdot \text{V}$ (ошибка аппроксимации 1,64 %).

Вычисленные значения средней ошибки аппроксимации свидетельствуют о том, что полученные зависимости являются адекватными и их можно использовать для определения результирующих показателей. Для оценки влияния добавок на характеристики порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V были проведены эксперименты по введению в состав Co и W.

Для проведения анализа выполнена проверка полученных данных, после чего была построена модель факторной системы по оценке влияния кобальта (таблица 2) и вольфрама (таблица 3).

Таблица 2 – Матрица исходных данных для оценки влияния химического состава порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V с добавкой Co на степень износа и твердость наплавленного металла

Номер образца	Массовая доля элементов, %								Твердость образцов	Износостойкость образцов г/обр.
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Co		
7	0,23	0,12	0,85	1,45	0,53	0,51	0,68	0,08	25	0,000165
8	0,21	0,23	0,89	1,45	0,54	0,55	0,54	0,03	21	0,000115
9	0,17	0,18	0,85	1,40	0,52	0,54	0,63	0,05	21	0,000111
10	0,17	0,28	0,91	1,32	0,45	0,46	0,59	0,06	21	0,000112
Факторные показатели									Результирующие показатели	

Таблица 3 – Матрица исходных данных для оценки влияния химического состава порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V с добавкой W на степень износа и твердость наплавленного металла

Номер образца	Массовая доля элементов, %								Твердость образцов	Износостойкость образцов г/обр.
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	W		
11	0,15	0,20	0,79	0,08	0,56	0,25	0,51	3,38	17	0,000115
12	0,14	0,17	0,75	0,07	0,50	0,13	0,47	2,57	16	0,000041
13	0,14	0,26	0,78	0,09	0,55	0,68	0,56	2,88	16	0,000170
14	0,12	0,21	0,71	0,07	0,52	0,50	0,44	2,43	15	0,000179
Факторные показатели									Результирующие показатели	

Для приведенных систем зависимость так же имеет прямолинейный характер, что подтверждается коэффициентом детерминированности, который равен 1.

В результате проведенного анализа были получены следующие зависимости:

– твердость наплавленного слоя при добавлении Co:
 $y=12,21-17,98 \cdot Si+28,09 \cdot Cr-50,56 \cdot Mo$ (ошибка аппроксимации 0,01 %);

– твердость наплавленного слоя при добавлении W:
 $y=10,15-1,73 \cdot Mo+6,55 \cdot V+1,17 \cdot W$ (ошибка аппроксимации 0,07 %);

– износостойкость наплавленного слоя при добавлении Co:
 $y=-0,000071-0,000204 \cdot Si+0,000422 \cdot Cr-0,000689 \cdot Mo$ (ошибка аппроксимации 0,02 %);

– износостойкость наплавленного слоя при добавлении W:
 $y=0,000198+0,000333 \cdot Mo-0,0009 \cdot V+0,000087 \cdot W$ (ошибка аппроксимации 1,22 %).

В результате проведенного многофакторного корреляционного анализа были определены зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от массовой доли элементов, входящих в состав порошковых проволок системы C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-V с добавками Co и W. Полученные зависимости могут быть использованы для прогнозирования твердости наплавленного слоя и его износостойкости при изменении химического состава наплавленного металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patricio F. Mendez, Nairn Barnes, Kurtis Bell, Steven D. Borle, Satya S. Gajapathi, Stuart D. Guest, Hossein Izadi, Ata Kamyabi Gol, Gentry Wood / welding processes for wear resistant overlays // Journal of Manufacturing Processes. – 2014. – Vol. 16. – P. 4-25.

2. Малинов В.Л. Исследование методом регрессионного анализа зависимостей износостойкости в условиях абразивного и ударно-абразивного изнашивания от химического состава наплавленного металла на Fe-Cr-Mn-V-C основе // Вестник приазовского державного технического университета. Серия: Технические науки. – 2011. – № 2. – С. 107-117.

3. Kirchgäßner M, Badisch E, Franek F. Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact / Wear Journal. – 2008. – Vol. 265. – P. 772–779.

4. Azzoni M. Directions and developments in the types of hard phases to be applied in abrase deposits against abrasion. / Weld International. – 2009. – Vol.23. – P. 706–716.

5. Klimpel A. Abrasion resistance of GMA metal cored wires surfaced deposits. / A. Klimpel, L.A. Dobrzanski, D. Janicki, A. Lisiecki // Materials Processing Technology. – 2005. – Vol.164 – 165. – P. 1056–1061.

6. Wang Q., Li X. Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe–Cr–C hardfacing alloys // *Welding*. – 2010. – Vol 89. – P. 133–139.
7. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron / *Welding International*. – 2008. – Vol 22. – P. 796-800.
8. R. Kejžar & J. Grum. Hardfacing of Wear-Resistant Deposits by MAG Welding with a Flux-Cored Wire Having Graphite in Its Filling // *Welding International*. – 2005. – Vol 20. – P. 961-976.
9. R. Li. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings / R. Li, D.Y. He, Z. Zhou, Z.J. Wang & X.Y. Song // *Surface Engineering*. – 2014. – Vol 30. – P. 784-790.
10. H. R. Ma. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance / H.R. Ma, X.Y. Chen, J.W. Li, C.T. Chang, G. Wang, H. Li, X.M. Wang & R.W. Li // *Surface Engineering*. – 2016. – Vol 46. – P. 1-7.
11. M.A. Filippov. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium–carbon austenite / M.A. Filippov, V.I. Shumyakov, S.A. Balin, A.S. Zhilin, V.V. Lehchilo & G.A. Rimer // *Welding International*. – 2015. – Vol 29. – P. 819-822.
12. D.S. Liu, R.P. Liu & Y.H. Wei. Influence of tungsten on microstructure and wear resistance of iron base hardfacing alloy // *Materials Science and Technology*. – 2013. – Vol 30. – P. 316-322.
13. S.C. Lim. Wear resistant WC–Co composite hard coatings / S.C. Lim, M. Gupta, Y.S. Goh & K.C. Seow // *Surface Engineering*. – 1997. – Vol 13. – P. 247-250.
14. Zhuk Yu. Super-Hard Wear-Resistant Coating Systems // *Materials Technology*. – 1999. – Vol 14. – P. 126-129.
15. J. Hardell. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel / J. Hardell, A. Yousfi, M. Lund, L. Pelcastre & B. Prakash // *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*. – 2014. – Vol 8. – P. 90-97.
16. X.T. Deng. Epsilon carbide precipitation and wear behaviour of low alloy wear resistant steels / X.T. Deng, T.L. Fu, Z.D. Wang, R.D.K. Misra & G.D. Wang // *Materials Science and Technology*. – 2016. – Vol 32. – P. 320-327.
17. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б.Е. Патона. – М.: Металлургия, 1974. – 768 с.
18. Гусев А.И. Изучение свойств металла наплавленного порошковой проволокой системы С-Mn-Si-Cr-V-Mo-Co / А.И. Гусев, И.В. Осетковский // *Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении: Сборник трудов VII Всероссийской научно-практической конференции для студентов и учащейся молодежи в 2-х томах. Том 1. Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 91-94.*
19. Осетковский И.В. Изучение свойств металла наплавленного порошковой проволокой системы С-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V / И.В. Осетковский, А.И. Гусев // *Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении: Сборник*

трудов VII Всероссийской научно-практической конференции для студентов и учащейся молодежи в 2-х томах. Том 1. Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 143-146.

20. Вентцель Е.С. Теория вероятностей / Е.С. Вентцель. – М.: Высшая школа, 1999. – 576 с.

21. Вентцель Е.С. Теория вероятностей и ее инженерные приложения / Е.С. Вентцель, Л.А. Овчаров. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 464 с.

22. Гмурман В.Е. Теория вероятности и математическая статистика / В.Е. Гмурман. – М.: Высшая школа, 2003. – 479 с.

**ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА
ПРЕДПРИЯТИЯХ**

Л.В. Думова¹, П.П. Баранов², А.А. Уманский¹

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

² ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный университет экономики и управления», г. Новосибирск

АНАЛИЗ СООТВЕТСТВИЯ НЕФИНАНСОВЫХ ОТЧЕТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КОМПАНИЙ РОССИИ ТРЕБОВАНИЯМ МЕЖДУНАРОДНЫХ СТАНДАРТОВ

Проведенным анализом установлено, что из крупных металлургических компаний России – производителей черных металлов – публичные нефинансовые отчеты регулярно выпускают только компании «Северсталь», «Магнитогорский металлургический комбинат» и «Новолипецкий металлургический комбинат». При этом наиболее высокий уровень раскрытия информации содержится в отчетах компании «Северсталь». Также следует отметить, что процедуру независимого внешнего заверения проходят только отчеты указанной компании.

The above analysis revealed that a major Russian metallurgical companies – producers of ferrous metals – public non-financial reports regularly release only of "Severstal", "MMK" and "Novolipetsk Steel". At the same time the highest level of disclosure contained in the "Severstal" the company reports. It should also be noted that the procedure for an independent external assurance are only reports of listed companies.

Публичное раскрытие информации о социально-экономических аспектах деятельности компании является одной из неотъемлемых составляющих системы корпоративной социальной ответственности является [1-4]. Наиболее эффективным способом раскрытия информации является публикация нефинансовых отчетов в открытом доступе. Существующая статистика [5] позволяет говорить о ярко выраженном тренде к увеличению количества российских компаний, выпускающих публичные нефинансовые отчеты (рисунок 1).

Такие отчеты, как правило, содержат сведения о реализуемых программах и показателях социальной работы с персоналом и внешними сообществами, мероприятиях по природоохранной деятельности [6-8].

Общие правила подготовки нефинансовой отчетности формируются созданной в 1997 г. международной организацией независимых стандартов – Глобальная инициатива по отчетности (Global reporting initiative – GRI). К текущему моменту указанной организацией выпущено четыре версии Руководства по отчетности в области устойчивого развития: первая версия (GRI v.1)

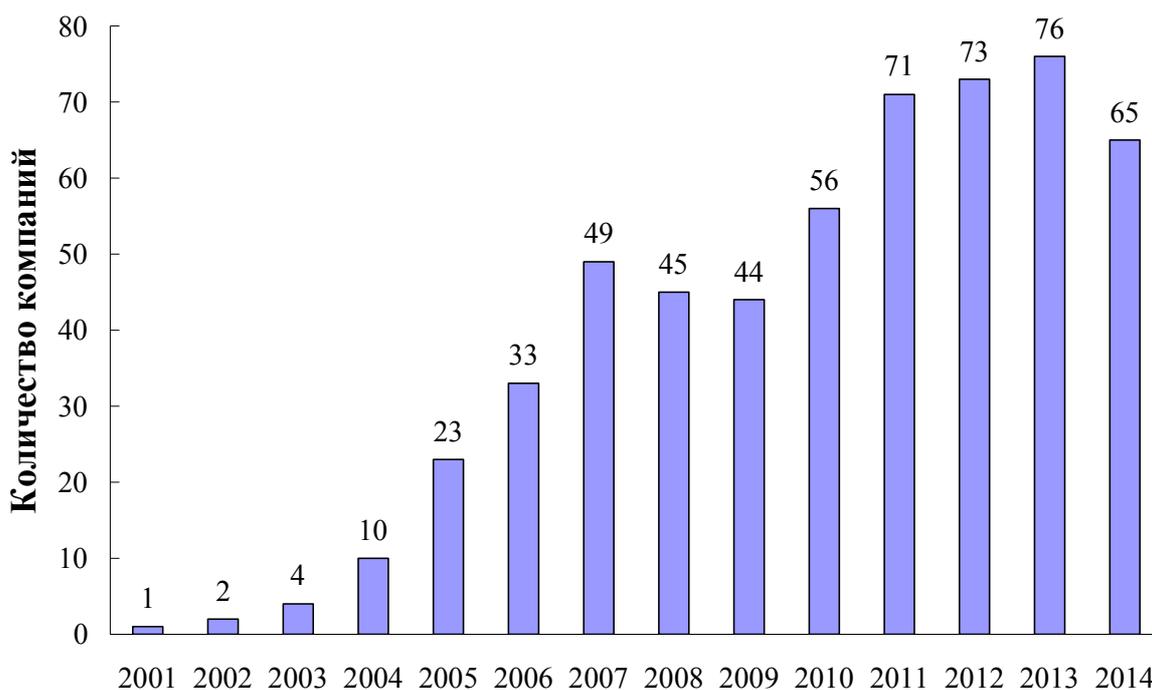


Рисунок 1 – Динамика количества российских компаний, публикующих нефинансовые отчеты [5]

вышла в 2000 году, вторая версия (GRI v.2) – в 2002 году, третья (GRI v.3) – в 2006 году, четвертая, действующая в настоящее время (GRI v.4) – в 2013 г. При этом GRI v.4 является обязательной для подготовки отчетов, начиная с 01.01.2015 г., то есть фактически вступила в силу для подготовки годовых нефинансовых отчетов за 2014-2015 гг.

В соответствии с третьей версией Руководства по отчетности в области устойчивого развития (GRI v.3) показатели разбиты на два основных элемента: «Общие сведения о компании» и «Показатели результативности». В свою очередь каждый из указанных элементов разбит на группы. Так элемент «Общие сведения о компании» включает в себя четыре группы: «Стратегия и анализ»; «Характеристика организации»; «Параметры Отчета»; «Управление, обязательства и взаимодействие с заинтересованными сторонами». Элемент «Показатели результативности» разбит на шесть групп: «Экономическая результативность», «Экологическая результативность», «Организация труда», «Права человека», «Ответственность за продукцию», «Взаимодействие с обществом». Также следует отметить, что все показатели элемента «Общие сведения о компании» являются основными, а в элементе «Показатели результативности» имеются, как основные, так и дополнительные (не обязательные для раскрытия) показатели.

В соответствии с GRI v.3 отчеты компаний в зависимости от перечня раскрываемых показателей и наличия сведений о подходах в области менеджмента подразделяются на три основных уровня применения: «А», «В», и «С». При этом уровень «А» является наивысшим. Для соответствия уровню «А» необходимо раскрытие всех обязательных показателей и наличие сведе-

ний о подходах в области менеджмента для каждой группы показателей. Отличительной особенностью отчетов уровня «В» является необходимость публикации информации только по, как минимум, 20 показателям результативности (при этом, однако должны быть раскрыты не менее, чем по одному показателю экономической, экологической результативности, организации труда, прав человека, ответственности за продукцию и взаимодействия с обществом). Для соответствия уровню «С» требуется раскрытие меньшего количества основных показателей элемента «Общие сведения о компании» и достаточным является публикации по, как минимум, 10 показателям результативности, включая хотя бы одному показателю экономической, экологической и социальной результативности. Также для отчетов группы «С» не требуется публикации сведений о подходах в области менеджмента.

Согласно последней версии Руководства по отчетности в области устойчивого развития (GRI v.4) возможны два варианта подготовки отчета: «Основной» и «Расширенный». Указанные варианты различаются перечнем показателей, содержащихся в отчетах. По аналогии с Руководством по отчетности GRI v.3 в соответствии с GRI v.4 показатели отчетности разбиты на два основных элемента: «Общие стандартные элементы отчетности» и «Специфические стандартные элементы отчетности». В свою очередь первый элемент разбит на семь групп, второй – на шесть групп. При этом относительно GRI v.3 количество групп в элементе «Общие стандартные элементы отчетности» увеличено на три, а количество показателей отчетности – на шестнадцать. Касательно элемента «Специфические стандартные элементы отчетности» можно отметить, что количество групп и их наименование осталось прежним, но при этом количество показателей увеличилось на двенадцать и, кроме того, в качестве отдельного введен показатель «Общие сведения о подходах в области менеджмента».

Следует отметить, что стандарт GRI рекомендует проводить независимое внешнее заверение отчетов (аудит) с целью подтверждения их соответствия требованиям стандартов, включая достоверность представленной в них информации. В настоящее время в мировом бизнес сообществе прослеживается явная тенденция к увеличению доли компаний, прошедших аудит нефинансовых отчетов. По состоянию на 2013 г. в 45 % компаний, зарегистрированных в базе данных GRI, прибегали к услугам внешнего заверения отчетов, что на 7 % выше показателя 2011 г. [5]. В России процедуру внешнего заверения в 2013 г. прошли около 30 % от общего числа опубликованных отчетов, что практически в 3 раза выше уровня 2011 г. [5].

Проведенным анализом установлено, что из крупных металлургических компаний России – производителей черных металлов – нефинансовые отчеты регулярно выпускают только компании «Северсталь», «Магнитогорский металлургический комбинат» («ММК») и «Новолипецкий металлургический комбинат» («НЛМК»). Следует отметить, что на долю указанных компаний приходится 50 % объема общероссийского производства проката черных металлов.

С целью детального анализа соответствия отчетов указанных металлургических компаний требованиям GRI проведена оценка раскрытия показателей отчетности по элементам и группам.

Объектом анализа для оценки показателей согласно GRI v.3 явились:

- Отчет о корпоративной социальной ответственности и устойчивости развития «Северсталь» за 2013 г.;
- Социальный отчет «ММК» за 2013 г.;
- Социальный отчет «НЛМК» за 2012 г.

Использование в анализе нефинансового отчета «НЛМК» за 2012 г. обусловлено отсутствием в аналогичном отчете 2013 года Указателя содержания GRI.

Анализ соответствия требованиям GRI v.4 проводили только для Отчета о корпоративной социальной ответственности и устойчивости развития «Северсталь» за 2014 г. Социальные отчеты «ММК» и «НЛМК» за 2014 г. не анализировали, так как в них отсутствует Указатель содержания GRI.

По полученным данным в Отчете «Северсталь» показатели элемента отчетности «Общие сведения о компании» по GRI v.3 раскрыты на 100 % по всем группам (таблица 1).

Таблица 1 – Анализ соответствия нефинансовых отчетов металлургических компаний за 2012-2013 гг. требованиям GRI v.3 по элементу «Общие сведения о компании»

Группа показателей	Общее кол-во показателей	Кол-во показателей, раскрытых в Отчете					
		Северсталь		ММК		НЛМК	
		шт.	%	шт.	%	шт.	%
1. Стратегия и анализ	2	2	100	2	100	2	100
2. Характеристика организации	10	10	100	10	100	10	100
3. Параметры Отчета	13	13	100	11	85	9	69
4. Управление, обязательства и взаимодействие с заинтересованными сторонами	17	17	100	10	59	13	76

В отчете «ММК» и «НЛМК» в меньшей степени раскрыты показатели групп «Параметры отчета» и «Управление, обязательства и взаимодействие с заинтересованными сторонами» (доля раскрытых показателей составляет 59-85 % от общего количества показателей в этих группах).

Анализ элемента «Показатели результативности» по GRI v.3 позволил выявить (рисунок 2), что в отчетах «Северсталь» и «НЛМК» в каждой из шести групп имеются раскрытые основные показатели. При этом для обоих пред-

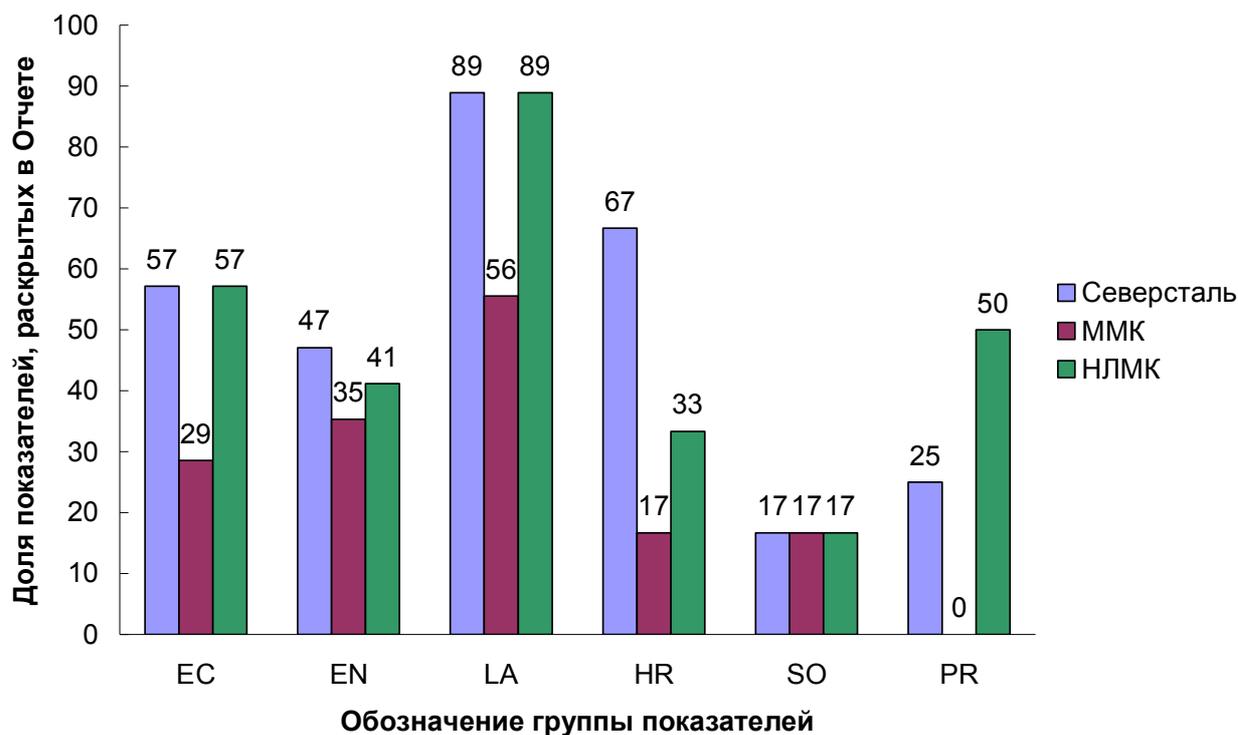


Рисунок 2 – Анализ раскрытия информации согласно требований GRI v.3 по элементу «Показатели результативности»

приятый наибольшая доля показателей раскрыта в группе «Организация труда и достойный труд» (89 %), а наименьшая доля – в группе «Взаимодействие с обществом» (17 %).

Касательно «ММК» можно констатировать меньшую степень раскрытия основных показателей результативности по GRI v.3 по сравнению с остальными анализируемыми компаниями для всех групп за исключением группы «Взаимодействие с обществом», где доли раскрытых показателей имеют одинаковые значения (таблица 2). При этом важно отметить, что в Отчете «ММК» в группе «Ответственность за продукцию» не раскрыт ни один обязательный показатель (рисунок 2).

Анализ Отчета о корпоративной социальной ответственности и устойчивости развития «Северсталь» за 2014 г. показал высокую степень раскрытия информации в соответствии с GRI v.4. Так в элементе «Общие стандартные элементы отчетности» из 58 показателей полностью раскрыты 55 показателей, частично раскрыт 1 показатель (таблица 2). Достаточно высокая степень раскрытия показателей характерна и для «Специфических стандартных элементов отчетности» (рисунок 3) – доля нераскрытых показателей составила 21 % в целом по элементу и не превысила 36 % по отдельным группам. При этом в категории «Экономическая» раскрыты 100 % показателей, а максимальная доля нераскрытых показателей зафиксирована в Категории «Социальная» подкатегории «Общество» (36 %).

Таблица 2 – Анализ соответствия нефинансового отчета компании «Северсталь» за 2014 г. требованиям GRI v.4 по элементу «Общие стандартные элементы отчетности»

Наименование группы показателей	Кол-во показателей отчетности						
	общее	раскрытых в Отчете		частично раскрытых в Отчете		нераскрытых в Отчете	
		шт.	%	шт.	%	шт.	%
1. Стратегия и анализ	2	2	100	0	0	0	0
2. Профиль Организации	14	13	93	1	7	0	0
3. Выявленные существенные аспекты и границы	7	7	100	0	0	0	0
4. Взаимодействие с заинтересованными сторонами	4	4	100	0	0	0	0
5. Общие сведения об отчете	6	6	100	0	0	0	0
6. Корпоративное управление	22	20	91	0	0	2	9
7. Этика и добросовестность	3	3	100	0	0	0	0
Итого по элементу	58	55	97	1	2	2	3

Касательно внешнего заверения нефинансовых отчетов можно отметить, что из рассматриваемых компаний процедуру верификации регулярно проходит только компания «Северсталь» – согласно данных РССП [5] Отчеты о корпоративной социальной ответственности и устойчивости развития указанной компании за 2011-2014 гг. прошли общественное заверение.

Таким образом, обобщая данные проведенного анализа нефинансовых отчетов металлургических компаний России за 2013-2014 гг., можно сделать вывод, что наиболее высокий уровень раскрытия информации содержится в Отчетах о корпоративной социальной ответственности и устойчивости развития «Северсталь». Отчет указанной компании за 2013 г. с учетом прохождения процедуры внешней верификации может быть отнесен к уровню применения «В+» в соответствии с Руководством по отчетности GRI v.3, а отчет за 2014 г. соответствует критериям «Основного» уровня отчетности в соответствии с GRI v.4.

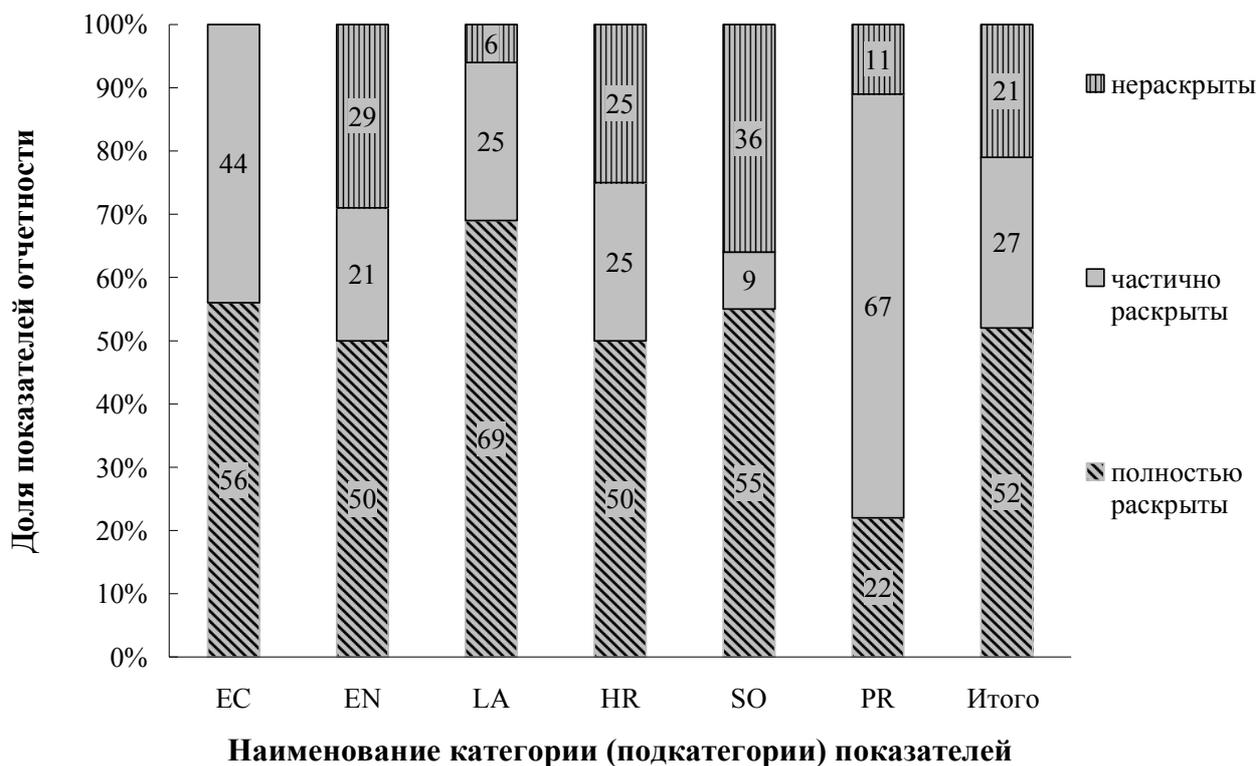


Рисунок 3 – Анализ раскрытия информации согласно GRI v.4 в нефинансовом отчете компании «Северсталь» по элементу «Специфические стандартные элементы отчетности»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акопян А.Р. Корпоративный социальный отчет: как правильно рассказать о вкладе Вашей компании в развитие общества / А.Р. Акопян, Е.А. Иванова, С.Е. Литовченко; Под ред. С.Е. Литовченко. – М.: Ассоциация Менеджеров, 2004.
2. Либоракина М.И. Новые тенденции в социальной отчетности. Современные модели социального аудита: доклад / М.И. Либоракина – М: Фонд «Института экономики города», 2004.
3. Корпоративный социальный отчет: дань моде или репутация компании: информационный бюллетень – М: Ассоциация менеджеров, 2003.
4. Башарина Е.Н. Социальная отчетность в системе управления компанией / Е.Н. Башарина // Материалы XIII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006». – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006.
5. Аленичева Л.В. Ответственная деловая практика в зеркале отчетности. Аналитический обзор корпоративных нефинансовых отчетов: 2012–2014 годы выпуска / Л.В. Аленичева и [др.] – М.: РСПП, 2015. – 136 с.
6. Думова Л.В. Анализ уровня развития системы корпоративной социальной ответственности металлургических предприятий с использованием методики интегральной оценки показателей (на примере ОАО «Магнитогор-

ский металлургический комбинат») / Л.В. Думова, А.А. Уманский // Вестник горно-металлургической секции российской академии естественных наук. Отделение металлургии: Сборник научных трудов. – Москва-Новокузнецк, 2015. – Вып. 35. – С. 175-182.

7. Думова Л.В. Анализ текущего состояния публичной нефинансовой отчетности в металлургической отрасли России / Л.В. Думова, П.П. Баранов, А.А. Уманский // Успехи современной науки и образования. – 2016. – № 10. – Т. 2. – С. 134-137.

8. Уманский А.А. Анализ тенденций и структуры социальных и экологических затрат компании ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» / А.А. Уманский, Л.В. Думова // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 8. – Ч. 2. – С. 414-418.

УДК 662.74:504.06

Н.С. Пономарев, Х.А. Коновалова, О.А. Полях

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ УТИЛИЗАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Приведена обзорная информация о некоторых видах отходов коксохимического производства. Рассмотрены экологические аспекты утилизации и возможные области применения. Проведен анализ использования жидких и твердых отходов в составе шихт для возврата в производство и электротермических процессов.

Provides an overview of some types of waste coke production. The ecological aspects of recycling and possible applications. Analyzed the use of liquid and solid waste in the composition of the charge to return to the production and electrothermal processes.

Введение

Ужесточение экологических требований к процессам производства коксохимических продуктов диктует необходимость поисков решений по утилизации и применению различного рода отходов. [1-10] Одной из насущных проблем коксохимической промышленности является проблема расширения

сырьевой базы коксования путем привлечения в шихту для коксования угля низкого качества взамен дефицитного.

Целью настоящей работы является анализ существующей практики утилизации и возможных областей применения отходов коксохимического производства (КХП).

1 Смолистые отходы

Фусы – тяжелые остатки каменноугольной смолы, содержащие 40–50 % угольной и коксовой пыли, выносимой газом из коксовых печей. Они оседают физическим свойствам представляют собой тяжелую вязкую массу.[1]

Фусы используют в качестве топлива или в составе шихты для коксования и газификации. Их смешивают и окомковывают с основными компонентами и другими видами горючих отходов. На многих заводах из-за отсутствия оборудования значительная масса фусов не используется и направляется в накопители.

Вторая область применения фусов – строительная индустрия. На основе фусов изготавливаются материалы для защитных покрытий бетонных, железобетонных и металлических изделий. Такие составы получают при растворении фусов в уайт–спирте и других растворителях с добавлением поливинилхлоридной смолы и последующим отстаиванием. Покрытия обладают устойчивой гидрофобностью, высокой прочностью и водостойкостью.

Кислая смолка – остатки конденсации легкой смолы из коксового газа и продукты полимеризации непредельных соединений, присутствующих в коксовом газе, под действием серной кислоты в процессе очистки газа от аммиака.

Кислую смолку добавляют к шихте при коксовании и используют при производстве битумов разных марок, для получения диоксида серы с последующей переработкой его в серную кислоту. [2]

Смолку также используют как добавки к цементному клинкеру для интенсификации помола и активизации твердения цемента, как вспучивающие добавки к шихте при производстве керамзита. После нейтрализации ее можно использовать для производства дорожных дегтей. Нейтрализацию осуществляют с помощью щелочных отходов и реагентов. Возможно использование кислой смолки вместо столярного клея.

Таким образом, смолистые отходы КХП находят применение в строительной индустрии и могут быть возвращены в основной цикл в составе шихт для коксования.

2 Коксовая пыль

Коксовая пыль улавливается с установок сухого тушения кокса, при продувке инертными газами разгруженного кокса, а так же с установок беспылевой выдачи кокса с коксовых батарей. Применения практически не находит из-за сложности разгрузки и транспортировки, поэтому обычно возвращается в шихту коксования в количестве 1 % к массе шихты или перерабатывается «на месте» с использованием разных методов уплотнения и фа-

совки, либо запаковывается в тару (мешки). В целом, из-за тонкодисперсного состояния и высокой зольности коксовая пыль мало пригодна к прямому использованию. [11, 12]

Объемы коксовой пыли весьма велики, в среднем на одном коксохимическом предприятии в год образуется около 18–20 тысяч тонн коксовой пыли. Традиционно пыль накапливалась в хранилищах (которые уже заполнены) или добавлялась в шихту без предварительной технологической подготовки. Другие способы уничтожения отходов (захоронение, сжигание, биоразложение) так же были неэффективны.

В настоящее время значительно изменилась сырьевая база коксования и замена коксующихся марок угля на слабоспекающие марки требует изменений в технологии подготовки шихты, в том числе с привлечением коксовой пыли.

Современная угольная сырьевая база очень непостоянная по марочному составу и технологическим свойствам, уголь неравномерно поставляется на заводы, а шихта для коксования является многокомпонентной. Колебания качественных показателей шихты не могут быть ликвидированы только путем организационных мероприятий в угольной промышленности. Представляется, что проблема получения доменного кокса из шихты современного марочного состава может быть решена путем внедрения новых эффективных технологических процессов подготовки этой шихты с повышением плотности загрузки. [11, 12]

Эффективность всех новых методов подготовки угольной шихты перед коксованием, в том числе и брикетирование, в значительной мере обусловлена повышением плотности угольной загрузки в печных камерах. При этом повышение плотности не только служит средством увеличения производительности печей, но и улучшает условия спекания продуктов деструкции угольных зерен разной крупности и степени метаморфизма, а, следовательно, механической прочности кокса.

Для расширения сырьевой базы коксования используют разные методы подготовки угольной шихты для коксования, в частности – уплотнение угольной загрузки с добавлением жидкотекучих отходов коксохимического производства. Рядом авторов предлагается использовать такие отходы в качестве связующего вещества при частичном брикетировании угольной шихты для коксования, что позволит не только увеличить количество слабоспекающихся марок угля при коксовании, но и утилизировать отходы производства. Увеличение плотности шихты при этом составляет $800\text{--}870\text{ кг/м}^3$, что приводит к повышению прочности кокса [13, 14].

Брикетирование коксовой пыли, включающее смешивание измельченного твердого топлива со связующим компонентом, рассмотрено в источниках [13, 14]. В качестве измельченного твердого топлива используют предварительно обогащенную методом масляной агломерации коксовую пыль, а в качестве связующего компонента используют предварительно разогретый карбамид. Так же возможно использование в качестве добавок (после нейтра-

лизации) к шихте для коксования (газификации) гудронов, образующихся в качестве отхода при взаимодействии смолистых продуктов коксового газа с серной кислотой в процессе получения сульфата аммония.

Таким образом, показана возможность использования коксовой пыли совместно с другими отходами производства в шихте для коксования угля (рисунок).

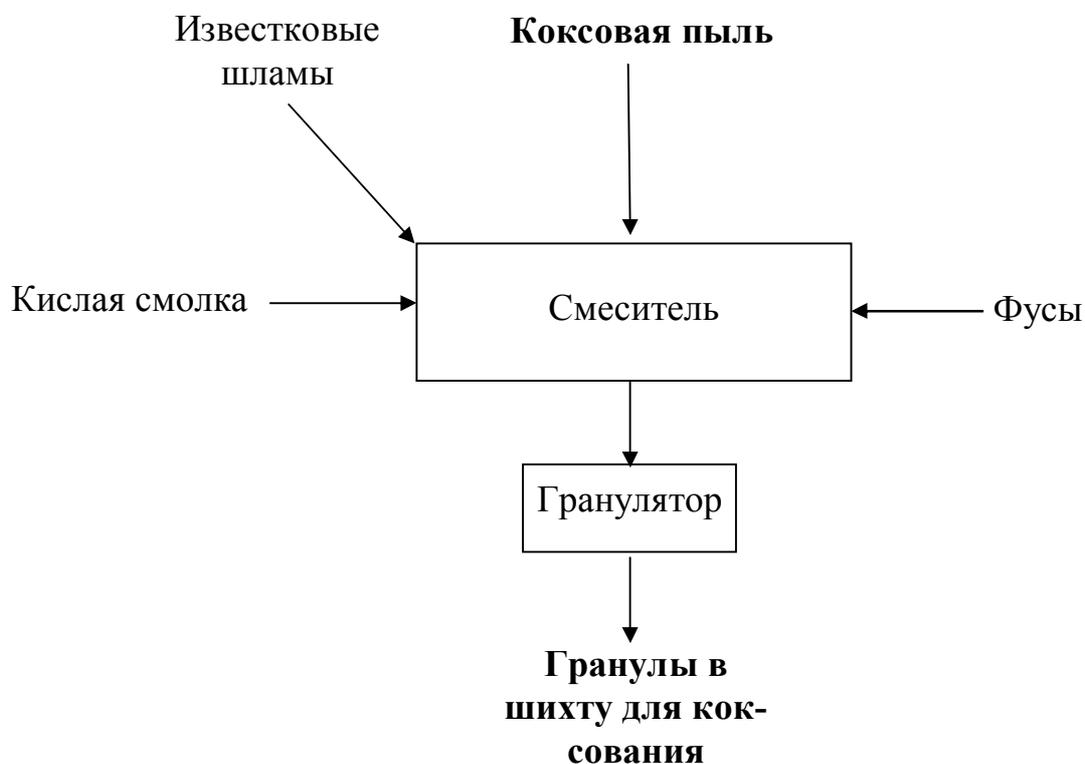


Рисунок – Принципиальная схема подготовки шихты из отходов коксохимического производства

Использование в качестве сырья высокодисперсных материалов техногенного происхождения, не представляющих ценности и имеющих большие объемы накоплений, является относительно новым, перспективным и отвечающим требованиям ресурсосбережения направлением в электротермических процессах, в частности, технологии карбида кремния. [15, 16]

Согласно существующим термодинамическим представлениям, процесс карботермического восстановления кремнезёма протекает с активным участием газообразных оксидов кремния. Размерный эффект, возникающий в однокомпонентной системе «газ - дисперсная кристаллическая фаза», заключается в изменении давления насыщенного пара над поверхностью кристаллических частиц в зависимости от степени дисперсности твердой фазы. Предполагается возможность повышения скорости взаимодействия за счет увеличения поверхности испарения SiO_2 и применения углеродистого восстановителя с высокой адсорбционной способностью и развитой поверхностью [17]. В качестве такого восстановителя и может быть предложена коксовая пыль.

Для реализации электротермического процесса на основе микрокремнезёма и коксовой пыли разработана технология печного синтеза высокодисперсного карбида кремния, позволяющая получать продукт с удельной поверхностью 3000–4000 м²/кг и содержанием карбида 90–92 % масс. [16].

Таким образом, коксовая пыль совместно с другими отходами КХП может достаточно успешно применяться в составе шихт для коксования и в некоторых электротермических процессах.

3 Сточные воды КХП

Коксохимическое производство (КХП) является источником значительного количества высокотоксичных вторичных продуктов (отходов). Наибольшая часть из них (около 99 %) приходится на фенольные сточные воды, образующиеся в процессе коксования каменноугольных шихт; доля других отходов (кислых смол, фусов, масел и т.п.), образующихся в цехах улавливания и переработки продуктов коксования, составляет около 1 %. Сточные воды содержат различные масла, взвешенные вещества и прочие примеси органического и неорганического происхождения, большинство из которых являются вредными, затрудняющими использование сточных вод в производстве.

Количество сточных вод и концентрация в них загрязнений зависят от качества коксуемых углей, условий эксплуатации и состояния химической аппаратуры и составляет обычно 0,25–0,3 м³/ч на 1 т коксуемой шихты, абсолютное количество – до 150–170 м³/ч. [18-21]

Фенольные воды нарушают естественные процессы самоочищения. Поверхностные водоемы, особенно небольшие, превращаются в сточные канавы без животного и растительного мира. Их невозможно использовать для культурно-оздоровительных и хозяйственно-бытовых нужд. Кроме того, поверхностные водоемы, загрязненные фенольными сточными водами, способствуют ухудшению качества воды подземных источников.

В настоящее время существует целый ряд экологически приемлемых технических решений, позволяющих существенно сократить вредное воздействие отходов КХП на окружающую среду, учитывающих специфику их физико-химических свойств. Обесфеноливание осуществляется с помощью механических, экстракционных и биохимических методов. [22]

Очищенные и обезвреженные сточные воды КХП используются в оборотных циклах данного и смежного производств. В литературных источниках [3] отмечена возможность применения надсмольной воды в качестве ингибитора отложения карбонатных солей при соблюдении оптимальных концентраций.

4 Коксовый газ

Коксовый газ образуется при коксовании угля в результате термического разложения и является побочным продуктом при производстве кокса. Примерный состав коксового газа, % об.: CO₂ 1,6 – 3 %, O₂ 0,4 – 0,8 %, N₂ 2 – 3,5 %, C_mH_n 2 – 2,5 %, CO 5 – 6,5 %, CH₄ 24,5 – 26,5 %, H₂ 58 – 62 % [3].

Прямой коксовый газ проходит обязательную обработку, в процессе которой конденсируются пары смол и воды, а также улавливаются аммиак и бензольные углеводороды. После такой обработки газ называется обратным и его используют, в основном, для сжигания в качестве топлива как самостоятельно, так и в смеси с доменным.

Выводы

Приведена обзорная информация по отходам коксохимического производства, представленная в современных литературных источниках. Установлено, что одной из актуальных экологических задач представляется необходимость решения комплекса задач по утилизации отходов. Выявлены возможные пути применения отходов КХП, в том числе в качестве шихтовых материалов электротермических процессов (производство карбида кремния).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фусы, переработка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru-ecology.info/term/43173>
2. Экология города. Отходы коксохимического производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://portaleco.ru/>
3. Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: Сб. докладов. Второй международной научно-практической конференции / Под ред. Е.П. Волынкиной: СибГИУ. – Новокузнецк, 2008. – 313 с., ил.
4. © FindPatent.ru - патентный поиск, 2012-2016 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/246/2468071/>
5. Фенолы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.eurolab.ua/encyclopedia/3863/34232/>
6. Полях О.А. Применение отходов коксохимического производства в электротермии карбида кремния / О.А. Полях, А.Е. Аникин, Н.Ф. Якушевич, Г.В. Галевский // В сб.: Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования. Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции / Отв. Редактор В.Ю. Блюменштейн. – Кемерово, 2014. – С. 10-15.
7. Пономарев Н.С. О возможности применения высокодисперсных техногенных отходов как сырья электротермических процессов / Н.С. Пономарев, О.А. Полях // в сб.: Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения. Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых / под общей ред. М.В. Темлянцева. – Новокузнецк, СибГИУ, 2015. – С. 246-248.
8. Терентьева И.М. Особенности процесса коксования угольных шихт с использованием отходов коксохимического производства / И.М. Терентьева, О.А. Полях // в сб.: Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения. Всерос-

сийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых / под общей ред. Л.П. Мышляева. – Новокузнецк, СибГИУ, 2012. – С. 26-29.

9. Коновалова Х.А. Экологические аспекты утилизации и применения промышленных отходов коксохимии / Х.А. Коновалова, О.А. Полях // в сб.: Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения. Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых / под общей ред. М.В. Темлянцева. – Новокузнецк, СибГИУ, 2016. – С. 330-334.

10. Пономарев Н.С. Особенности использования жидких отходов коксохимического производства в составе угольных шихт / Н.С. Пономарев, О.А. Полях // в сб.: Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения. Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых / под общей ред. М.В. Темлянцева. – Новокузнецк, СибГИУ, 2016. – С. 339-342.

11. Браун Н.В., Глущенко И.М. Перспективные направления развития коксохимического производства. – М.: Металлургия, 1989. – 271 с.

12. Ухмылов Г.С. Освоение прогрессивных процессов расширения сырьевой базы коксования за рубежом / Г.С. Ухмылов // Обзорная информация ин-т «Черметинформация». Серия коксохимическое производство. Вып. 1. – М., 1987. – 45 с.

13. Глущенко И.М. Исследование частичного брикетирования угольной шихты и связующих материалов для заводов Приднестровья / И.М. Глущенко // Кокс и химия. – 1988. – С. 27.

14. Дюканов А.Г. Брикетирование угольных шихт перед коксованием и перспективы его совершенствования. / А.Г. Дюканов [и др.] // Кокс и химия. – 1990. – С. 13.

15. Полях О.А. Производство микро- и нанопорошка карбида кремния на основе техногенного микрокремнезема / О.А. Полях, В.В. Руднева, Н.Ф. Якушевич, Г.В. Галевский. – Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов. – Вып. 32. – М.-Новокузнецк: СибГИУ, 2013. – С. 112-131.

16. Полях О.А., Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография: в 3 т. – т 1 : Микрокремнезем в производстве карбида кремния (монография) / научный редактор Г.В. Галевский. – М.: Флинта: Наука, 2007. – 248 с.

17. Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния, алюминия. – Новокузнецк: СибГИУ, 1999. – 250 с.

18. Жуков, А.И. Методы очистки производственных сточных вод [Текст] / А.И. Жуков // М.: Стройиздат, 2008. – 114 с.

19. Комарова Л.Ф. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности: учебн. пособие / Л. Ф. Комарова, М. А. Полетаева. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2010. – 174 с.

20. Родионов А.И. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов / А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, Г.С. Соловьев – М.: Химия, КолосС, 2005. – 392 с.

21. Сабирова Т. М. Проблемы и перспективы технологии очистки и утилизации сточных вод коксохимических предприятий / Т.М. Сабирова, М.А. Зайденберг // Кокс и химия. – 1999. – № 10. – С. 35-38.

22. Жищенко В.В. Экологические аспекты очистки сточных вод коксохимического производства / В.В. Жищенко, О.А. Полях // в сб.: Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения. Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых / под общей ред. М.В. Темлянцева. – Новокузнецк, СибГИУ, 2016. – С. 321-324.

УДК 621.791:624

Н.Е. Крюков¹, Р.Е. Крюков², О.Е. Козырева², Н.А. Козырев²,
У.И. Липатова²

АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций
им. Н.Е. Крюкова», г. Новокузнецк

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИЯХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВАРОЧНЫХ ФЛЮСОВ И ДОБАВОК НИМ

Приведены результаты использования отходов металлургического производства в качестве составляющих сварочных флюсов. На основе пыли газоочистки алюминиевого производства разработана углеродфторсодержащая добавка (ФД-УФС) для сварочных флюсов, позволяющая производить стальные металлоконструкции северного исполнения с повышенным уровнем механических свойств сварных соединений. Показано, что при введении ФД-УФС во флюсы АН-348, АН-60 и АН-67 увеличивается комплекс требуемых механических свойств

Разработан состав и технология изготовления нового сварочного флюса с применением шлака производства силикомарганца. Подбран фракционный состав флюса. Проведенная сравнительная оценка механических свойств разработанного флюса с широко применяемым флюсом АН-348 (ГОСТ-9087-81) показала, что прочностные свойства нового флюса значительно выше. Определено, что введение в опытный флюс добавки ФД-УФС в количестве 2-8 % значительно повышает значения ударной вязкости KCV при температуре минус 20 °С.

The results of the waste management of metallurgical production as component welding fluxes are given. On the basis of dust of the purification of aluminum production is developed the carbon fluorine containing additive (FD -UFs) for welding fluxes, which makes it possible to produce the steel metal structures of northern performance with the increased level of the mechanical properties of welded joints. It is shown that during the introduction FD -UFs into the fluxes An-348, An-60 and An-67 increases the combination of the required mechanical properties it is developed composition and the technology of the production of new welding flux with the application of slag of the production of silicomanganese. The fractional composition of flux is selected. The carried out comparative estimation of the mechanical properties of the developed flux with the widely used flux An-348 (GOST -9087-81) showed that the strength properties of new flux are considerably above. It is determined, that the introduction into the experimental flux of the additive FD -UFs in a quantity 2-8 % considerably increases values of impact toughness KCV at a temperature minus 20 °C.

Созданию и исследованию новых сварочных флюсов уделяется большое внимание, как в РФ, так и за рубежом [1-5]. В данной работе рассмотрены вопросы эффективного использования для производства сварочных флюсов и добавок к ним ряда техногенных отходов. Одним из таких техногенных отходов является пыль газоочистки алюминиевого производства. Данные отходы практически не перерабатываются и складываются в специально отведенных местах – шламохранилищах, при этом повышаются расходы, связанные со строительством, содержанием и эксплуатацией последних. Нами была исследована возможность применения мелкодисперсной пыли электрофильтров алюминиевого производства для изготовления добавки для сварочных флюсов ФД-УФС [6]. Технологии изготовления и применения добавки ФД-УФС для сварки металлоконструкций, эксплуатируемых при низких температурах, внедрены на АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций им. Н.Е. Крюкова». Химический состав добавки защищен патентами РФ [7,8].

Рассмотрена возможность применения шлака производства силикомарганца для изготовления флюса для сварки и наплавки низколегированных сталей. Для изготовления флюса использовали шлак производства силикомарганца, выплавленный в рудотермических печах углетермическим способом непрерывным процессом [9,10]. Шихта состояла из марганцевой руды, кварцита и коксика. Выпуск ферросплава (силикомарганца) осуществляли вместе со шлаком в ковш. После разливки силикомарганца шлак при сливе из ковша подвергался охлаждению. В лабораторных исследованиях использовали шлак с химическим составом, приведенным в таблице 1. Проведенные опыты по исследованию влияния фракционного состава на качество сварного шва выявили возможность использования для качественной сварки фракций

приведенных в таблице 2. Сварку под флюсами производили встык без скоса кромок с двух сторон на образцах размером 500×75 мм толщиной 16 мм из листовой стали марки 09Г2С. Процесс проводили проволокой Св-08ГА с использованием сварочного трактора АСАW-1250 на режимах: $I_{св}=700А$; $U_{д}=30В$; $V_{св}=35$ м/ч. Из сваренных пластин были вырезаны образцы и выполнены: рентгеноспектральный анализ состава металла швов, металлографические исследования металла сварных швов, определены механические свойства сварных соединений. Химический состав шлаковой корки приведен в таблице 3, химический состав металла сварных швов приведен в таблице 4.

Таблица 1 – Химический состав шлака производства силикомарганца

Марка флюса	Массовая доля, %										
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	MnO	F	Na ₂ O	K ₂ O	S	P
Шлак силикомарганца	9,62	22,85	46,46	0,38	6,48	8,01	0,76	0,36	0,62	0,17	0,01

Таблица 2 – Фракционный состав исследуемых флюсов

№ образца	Фракция, мм
1	0,45 – 2,5
2	90 % 0,45 – 2,5 + 10 % < 0,45
3	80 % 0,45 – 2,5 + 20 % < 0,45

Таблица 3 – Химический состав шлаковых корок

№ образца	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	F	S	P
1	7,90	46,04	23,38	6,77	10,08	2,07	0,37	0,65	0,73	0,13	0,01
2	7,83	44,54	23,84	6,43	9,64	3,59	0,37	0,65	0,69	0,12	0,008
3	7,93	45,67	23,84	6,54	9,87	2,86	0,37	0,65	0,72	0,12	0,008

Таблица 4 – Химический состав металла сварных швов

№ образца	Массовая доля элементов, %										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	Nb	Al	S	P
1	0,09	0,71	0,51	0,03	0,10	0,11	отс.	0,014	0,023	0,018	0,012
2	0,09	0,61	1,49	0,04	0,11	0,11	0,01	0,013	0,018	0,016	0,010
3	0,08	0,66	1,42	0,03	0,10	0,11	0,002	0,015	0,023	0,018	0,012

Металлографическое исследование проводилось на микрошлифах без травления с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 при увеличении $\times 100$. Результаты анализа на наличие неметаллических включений в зоне сварного шва, проведенного согласно ГОСТ 1778-70, приведены на рисунке 1 и в таблице 5. Результаты показали высокий уровень загрязненности неметаллическими включениями в металле сварного шва всех образцов. Металлографические исследования структуры металла в зоне сварных швов проводили с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле в диапазоне увеличений $\times 500$ после травления поверхности образцов в 4 %-ном растворе азотной кислоты. Величину зерна определяли по ГОСТ 5639-82. Микроструктуры металла сварных швов приведены на рисунке 2.



а)

б)

в)

Рисунок 1 – Неметаллические включения в зоне сварных швов образцов:

а) № 1; б) № 2; в) № 3

Таблица 5 – Неметаллические включения в зоне сварных швов

№ образца	Неметаллические включения, балл		
	силикаты недеформирующиеся	силикаты хрупкие	оксиды точечные
1	4б, 3б, 4а	3б	1а
2	4б, 2б	отс.	1а, 2а
3	4б, 5б, 3б	отс.	1а, 2а



а)

б)

в)

Рисунок 2 – Микроструктуры сварных швов образцов: а) образец № 1; б) образец № 2; в) образец № 3

В структуре металла сварного шва всех проб феррит присутствует в виде неравноосных зерен, вытянутых в направлении отвода тепла. Заметен переход от равномерной феррито-перлитной к видманштеттовой структуре. При этом в образцах наблюдаются незначительные изменения величины зерна по шкале зернистости, которые приведены в таблице № 6. Результаты механических испытаний образцов приведены в таблице 7. Уровень механических свойств сварных соединений в диапазоне исследуемых фракций незначительно изменяется и отвечает требуемому для изготовления ответственных металлоконструкций.

Таблица 6 – Величина зерна сварных швов по ГОСТ 5639-82

№ образца	Величина зерна по шкале зернистости
1	№ 4, № 5
2	№ 4, № 5, № 6
3	№ 5, № 4

Для снижения загрязнения металла шва и повышения механических свойств нами рассмотрена возможность введения ранее разработанной добавки марки ФД-УФС в новый флюс. В опытах использовали флюс-добавку к новому флюсу примешиваемую в соотношении 2, 4, 6, 8 %.

Таблица 7 – Механические свойства сварных швов

№ образца	Временное сопротивление разрыву, σ_B , Н/мм ²	Предел текучести, σ_T , Н/мм ²	Относительное удлинение, δ , %	Ударная вязкость KCV при T=+20°C, Дж/см ² *
1	617	513	40	$\frac{89}{85-91}$
2	629	492	34	$\frac{72}{56-81}$
3	609	470	33	$\frac{96}{78-105}$

* - числитель - средние значения, знаменатель - минимальные и максимальные значения

Таблица 8 – Химический состав исследуемых смесей флюсов, %

Содержание ФД-УФС во флюсе, %	FeO	MnO	Ca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	ZnO	F
2	0,40	8,01	15,80	50,08	11,55	7,39	0,77	0,63	0,22	0,008	0,002	1,30
4	0,91	7,90	17,72	46,63	10,32	6,63	1,10	0,68	0,24	0,01	отс.	1,95
6	0,81	7,68	16,79	43,64	11,27	5,71	2,25	0,65	0,34	0,01	0,003	4,04
8	0,46	7,46	16,00	43,64	11,86	5,56	2,30	0,60	0,33	0,01	0,002	3,96

Химический состав исследуемых смесей приведен в таблице 8, шлаковой корки приведен в таблице 9, химический состав металла сварных швов приведен в таблице 10.

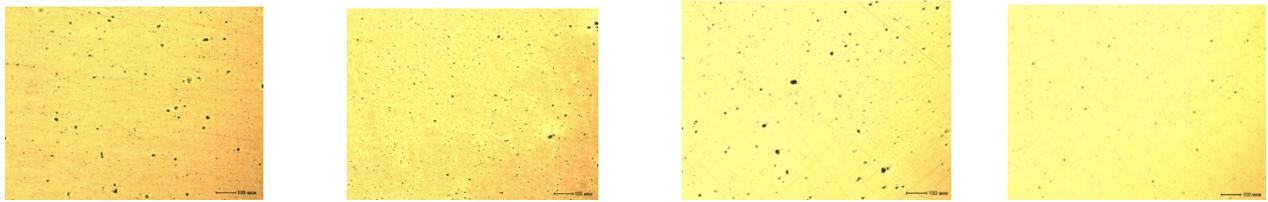
Таблица 9 – Химический состав шлаковых корок, %

Содержание ФД-УФС во флюсе, %	FeO	MnO	Ca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	ZnO	F
2	2,21	7,25	15,55	38,09	9,39	8,63	0,49	0,57	0,12	0,006	0,002	0,94
4	2,28	7,39	16,90	42,00	9,76	5,77	0,76	0,62	0,15	0,008	0,002	1,12
6	2,24	7,20	16,06	39,94	11,15	7,14	1,09	0,60	0,17	0,008	0,002	1,53
8	2,36	7,14	14,70	42,87	12,40	5,57	1,34	0,57	0,20	0,008	0,002	1,88

Результаты анализа на наличие неметаллических включений в зоне сварного шва, проведенного согласно ГОСТ 1778-70, приведены на рисунке 3 и в таблице 11.

Таблица 10 – Химический состав сварных швов

Содержание ФД-УФС во флюсе, %	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Nb	Al	S	P
2	0,09	0,62	1,40	0,02	0,06	0,09	0,014	0,023	0,020	0,008
4	0,10	0,60	1,34	0,02	0,07	0,08	0,010	0,013	0,023	0,009
6	0,12	0,66	1,43	0,02	0,06	0,10	0,011	0,012	0,027	0,008
8	0,13	0,65	1,36	0,03	0,06	0,09	0,013	0,013	0,024	0,008



а) б) в) г)

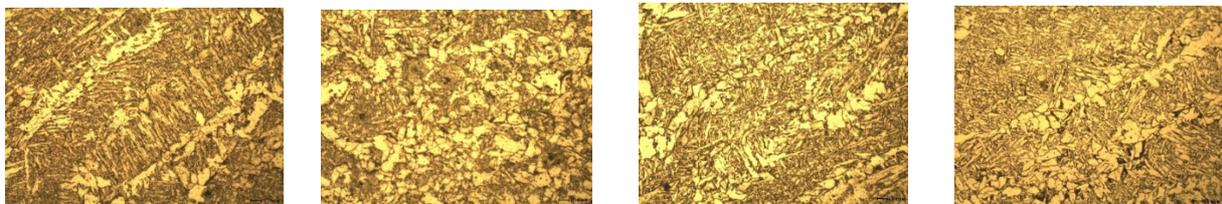
Рисунок 3 – Неметаллические включения в зоне сварного шва образцов с добавкой, % : а) 2; б) 4; в) 6; г) 8

Таблица 11 – Неметаллические включения в зоне сварных швов

Содержание ФД-УФС во флюсе, %	Неметаллические включения, балл		
	силикаты недеформирующиеся	силикаты хрупкие	оксиды точечные
2	2б, 4б, 5а	отс.	1а, 2а
4	2б, 4б	отс.	1а, 2а
6	2б, 4б, 1б	отс.	1а, 2а
8	2б	отс.	1а, 2а

Введение добавки ФД-УФС снижает уровень загрязненности неметаллическими включениями, уменьшая их размер и количество. В исследуемых интервалах на снижение уровня загрязненности неметаллическими включениями эффективнее влияет использование добавки в количестве 8 %.

Микроструктура сварного шва образцов приведена на рисунке 4. Установлено, что введение добавки в количестве до 8 % не оказывает влияние на размер и морфологию структурных составляющих.



а) б) в) г)

Рисунок 4 – Микроструктура сварных швов образцов с добавкой, %: а) 2; б) 4; в) 6; г) 8

Изучение значений механических свойств показало, что уровень свойств повышается с повышением количества добавки ФД-УФС (таблица 12). Проведенные исследования легли в основу патентов РФ [11,12].

Вывод

Разработаны технологии эффективного использования отходов металлургических производств при сварке стали.

Таблица 12 – Механические свойства сварных швов

Содержание ФД-УФС, %	Временное сопротивление разрыву, σ_B , Н/мм ²	Предел текучести, σ_T , Н/мм ²	Относительное удлинение, δ , %	Ударная вязкость KCV при T= -20°C, Дж/см ²
0	580	450	15	15* 15-17**
2	614	478	28	24 15-33
4	609	470	33	24 16-30
5	601	476	23,3	34 26-42
6	634	492	43	37 31-41
8	600	470	43	34 24-49

* - средние значения; ** - минимальные и максимальные значения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The influence of the air occluded in the deposition layer of flux during automatic welding: a technological aspect to consider in the quality of the bead / Rafael Quintana Puchola, Jeily Rodríguez Blancoa, Lorenzo Perdomo Gonzaleza, Gilma Castellanos Hernández & Carlos Rene Gómez Péreza // *Welding International*. – 2009. – Volume 23. – № 2. – p. 132-140.
2. Obtaining a submerged arc welding flux of the MnO–SiO₂–CaO–Al₂O₃ – CaF₂ system by fusion / A.C. Crespoa, R.Q. Puchola, L.P. Goncaleza, L.G. Sanchezb, C.R. Gomez Perez, E.D. Cedrea, T.O. Mendez & J.A. Pozola // *Welding International*. – 2007. – Volume 21. – № 7. – p. 502-511.
3. Study of the relationship between the composition of a fused flux and its structure and properties / Amado Cruz Crespoa, Rafael Quintana Puchola, Lorenzo Perdomo González, Carlos R. Gómez Péreza, Gilma Castellanos, Eduardo Díaz Cedrea & Tamara Ortiza // *Welding International*. – 2009. – Volume 23. – № 2. – p. 120-131.
4. Using a new general-purpose ceramic flux SFM-101 in welding of beams / Yu. S. Volobueva, O. S. Volobueva, A. G. Parkhomenkob, E. I. Dobrozhelac & O. S. Klimenchukd // *Welding International*. – 2012. – Volume 26. – № 8. – p. 649-653.
5. Special features of agglomerated (ceramic) fluxes in welding / V.V. Golovko & N.N. Potapov // *Welding International*. – 2011. – Volume 25. – № 11. – p. 889-893.
6. New carbon-fluorine containing additive for the welding fluxes / N.A. Kozyrev, R.E. Krukov, D.E. Kolmogorov // *Mechanics and materials* vol.682(2014). – P. 495-498.
7. Пат. 2484936 РФ, МПК 8 В23 К35/362 Керамический флюс-добавка / Н.А. Козырев, В.Ф. Игушев, Р.Е. Крюков, З.В. Голдун; ФГБОУ ВПО «Сибир-

ский государственный индустриальный университет». – № 2012104939/02 (007484); заявл. 13.02.2012; опубл. 20.06.2013.

8. Пат. 2564801 РФ, МПК 8 В23 К35/362 Флюс-добавка / Н.А. Козырев, Р.Е. Крюков; ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций им. Н.Е. Крюкова». – № 2013144914/02(069340); заявл. 07.10.2013; опубл. 10.10.2015.

9. Рысс М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс. – М.: Металлургия, 1985. – 344с.

10. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.

11. Пат. 2576717 РФ, МПК⁸ В23 К35/362 Флюс для сварки/ Крюков Н.Е., Крюков Е.Н., Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Козырева О.А.; АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н.Е. Крюкова.- № 2014122996/02(037469), Заявл. 05.06.2014, опубл. 10.03.2016. бюл. 7.

12. Пат. 2579412 РФ, МПК⁸ В23 К35/362 Флюс для сварки / Крюков Н.Е., Крюков Е.Н., Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Козырева О.А.; АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» им. Н.Е. Крюкова. – № 2014123002/02(037475), Заявл. 05.06.2014, опубл. 10.04.2016 Бюл. № 10.

УДК 628.075

Т.А. Михайличенко, М.В. Клишин

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ

В настоящей работе сделана попытка разработки технологии получения экологически чистого брикетированного топлива с высокими тепловыми и прочностными характеристиками и широкой областью применения.

In the present work an attempt is made to develop a technology for producing environmentally friendly briquetted fuel with high thermal and strength characteristics and wide applications.

В России ежегодно образуется около 3,6 млрд.т отходов добычи и обогащения в виде штыбов, шламов из отстойников после флотационного обогащения угля и др. По состоянию на 01.01.2016 г. в Кемеровской области

функционирует 95 угледобывающих предприятий (47 шахт и 48 разрезов) и около 50 углеобогачительных фабрик и установок. Отходы их деятельности практически не используются, занимая огромные территории, и вследствие ветровой эрозии загрязняют атмосферу и близлежащие покровы земли, а также водоемы, за что предприятия платят штрафы [1].

Все отрасли промышленности отрицательно влияют на состояние природной среды, однако угольная промышленность оказывает негативное влияние в особо крупных масштабах. На предприятия по добыче полезных ископаемых приходится наибольший объем образования отходов, который в 2014 г. составил 2622947,834 тыс. т (99,3 %) [2]. В настоящее время в Кузбассе накоплено значительное количество отходов обогащения угля. Это связано с несовершенством действующих на углеобогачительных фабриках технологий: в отходах углеобогащения содержание угля может составлять более 25 %, поэтому проблема переработки отходов горно-обогачительных предприятий в настоящее время стоит достаточно остро. При сжигании брикетов из угольных шламов одновременно решаются проблемы снижения выбросов в окружающую среду и утилизации отходов углеобогачительных фабрик.

Возрастание интереса к технологиям переработки угольных шламов обусловлено тем, что цены на энергоносители постоянно растут, и в недалеком будущем внутренние цены на энергетическое сырье достигнут мирового уровня. При этом вполне вероятно, что цена на топливо, полученное из отходов углеперерабатывающих предприятий, окажется значительно ниже цены на уголь, так как нет затрат на его добычу [3].

Принцип комплексности, являющийся важнейшим принципом создания малоотходных технологий, предусматривает использование всех компонентов сырья с максимально полным извлечением полезных продуктов и рациональное использование энергоресурсов. В случае комплексного использования сырья основным технологическим операциям сопутствуют: извлечение полезных, но не нужных основному производству веществ, переработка этих веществ в целевые продукты или полуфабрикаты, поставляемые собственному основному производству или другим предприятиям.

Комплексный подход, имеющий не только экологическое, но и экономическое значение, в настоящее время возведен в ранг государственной политики. Практически все сырьевые источники являются многокомпонентными, и в среднем более трети стоимости сырья приходится на сопутствующие элементы. Из одной горной породы при переработке можно получать различные металлы и неметаллы, кислоты, соли, строительные материалы. Тем самым достигается уменьшение отходов, повышение полноты извлечения ценных компонентов, и в результате экономится природное сырье и улучшается экологическая обстановка в регионе.

Поставленная задача решалась методом контрольных вопросов, суть которого сводится к тому, что задается серия ключевых вопросов, ответы на которые выявляют недостатки существующей технологии и могут подсказать пути создания новой малоотходной технологии [4].

Известен топливный брикет [Патент РФ 2091446, МКИ С 10 L 5/14, опубл. 1997 г.], который содержит торф, бурый или каменный уголь, нитрат целлюлозы. В качестве сырья используют отходы производства нитратов целлюлозы, торфяные и угольные отходы. Ввиду того, что при изготовлении брикетов в качестве растворителя используется ацетон, а в качестве горючего компонента используется торф, бурый или каменный уголь, такие топливные брикеты не приемлемы для приготовления пищи, а также для обогрева жилых помещений из-за неприятного запаха.

Другими недостатками указанного брикета являются:

– использование в качестве связующего нитрата целлюлозы, являющегося покупным, привозным компонентом, содержащим сернистые соединения, т.е. токсичные вещества;

– использование обогащенного товарного угля, который для приготовления композиционной смеси должен подвергаться измельчению;

– использование торфа, месторождения которого не всегда имеются вблизи мест накопления отходов угледобычи и др.

Известен также брикет [Патент РФ 2187542, МКИ С10L 5/12, опубл. 2002], включающий измельченный древесный уголь, связующее и воду, причем связующим является крахмал или декстрин. К основным недостаткам таких топливных брикетов следует отнести недостаточную механическую прочность и довольно высокую остаточную влажность.

На основании анализа представленных патентов, а также литературы по теме исследования [5,6] предлагается использовать в качестве исходного сырья для изготовления брикетов измельченный твердый углеродсодержащий материал (угольный шлам или угольный отсев), в качестве связующего могут быть использованы органические высыхающие связующие (декстрин, крахмал, меласса, мука пшеничная или их комбинации). Такие связующие растворимы в воде, хорошо смешиваются с глиной, которая придает смеси прочность до сушки, связующее – после нее. Глина, кроме того, обеспечивает влагостойкость изделия.

Высокие энергетические характеристики изделия могут быть достигнуты добавлением отходов деревообработки (древесные опилки). Добавление выгорающих добавок способствует образованию пористости в процессе горения изделия и улучшает газопроницаемость, кроме того, повышается возгораемость брикета. Улучшение показателя влагопоглощения достигается добавлением глины.

Исходные компоненты смешивают с водой, тщательно перемешивают в мешалке. Полученную однородную смесь выдерживают для набухания связующего, после чего производят брикетирование гидравлическим прессом и сушку брикетов до требуемого количества влаги.

Предлагаемое соотношение компонентов, масс. %: углесодержащий материал – 60-80; связующее (декстрин, крахмал, меласса, мука, лигнин) – 9-12; глина – 3-8; древесные опилки и/или обезвоженный активный ил после аэротенков 5-10; вода – менее 3.

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Показана возможность создания композиционных топлив на основе техногенных отходов углеобогащения (штыбов, отсева) с использованием связующих свойств природных минералов, входящих в состав штыбов.

2. Показана возможность развития производства экологически чистых топлив с требуемыми параметрами из различных видов техногенных отходов в промышленных масштабах как альтернативных видов топлива.

3. Показана возможность повышения рентабельности работы угледобывающих предприятий путем создания новых производств на основе наукоемких экологически чистых технологий для обеспечения занятости населения шахтерских городов в связи с закрытием ряда шахт.

4. Создание альтернативного брикетированного топлива позволит в какой-то степени сгладить остроту региональных проблем в топливно-энергетическом комплексе в контексте решения экономических, социальных проблем и обеспечения экологической безопасности. Предлагаемое топливо в виде брикетов (или гранул) можно использовать для бытовых топок, топок железнодорожных вагонов, котельных коммунально-бытового назначения др. объектов малой и средней теплоэнергетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основные показатели добычи угля в Российской Федерации по состоянию на 01.01.2016 // Министерство энергетики Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Москва, 2016. – Режим доступа: <http://minenergo.gov.ru/node/435> 14.04.16.

2. О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2014 г.: доклад Департамента природных ресурсов и экологии Кемеровской области. – Кемерово: Администрация Кемеровской области, 2015.

3. Качурин Н.М. Перспективы экологически безопасного использования отходов производства на территориях горнодобывающих регионов / Н.М. Качурин, В.И. Ефимов, Е.К. Мосина, В.В. Факторович // Безопасность труда в промышленности. – 2014. – № 9. – С. 81-84.

4. Харлампович Г.Д. Охрана и рациональное использование окружающей среды: учеб.пособие / Г.Д. Харлампович, В.Г. Березюк, И.Н. Липунов, О.В. Евтюхова, А.М. Черняев. – Екатеринбург: Изд-во Урал.ун-та, 1993. – 184 с.

5. Михайленко А.С. Брикетирование сырья и отходов производства как способ окомковывания некондиционных материалов: лаб. практикум / А.С. Михайленко, Е.П. Волынкина. – Новокузнецк, СибГИУ, 2012. – 25 с.

6. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования / Под ред. Щадова. В.М. – М.: НТК «Трек». – 2009. – 292 с.

С.Г. Коротков, Я.Е. Сазонова

ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА

В работе представлены результаты расчета экологического риска от источников промышленных выбросов, показана возможность его снижения с изменением температуры. Предложена процедура обобщения полученных результатов, в основу которой положено аффинное преобразование частных зависимостей. Приведен пример получения обобщенного выражения для расчета влияния температуры газовой смеси на уровень экологического риска.

In work results of calculation of environmental risk from sources of industrial emissions are provided, the possibility of its decrease with change of temperature is shown. The procedure of generalization of the received results which basis affine transformation of private dependences is offered. The example of receipt of the generalized expression for calculation of influence of temperature of air-gas mix on the level of environmental risk is given.

При производственной деятельности предприятий важным фактором является значение экологического риска, т.к. это напрямую связано с оценкой риска для здоровья человека. Расчет экологических рисков проводится в два этапа [1]. На первом выполняется расчет максимальных приземных концентраций C_{\max} вредных веществ, содержащихся в выбросах с использованием отчетной формы 2ТП-воздух [2]. На втором этапе проводится непосредственно расчет экологических рисков. Далее сравниваются полученные результаты с установленными приемлемыми значениями риска: для неканцерогенных веществ 0,02; для канцерогенных веществ $1 \cdot 10^{-3}$ [3].

В ряде мероприятий по снижению рисков, наиболее простым и доступным является увеличение температуры газовой смеси (гвс) по каждому из источников, где превышены допустимые значения.

В работах [4, 5] сделана оценка экологического риска от производственной деятельности цеха топливоподачи промплощадки Западно-Сибирской ТЭЦ АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Было установлено, что из 15 источников организованных выбросов по четырем (9Б, 10Б, 12Б, 17Б) идет превышение приемлемого риска. На рисунке 1 представлены результаты расчета.

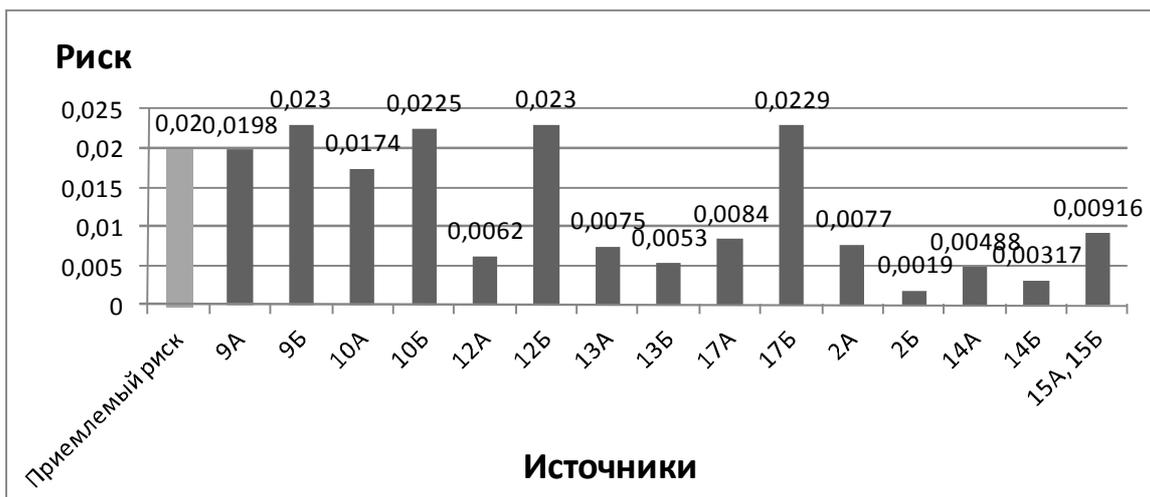


Рисунок 1 – Экологический риск по источникам организованных выбросов цеха топливоподачи

Перерасчет экологического риска после минимального увеличения температуры гвс (с 25°C до 35°C) показал отсутствие его превышений по всем проблемным источникам. Результаты представлены на рисунке 2.

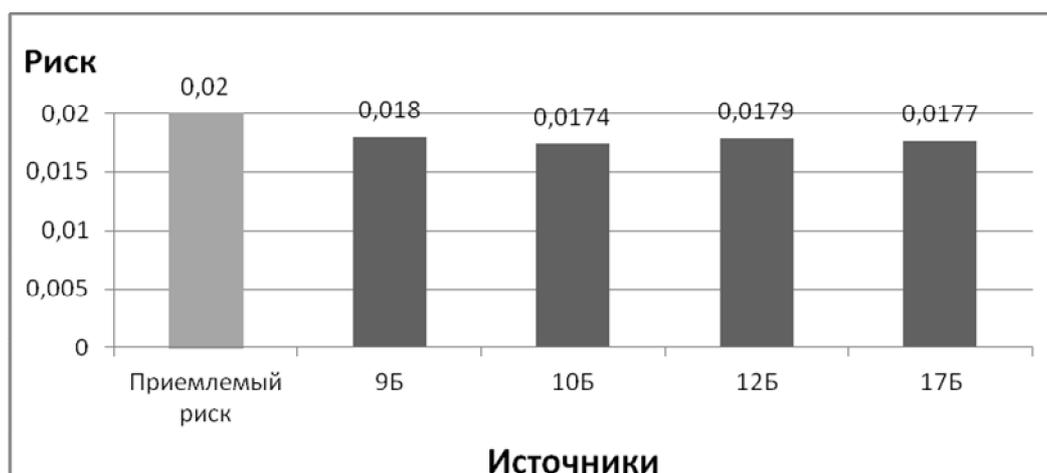


Рисунок 2 – Уровни экологического риска по источникам с превышением норм после повышения температуры

При изучении влияния геометрии конструктивных элементов источника выброса (высота дымовой трубы, диаметр устья) и параметров гвс (состав, температура, расход и др.) на уровень экологического риска обычно проводится методом последовательного перебора переменных, когда при изменении одного из параметров другие остаются стабилизированными. В результате набираются массивы данных, которые при графическом отображении представляют частные зависимости в виде семейства кривых (рисунок 3). Для их обобщения представляет интерес методика, в основу которой положено аффинное преобразование семейства кривых [6].

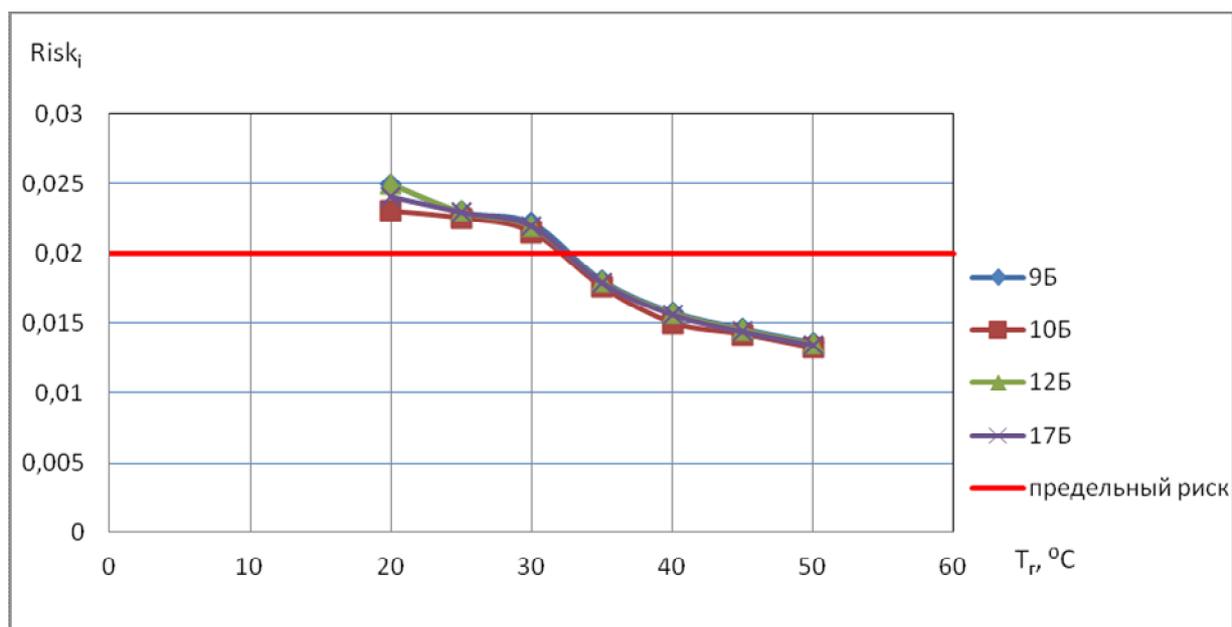


Рисунок 3 – Зависимость экологического риска от температуры

Рассчитанные значения рисков $Risk_i$ для каждого источника при различных значениях температуры T_i заносятся в таблицу 1. На следующем этапе производится нормирование рисков каждого источника $Risk_i$ по максимальному значению $Risk_{maxi}$ того же источника (таблица 2):

$$\widehat{Risk} = \frac{Risk_i}{Risk_{maxi}}$$

По значениям массива таблицы 2 строится зависимость $\widehat{Risk}=f(T_i)$ (рисунок 4), которая является обобщенной для всех источников и описывается выражением:

$$\widehat{Risk}=12,183 \cdot T^{0,774}$$

(1)

Полученная зависимость позволяет определять оптимальную температуру гвс, при которой, в каждом частном случае, достигается допустимый уровень экологического риска $Risk_i=0,02$. Для этого производится процедура обратного нормирования.

Таблица 1 – Первичные данные расчетных рисков $Risk_i$ по источникам выбросов

Температура $T_i, ^\circ\text{C}$	Риски $Risk_i$ по источникам			
	1	2	3	4
T_1	$Risk_{11}$ ($Risk_{max1}$)	$Risk_{12}$ ($Risk_{max2}$)	$Risk_{13}$ ($Risk_{max3}$)	$Risk_{14}$ ($Risk_{max4}$)
T_2	$Risk_{21}$	$Risk_{22}$	$Risk_{23}$	$Risk_{24}$
...
T_n	$Risk_{n1}$	$Risk_{n2}$	$Risk_{n3}$	$Risk_{n4}$

Таблица 2 – Расчетные значения рисков \overline{Risk}_i после процедуры нормирования

Температура $T_i, ^\circ\text{C}$	Нормированные риски \overline{Risk}_i по источникам			
	1	2	3	4
T_1	1	1	1	1
T_2	\overline{Risk}_{21}	\overline{Risk}_{22}	\overline{Risk}_{23}	\overline{Risk}_{24}
...
T_n	\overline{Risk}_{n1}	\overline{Risk}_{n2}	\overline{Risk}_{n3}	\overline{Risk}_{n4}

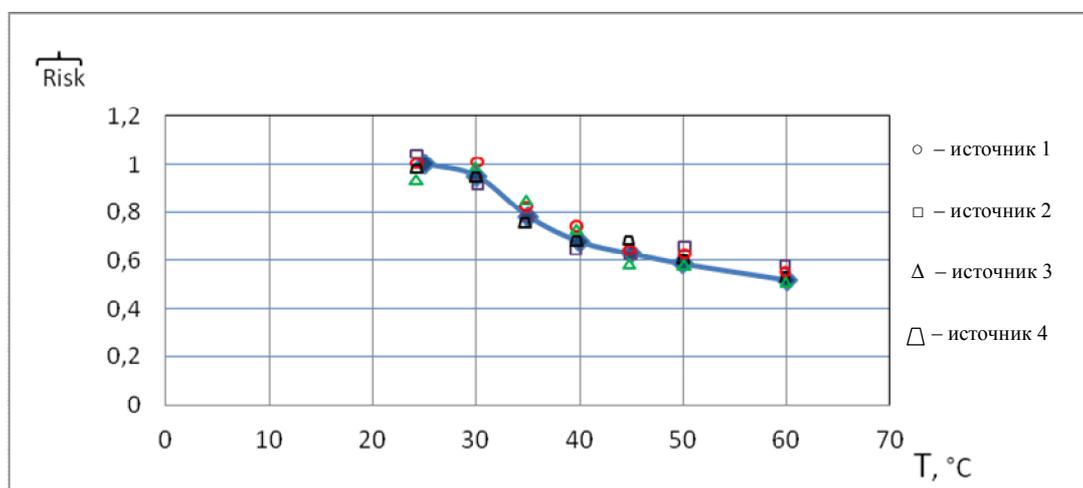


Рисунок 4 – Зависимость нормированного значения риска \overline{Risk} от температуры гвс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков С.М Риск воздействия химического загрязнения окружающей среды на здоровье населения: от оценки к практическим действиям / С.М. Новиков, Т.А. Шашина, И.Л. Абалкина, Н.С. Скворцова; под ред. Ю.А. Рахманина. – М.: Издательское товарищество «АдамантЪ», 2003. – 84 с.
2. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. ОНД-86. – М. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1987. – 97 с.
3. Щербо А.П. Окружающая среда и здоровье: подходы к оценке риска / А.П. Щербо, А.В. Киселев, К.В. Негриенко и др. – СПб: изд. СПб ун-та, 2002. – 376 с.
4. Коротков С.Г., Милевская Я.Е. Оценка экологического риска от источников выбросов цеха топливоподдачи Западно-Сибирской ТЭЦ // Эколого-

географические проблемы регионов России / отв. ред. И.В. Казанцев. – Самара: СГСПУ; Глагол, 2016. – С. 317-320.

5. Павлович Л.Б., Коротков С.Г., Осокина А.А. Оценка экологического риска от производственной деятельности металлургического комбината // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2015. – Том 58. – № 12. – С. 902-906.

6. Стерлигов В.В., Коротков С.Г. Методика обобщения результатов эксперимента, изучающего влияние частных факторов // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: Сб. научн. тр. – Вып. 21: СибГИУ. – Новокузнецк, 2008. – С. 119-125.

ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

М.Б. Тимошина, С.В. Масляницин, А.С. Масляницин, И.Н. Филинберг
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

ПУТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ УЧЕБНО-ТРЕНИРОВОЧНОГО ПРОЦЕССА В ВУЗЕ ПО ЭЛЕКТИВНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «БАСКЕТБОЛ»

В данной статье характеризуется разработанный в СибГИУ элективный курс по баскетболу для студентов-бакалавров и в рамках этого курса, рассматриваются некоторые пути усовершенствования учебно-тренировочного процесса в вузе. Делается упор на изучение основ техники и тактики игры.

This article is characterized by designed in SibGIU elective course in basketball for students, bachelors and this course discusses some ways to improve the training process at the University. The emphasis is on learning the basics of technique and tactics of the game.

В последнее время всё больше возросло количество студентов, не занимавшихся регулярно спортом до поступления в институт. Поэтому обучение студентов технических вузов, имеющих, обычно, слабую подготовку по видам спорта, в частности, в баскетболе, является достаточно актуальной проблемой современного вузовского образования. Изучение этой проблемы для нас, преподавателей технического вуза, принципиально важно, так как баскетбол один из наиболее популярных видов спортивных игр у студентов, а помимо этого он является одним из средств их физической подготовки.

На современном этапе развития образования, в частности вузовского, направленного на реализация принципа вариативности, становится очевидной необходимость внесения принципиальных изменений в процесс физического воспитания студентов для совершенствования учебно-тренировочного процесса посредством определенного (избранного) вида спорта.

Повышение качества обучения является приоритетной задачей модернизации вузовского образования. В связи с этим, необходима разработка новых педагогических технологий, новых методик обучения и тренировки, обеспечивающих индивидуализацию образования, личностно ориентированное обучение и воспитание.

Реализация принципа вариативности и многообразия форм физического воспитания требует отказа от излишней унификации и стандартизации содержания процесса воспитания, создания альтернативных программ, учитывающих национальные, культурно-исторические традиции, материально-техническую обеспеченность конкретных учебных заведений с учетом осо-

бенностей и интересов занимающихся и профессиональных возможностей педагогических коллективов (Н.Н. Ляликова, 2003) [1].

Несмотря на наличие научных исследований в области баскетбола, как средства физического воспитания в вузе, вопросы обучения студентов технического вуза, имеющих недостаточную подготовку в избранном виде спорта (в том числе в баскетболе), остаются недостаточно изученными.

Отечественные специалисты (А Я Гомельский, 2002, Г Я Шипулин, 2001) считают, что тактическая подготовка спортсменов на различных этапах тренировочного процесса влияет на спортивные результаты. Не существует единого мнения о построении тактической подготовки. Можно выделить два направления в построении тактической подготовки, первое связано с техническим освоением игровых комбинаций (С. А. Кераминас, 1961; С.Н Анискина, 1991), а второе с развитием тактического мышления (Ю. И. Портнов, 2004, Ю.Д. Железняк, 2004).

Цель исследования: пути повышения эффективности учебно-тренировочного процесса на занятиях элективной дисциплиной баскетбол.

Гипотеза исследования. Предполагается, что повысить эффективность учебно-тренировочного процесса на занятиях элективной дисциплиной баскетбол возможно при обучении студентов в период начальной подготовки, делая упор на оттачивание техники игры, разучивая тактическое взаимодействие.

Главной особенностью подготовки студентов, занимающихся элективной дисциплиной баскетбол, является неоднородность контингента занимающихся. Поэтому особый акцент на начальном этапе обучения делается на изучение и отработку основных элементов техники игры в баскетбол. Это можно существенно улучшить, за счет реализации в системе тренировки следующего методического подхода, такого как поэтапное формирование приемов техники игры.

Помимо этого, на начальном этапе обучения делается акцент и на изучение тактики игры. В изучении тактики применим такой методический подход как отбор содержания учебного материала и построения тренировочных занятий на основе динамических игровых ситуаций (модулей). Модульное обучение на начальном этапе учебно-тренировочного процесса предусматривает использование динамических игровых ситуаций как условия способа и средства интегральной подготовки баскетболистов.

Показано, что динамические игровые ситуации в учебно-тренировочном процессе рассматриваются как совокупность действий, объединенных общей целью в единую динамическую систему, необходимых и достаточных для моделирования игровой и соревновательной практики, формирования готовности игроков к активным соревновательным действиям на сокращенных, интенсифицированных игровых режимах. При этом построение режима тренировки обязательно сопровождается контролем ряда психологических и психофизиологических параметров игроков [2].

Во многих психологических исследованиях показано, что мышление игрока (оперативное) как специфический процесс построения новых схем (программ) действий в условиях дефицита времени, быстро и непрерывно меняющихся ситуаций и их неопределенности, наличия конфликтных факторов и сознания высокой ответственности за совершаемое действие, представляет собой важнейший компонент игровой деятельности, которому необходимо уделять большее внимание [3]. Тренировка тактического мышления может быть осуществлена, например, с помощью модулей, в каждом из которых специально создана база данных игровых ситуаций, выполненной на карточках. Спортсменам на тренировках предъявляются несколько вариантов игровых ситуаций, требующих нахождения продолжений. Поиск продолжений занимает немного времени и может проходить в виде игры и с помощью компьютера [4, 5].

Алгоритм обучения тактическим взаимодействиям может быть следующим:

1) Объяснение и графическое изображение тактического взаимодействия. В объяснении взаимодействия указывается в каких случаях применяется, сколько имеет стандартных вариантов расстановки и передвижение троков по площадке.

2) Объяснение исходной расстановки игроков на площадке (расстановка каждого игрока на конкретное место в тактической комбинации, графическое изображение движения каждого игрока на площадке и объяснение игрокам выполняемых функций на площадке) Условие данного этапа обучающиеся сами предлагают возможные варианты реализации комбинации

3) Пробное исполнение стандартных вариантов взаимодействия. Анализ ошибок проводится тренером-преподавателем совместно с занимающимися.

4) Выполнение 5-9 вариантов тактического взаимодействия.

5) Выполнение вариантов комбинации в ситуации численного превосходства атакующих

6) Выполнение вариантов комбинации в ситуации численного превосходства защитников. Условие этапа: Объяснение учащимся выбора данного варианта взаимодействия.

7) Выполнение взаимодействия в противоборстве двух сторон с ведением в поединок проблемной ситуации. Условие этапа проблемная ситуация не должна выполняться с помощью известных учащимся способов. Реализация решения

В ходе формирования тактического мышления осуществлять контроль, используя представленные в работе схемы анализа соревновательной деятельности.

Эффективность обучения расценивалось:

1) По скорости решения тактических задач

2) По изменениям показателей соревновательной деятельности

Таким образом, современная спортивная подготовка баскетболистов представляет собой многокомпонентную систему. По преимущественной на-

правленности выделяют две группы видов подготовки: аналитическую и интегральную. К аналитической подготовке относят физическую, техническую, тактическую, психологическую, теоретическую подготовку, а ко второй – игровую, проблемно-ситуационную и соревновательную. Выявлено, что игроки на этапе начальной подготовки должны обладать специфическим для баскетбола должным, а не абсолютным уровнем развития физических способностей. Студенты, поступившие в технический вуз, обладают разным общим двигательным потенциалом, по-разному осваивают элективную дисциплину баскетбол. Все это вызывает необходимость применять системный и дифференцированный подход при обучении элективной дисциплине баскетбол. Приоритетное значение, на этапе начальной специализации необходимо отводить развитию общей выносливости, скоростно-силовых способностей, координации и гибкости игроков, и параллельно с этим оттачивать технику и тактику игры.

Используя системный дифференцированный подход [6] при обучении студентов в период начальной подготовки, делая упор на оттачивание техники игры, разучивая тактическое взаимодействие можно добиться повышения эффективности обучения игре и усовершенствовать учебно-тренировочный процесс в рамках элективной дисциплины «Баскетбол».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ляликова Наталья Николаевна / Баскетбол как средство реализации вариативного компонента в физическом воспитании студентов технического вуза / Автореф. дисс. . канд. пед. наук. Омск., 2003. – 23 с.
2. Рыбаков Д.П. Способ определения режима тренировки, патент РФ № 2079320, опубл. 2007.
3. Филатова Н. П. Мышление в спортивных играх: монография / Н. П. Филатова, И. А. Арбузин. – Омск: Изд-во СибГУФК, 2011. – 152 с.
4. Филинберг И.Н., Васильев Н.Н., Васильева В.В. Способ тренировки игроков спортивных игр: Патент РФ № 2366480, опубл. 10.09.2009.
5. Филинберг И.Н., Дорофеева Н.В., Васильева В.В., Васильев Н.Н. Устройство для оценки и тренировки оперативного мышления спортсмена: патент на полезную модель № 135900 Российская Федерация. Заявка 2013135558/14, 29.07.2013, опубл. 27.12.2013 г.
6. Батгалов Ильдар Мансурович / Дифференцированный подход к тренировке баскетболистов-студентов / Автореф. дисс. . канд. пед. наук. М., 2006. – 19 с.

И.Н. Филинберг, Т.Н. Сорокина, В.В. Зайцев, В.В. Васильева
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

ЭЛЕКТИВНАЯ ДИСЦИПЛИНА «ШАХМАТЫ» В ТЕХНИЧЕСКОМ ВУЗЕ

В данной статье рассматривается вопрос разработки
элективного курса «Шахматы». Предложен авторский
курс преподавания шахмат.

This article discusses the development of the elective
course chess. The author's course of teaching chess.

В связи с тем, что у студентов вуза появилась возможность выбора спортивной специализации на занятиях физической культурой, перед преподавателями встал вопрос разработки программ элективных курсов. Элективные курсы связаны, прежде всего, с удовлетворением индивидуальных образовательных интересов, потребностей и склонностей каждого студента. На современном этапе развития вузовского образования элективные курсы по физической культуре, являются важной составляющей образовательных программ бакалавриата.

Основная образовательная программа подготовки бакалавров в СибГИУ предусматривает изучение элективной дисциплины «Шахматы», реализуемой в рамках элективных курсов по физической культуре. Разрабатывались программа, фонды оценочных средств, поурочные планы занятий. И вся концепция ведения этой дисциплины, как для групп начальной подготовки, так и для сборных команд. Программа элективного курса «Шахматы» предусматривает теоретические и практические занятия.

Объект исследования: процесс организации учебных занятий по элективному курсу «Шахматы» со студентами вуза.

Целью исследования является разработка и внедрение элективного курса «Шахматы» для студентов технического вуза.

Гипотеза – мы предполагаем, что структура учебного предмета «Элективный курс: шахматы» должна отвечать всем закономерностям вузовского учебного предмета и состоять из компонентов, наполненных собственным содержанием. Учебный предмет шахматы включает 5 разделов:

- история шахматной игры,
- теория шахматной игры,
- практика шахматной игры,
- культура шахматной игры,
- основы психологической подготовки

Установлено, что процессу обучения студентов в вузе по элективному курсу «Шахматы» наиболее подходят методики ориентированные на развитие внимания и памяти, а также тактического (оперативного) мышления шахматистов.

Выявлено, что для спортсменов, занимающихся шахматами, важны такие психофизиологические характеристики, как сила, подвижность и уравновешенность нервных процессов, память, внимание, способность концентрировать внимание, управлять своим вниманием [1,2]. На основе полученных данных авторами был разработан обучающий комплекс, включающий в себя изобретения и полезные модели [3-7], а также программы для ЭВМ.

На основе Федерального государственного образовательного стандарта и учебного плана вуза по направлению подготовки выделено на «Шахматы» (элективная дисциплина) 328 часов в обязательном курсе на весь период обучения с проведением промежуточной аттестации.

Программа элективного курса «Шахматы» предназначена для студентов освобожденной медицинской группы и лиц с ограниченными возможностями здоровья. Для групп начальной подготовки на занятиях используются задания на мат в 1, 2 хода, задачи на элементарные тактические приемы, игра с часами, работа с шахматной литературой (шахматными журналами) для разучивания дебютов.

Для студентов спортивного отделения, занимающихся в учебных группах по шахматам, предложены задания на разучивание тактических приемов, эндшпелей, типичных миттельшпильных позиций, анализ стратегии, также постановку дебютного репертуара, азы психологической подготовки к соревнованиям. На занятиях могут применяться компьютерно-тренажерные системы (компьютерные шахматные программы).

Наша задача состояла в том, чтобы выявить и осмыслить основные структурные компоненты новой учебной дисциплины.

Считаем, что процессу обучения студентов в вузе по элективному курсу «Шахматы» наиболее подходят методики, ориентированные на развитие внимания и памяти, а также тактического мышления шахматистов. В тоже время наглядность в обучении – имеет особое значение для начинающих шахматистов, поскольку они еще мало способны к длительной концентрации внимания. Подготовленный учебный материал должен быть в достаточной степени ярким, интересным, занимательным. Считается, что важнейшей функцией мышления является расширение границ познания путём выхода за пределы чувственного восприятия. С точки зрения адаптации, преимущества, которые даёт человеку мышление, заключается в том, что с его помощью он может «не сходя с места» и, таким образом, находясь в безопасном положении, «проиграть в уме» различные варианты возможных (и не возможных) событий [8].

Не вызывает сомнения, что квалифицированному шахматисту в процессе ведения шахматной партии необходимо использовать несколько типов мышления. Такая типология может выглядеть следующим образом:

- пространственный тип мышления, или просто – пространственное мышление;
- тактический тип мышления (тактическое мышление);
- стратегический тип мышления (стратегическое мышление);
- неординарный тип мышления (неординарное мышление) [1,2,9].

Пространственное мышление является специфическим типом мыслительной деятельности. Само пространственное мышление присутствует в решении задач, требующих ориентации в практическом и теоретическом пространстве (как в видимом, так и в воображаемом). В своих наиболее развитых формах это есть мышление образами, в которых фиксируются пространственные свойства и отношения. Оперировав исходными образами, созданными на различной наглядной основе, мышление обеспечивает их видоизменение, трансформацию и создание новых образов, отличных от исходных. Для развития пространственного мышления необходимо использовать методику решения пространственных задач, например с помощью карт и схем. Также развитию пространственного мышления способствуют задачи на расстановку фигур с определенными условиями.

Рассмотрение тактического типа мышления следует начать с определения понятия «тактика» и его использования в контексте шахматной партии. Обычно под тактикой понимают совокупность методов и приемов, применяемых для достижения намеченной цели, при этом сама тактика, как правило, является частью стратегического плана. В шахматах термин «тактика» используется в основном в связи с так называемыми тактическими приемами (связка, завлечение и др.), и комбинациями, при применении которых необходим точный и правильный расчет вариантов, поэтому основой тактического мышления является счетное, т.е. способность к расчету вариантов. Такое мышление необходимо шахматисту не только при применении комбинаций, но и при оценке позиций, не имеющих форсированного характера. Жертву материала в комбинациях можно отнести к неординарному мышлению.

Характеризуя тактическое мышление, следует указать, что оно определяет способность спортсмена кратчайшим путем находить среди нескольких возможных вариантов решений именно такое, которое с наибольшей вероятностью привело бы к успеху. Для развития тактического мышления следует изучать известные тактические приемы и решать задачи, основой которых являются форсированные варианты и комбинации.

Развитие стратегического мышления происходит при изучении в шахматах раздела «Стратегия», важнейшими частями которого являются учение об относительной силе фигур, оценка позиции и стратегический план, а также задачи, которые иллюстрируют и углубляют понимание этого раздела шахмат.

Практически в любой творческой деятельности человека важен элемент нестандартности, авторского подхода. Человеческая способность мыслить нешаблонно, ломать стереотипы, действовать вопреки традициям, правилам и накопленному прежде опыту зачастую является решающим условием для успешной реализации стратегического плана. Для развития нестандартного мышления

необходимо использовать специфические задачи, применительно к шахматам, к ним можно отнести, например, задачи, в которых присутствуют трудно находимые ходы, в том числе жертвы и промежуточные ходы, а также для решения которых требуется использовать нестандартный план игры в целом.

Обычно в шахматах все типы мышления используются совместно. Например, вначале рассматривают положение фигур на доске (пространственный тип мышления), их взаимодействие (тактический и стратегический типы) и конкретные угрозы в данной позиции (тактический тип), а затем делают ее предварительную оценку и составляют план дальнейшей игры (стратегический тип). Далее производится расчет возможных в партии вариантов (тактический тип); если он согласуется с ранее составленным планом игры, то делается намеченный ход или серия ходов. Неординарный тип мышления используют при анализе нестандартных позиций и при поиске необычных ходов, в том числе жертв и промежуточных ходов, а также при поиске нового плана игры в целом [9].

Разработанная программа с учетом индивидуальных особенностей и учетом и удовлетворением индивидуальных образовательных интересов, потребностей и склонностей каждого студента дает положительный результат, в том числе и в смысле воспитания личностных качеств студента. Занятия шахматами могут развивать следующие профессионально значимые для бакалавра качества: пространственное и логическое мышление, зрительную и оперативную память, объем внимания.

Программа обучения шахматной деятельности, построенная на использовании системы тематических заданий (задач, этюдов, упражнений), а также ориентированная на развитие различных типов мышления шахматиста, эффективно способствует целенаправленному формированию и развитию профессионально значимых качеств у студентов технических вузов.

Таким образом, мы пришли к выводу, что при разработке элективного курса «Шахматы» для подготовки шахматистов начального уровня обучения должно быть обращено особое внимание не просто на изучение теории игры, а на формирование соответствующих понятий по всем разделам программы, и в итоге при использовании разработанных нами методических материалов должно произойти формирование стратегического и комбинационного мышления шахматиста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филинберг И.Н. Инновационные технологии тренировки шахматистов (на примере студентов-шахматистов СибГИУ) / И.Н. Филинберг, Т.Н. Сорокина, В.В. Зайцев // Проблемы и перспективы развития физической культуры и спорта / Кемерово, 2015. – С. 213-215

2. Филинберг И.Н. Инновационные технологии обучения спортсмен-шахматистов СибГИУ / И.Н. Филинберг, Т.Н. Сорокина, В.В. Зайцев, Н.В.

Дорофеева // Современные вопросы теории и практики обучения в вузе: сборник научных трудов / Новокузнецк, 2015. – Выпуск 17. – С. 63-69

3. Патент РФ № 2366480 Способ тренировки игроков спортивных игр / Филинберг И.Н., Васильев Н.Н.

4. Филинберг И.Н., Васильева В.В., Васильев Н.Н., Дорофеева Н.В. Устройство оценки и тренировки оперативного мышления спортсмена патент РФ № 135900, опубл.27.12.2013.

5. Васильев Н.Н., Филинберг И.Н., Васильева В.В. Васильев С. Н. Тренажер ассоциативного мышления. Патент РФ на полезную модель № 102136.

6. Васильева В.В., Филинберг И.Н. Игра и способ проведения игры. Патент РФ № 94160, опубл. 20.05.2010.

7. Дорофеева Н.В., Филинберг И.Н. Способ подготовки шахматистов. Патент РФ №2366480, МПК G 09 В 19/00: Заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО Кемеровский государственный университет. – № 2013147090/12, заявл. 22.10.2013, опубл.10.01.2015 г.

8. Филатова Н. П. Мышление в спортивных играх: монография / Н.П. Филатова, И. А. Арбузин. – Омск: Изд-во СибГУФК, 2011. – 152 с.

9. Зайцев В.В, Корнеев В.А., Корнеев П.А. Методика обучения шахматам в соответствии с типологией мыслительной деятельности человека / Современные вопросы теории и практики обучения в вузе: сборник научных трудов. Вып. 11 . / Редкол. А.В. Феоктистов (главн. ред.) и др. / Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк, СибГИУ, 2010. – с. 212 – 218.

ОТКЛИКИ, РЕЦЕНЗИИ И БИОГРАФИИ

УДК 669.2(075.8)

Г.Г. Волокитин

ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», г. Томск

РЕЦЕНЗИЯ НА УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ «ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ» (Авторы: Галевский Г.В., Руднева В.В. – М.: Наука: Флинта, 2016. – 256 с.)

Производство цветных металлов – это важнейшая сфера металлургии, обеспечивающая современную цивилизацию легкими, благородными, тугоплавкими, рассеянными, редкоземельными и радиоактивными металлами и сплавами на их основе с разнообразными свойствами: малая или высокая плотность, термостойкость, жаропрочность, коррозионная стойкость и др. В экспорте металлопродукции цветные металлы всегда занимают устойчивые позиции. Несмотря на разнообразие промышленно производимых цветных металлов (более 75), каждый из них характеризуется сложившейся достаточно стабильной структурой потребления на отечественном и мировом рынках. В период 2000-2015 гг. отмечается значительный рост производства цветных металлов и их сплавов. Это обусловлено существенным приростом производства стали, превысившим в настоящее время 1,6 млрд. т. в год, расширением традиционных и освоением новых металлоемких направлений: для алюминия – авиационная и ракетокосмическая техника, наземный высокоскоростной транспорт; строительные конструкции, для меди – всё разнообразие электротехнической продукции; для цинка и никеля – массовые коррозионно-защитные и защитно-декоративные покрытия; для свинца – аккумуляторные батареи для автомобильного и других видов транспорта, защита химических реакторов. Среди цветных металлов лидирующие позиции по объемам производства и динамике их прироста занимают алюминий, цинк и свинец. Это обуславливает необходимость дальнейшего совершенствования их производства, используемого оборудования, а также подготовки высококвалифицированного персонала.

В системе отечественного высшего металлургического образования в течение последних 10 лет произошли существенные изменения, обусловленные в первую очередь переходом от реализации традиционной 5-летней программы подготовки инженеров в рамках конкретных специальностей – «Металлургия черных металлов», «Металлургия цветных металлов», «Обработка металлов давлением» и др. – к 4-х-летней программе так называемого прикладного бакалавриата ориентированной на направление «Металлургия», поглотившее в форме профилей весь спектр узнаваемых ранее металлургических специальностей. Наряду с этим во многих вузах произошло перераспределение объемов аудиторно-лабораторной работы и самостоятельной работы,

составивших в рамках рабочей недели 18 и 36 часов соответственно. Эти перемены поставили достаточно остро вопрос о разработке и издании новых учебно-информационных ресурсов, адекватно учитывающих реальное состояние учебного процесса.

Представляется, что рецензируемое учебное пособие «Производство цветных металлов» с полным основанием может быть отнесено к новому поколению востребованных временем учебных изданий. Его авторы Галевский Г.В. и Руднева В.В. – доктора технических наук, профессора кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии Сибирского государственного индустриального университета – имеют значительный опыт создания учебно-методических ресурсов, соответствующих времени. По своей структуре учебное пособие включает 5 разделов, каждый из которых содержит список рекомендуемой литературы, и изложено на 256 страницах: раздел 1 «Металлы: классификация, свойства, применение, сырье для получения, металлургическое топливо, огнеупоры и вспомогательные материалы»; раздел 2 «Металлургические процессы, их классификация и анализ»; раздел 3 «Производство алюминия»; Раздел 4 «Производство меди»; раздел 5 «Производство свинца». Несомненным достоинством учебного пособия является представленный в нем обширный материал для самостоятельной работы обучающихся, включающий 90 примеров выполнения востребованных в производстве алюминия, меди, свинца технологических расчетов, а также 210 задач для самостоятельного анализа и решения. Таким образом, учебное пособие знакомит обучающихся с основами производства важнейших цветных металлов, обеспечивает формирование у них устойчивых навыков и умений проведения анализа этих процессов и выполнения необходимых технологических расчетов.

Общее построение учебного пособия, его оформление соответствуют требованиям, предъявляемым к учебно-методической литературе для высших учебных заведений. Графический материал подобран методически правильно, отражает сущность текста и помогает освоению материала. Терминология и стиль изложения соответствуют общепринятым нормам и действующим стандартам.

Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов, преподавателей вузов, специализирующихся в области металлургии, а также может быть полезно широкому кругу инженерно-технических работников профильных металлургических предприятий.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии» подготавливается к печати Сибирским государственным индустриальным университетом совместно с отделением металлургии горно-металлургической секции РАЕН.

В сборник могут быть представлены работы по направлениям:

- металлургия черных и цветных металлов и сплавов;
- порошковая металлургия, композиционные материалы и покрытия;
- физика металлов и металловедение;
- экономика, управление и экология на предприятиях;
- проблемы высшего образования;
- отклики, рецензии и биографии.

Рукописи статей, оформленные в соответствии с нижеизложенными требованиями, направляются в Сибирский государственный индустриальный университет.

К рукописи прилагаются:

- разрешение ректора или проректора вуза на опубликование результатов работ;
- рекомендация соответствующей кафедры высшего учебного заведения или научного семинара академических институтов или отраслевых НИИ;
- рецензия, подготовленная специалистом, имеющим ученую степень, заверенная по месту работы рецензента,
- акт экспертизы, подтверждающей возможность опубликования работы в открытой печати;
- сведения об авторах (Ф.И.О. полностью, уч. степень, звание, вуз, служебный и домашний адрес, телефон).

Рукописи направляются в редакцию в одном экземпляре. Текст рукописи должен быть отпечатан на одной стороне стандартного листа белой бумаги формата А4 с полями 25 мм с каждой стороны. Объем статьи (включая аннотацию, иллюстрации, таблицы, библиографический список) не должен превышать 6-8 страниц машинописного текста, напечатанного через 1,5 интервала, размер шрифта 14 пт. Последнюю страницу рекомендуется занимать полностью.

Текст аннотации на русском и английском языке объемом порядка 1/4 страницы печатается через 1 интервал и помещается после заглавия статьи. Текст аннотации должен содержать только краткое описание публикуемого материала.

Иллюстрации представляются в одном экземпляре; они должны быть выполнены тушью на белой бумаге или кальке и скомпонованы на одном или двух стандартных листах формата А4 (с полным их заполнением). Размер иллюстрации (иллюстраций) вместе с наименованием, поясняющей надписью и номером не должен превышать 250×170 мм. Страницы, занятые иллюстрациями, включают в общую нумерацию страниц.

Цифровой материал оформляется в виде таблиц, имеющих заголовки и размещаемых в тексте по мере упоминания. Не рекомендуется делить головки таблиц по диагонали и включать графу «№ п/п».

Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1-84: а) для книг – фамилии и инициалы авторов, полное название книги, номер тома, место издания, издательство и год издания, общее количество страниц; б) для журнальных статей – фамилии и инициалы авторов, название статьи, полное название журнала, год издания, номер тома, номер выпуска, страницы, занятые статьей; в) для статей из сборника – фамилии и инициалы авторов, название статьи, название сборника, место издания, издательство, год издания, номер или выпуск, страницы, занятые статьей.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Иностранные фамилии и термины следует давать в тексте в русской транскрипция, библиографическом списке фамилии авторов, название книг и журналов приводят в оригинальной транскрипции.

В начале статьи указывается индекс УДК (ББК). Название организации приводится полностью и размещается после фамилии авторов. Первая страница рукописи подписывается внизу всеми авторами статьи. Число авторов не должно превышать пяти; количество публикаций одного автора – не более двух в одном выпуске.

Для создания современного облика настоящего сборника, улучшения качества печати предусмотрен компьютерный набор. Поэтому, наряду с вышеуказанными документами и отпечатанными на бумаге статьями, в адрес редколлегии необходимо выслать дискету с текстом статьи, включая таблицы и подрисуночные подписи. Набор текстового файла осуществляется в редакторе *Microsoft Word for Windows (ver. 6.0, 7.0, 97, 2000)*. Графические объекты представляются в файлах (любого графического формата). При отсутствии такой возможности высылаются рисунки, выполненные тушью на бумаге, фотографии – в оригинале.

Сборник научных трудов индексируется в РИНЦ, реферируется в РЖ «Металлургия», зарегистрирован в Международном центре «Международной стандартной нумерации сериальных изданий (International standard serial numbering – ISSN)», ему присвоен ISSN 2073–2848. Дополнительная информация о сборнике научных трудов представлена на сайте СибГИУ <http://www.sibsiu.ru> в разделе «Научные издания».

Срок представления материалов для следующего выпуска «Вестника горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии» – до 30 апреля 2017 г. Статьи направлять главному редактору по адресу: ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», 654007, г. Новокузнецк, Кемеровской обл., ул. Кирова, 42.

**Вестник горно-металлургической секции РАЕН.
Отделение металлургии**

Сборник научных трудов

Компьютерный набор Темлянцева Е.Н.

Подписано в печать 29.12.2016 г.

Формат бумаги 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 13,1 Уч.-изд.л. 14,0 Тираж 300 экз. Заказ № 744

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.
Издательский центр СибГИУ