Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального 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 31

Москва
Новокузнецк
2013

ISSN 2078–2241

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. 31 / Редкол.: Л.П. Мышляев (главн. ред.) [и др.]: Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк, 2013. – 196 с., ил.

Издание сборника статей, подготовленных авторскими коллективами, возглавляемыми действительными и почетными 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 реферируется в РЖ Металлургия.
Электронная версия сборника представлена на сайте *http://www.sibsiu.ru* в разделе «Издательская деятельность»

Ил. 64, табл. 28, библиогр. назв. 134.

Редакционная коллегия: д.т.н., проф., д.ч. РАЕН, вице-президент РАЕН *В.Ж. Аренс*; д.т.н., проф., д.ч. РАЕН *Л.П. Мышляев* (главн. редактор), СибГИУ; д.т.н., проф., д.ч. РАЕН *Г.В. Галевский* (зам. главн. редактора), СибГИУ; д.т.н., проф., чл.-корр. РАЕН *М.В. Темлянцев* (зам. главн. редактора), СибГИУ; д.т.н., проф. *И.В. Буторина*, СПбГПУ; д.т.н., проф., д.ч. РАЕН, академик РАН *А.В. Елютин*, МИСиС; к.х.н., проф., д.ч. МАНЭБ *Н.М. Кулагин*, СибГИУ; д.т.н., проф., д.ч. РАЕН *В.А. Роменец*, МИСиС; д.т.н., проф., советник РАЕН *В.В. Руднева* (отв. секретарь), СибГИУ; д.т.н., проф., д.ч. АИН *Н.А. Спирин*, УГТУ-УПИ; д.т.н., проф., д.ч. РАЕН *В.С. Стрижко*, МИСиС; д.т.н., проф., д.ч. РАЕН *Г.И. Эскин*, ВИЛС.

Рецензент: профессор, доктор технических наук, д.ч. МАН ВШ *С.М. Кулаков*

УДК 669.1(06)+669.2/.8.(06)+621.762(06)+669.017(06)
ББК 34.3я4

© Сибирский государственный индустриальный университет, 2013

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ И РУКОВОДИТЕЛЯХ АВТОРСКИХ КОЛЛЕКТИВОВ

Быстров В.А.	д-р техн. наук, проф., чл.-корр. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Галевский Г.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, СибГИУ, г. Новокузнецк
Козырев Н.А.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Никитин А.Г.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Руднева В.В.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Селянин И.Ф.	д-р техн. наук, проф., СибГИУ, г. Новокузнецк
Темлянцев М.В.	д-р техн. наук, проф., д.ч. РАЕН, 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

А.А. Проводова, Н.Ф. Якушевич, Н.А. Козырев

Расчет активностей компонентов жидкой фазы системы $CaO \cdot SiO_2$ – $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ – SiO_2 в состоянии инвариантного равновесия.....8

В.М. Павловец

Принципы организации технологической схемы принудительного зародышеобразования в процессе получения железорудных окатышей.....13

В.М. Павловец

Исследование термостойкости железорудных окатышей, полученных по технологии принудительного зародышеобразования.....24

М.В. Матвеев, М.В. Темлянцев, Е.М. Запольская, К.Е. Костюченко

Разработка математической модели тепловой работы стендов разогрева футеровок сталеразливочных ковшей.....31

В.Б. Деев, К.В. Пономарева, А.В. Прохоренко, В.Н. Алхимов, О.В. Махина

Эффективные способы модифицирования структуры литейных сплавов 44

И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко, О.Г. Приходько, О.В. Махина 49

Особенности модифицирующей обработки металлических расплавов вибрацией и ультразвуком 49

Н.А. Козырев, В.Ф. Игушев, Р.Е. Крюков, И.Н. Ковальский, А.В. Роор

Разработка углеродфторсодержащих добавок к сварочным флюсам с низкой основностью для сварки низколегированных сталей.....53

Н.А. Козырев, В.Ф. Игушев, Р.Е. Крюков

Исследование влияния углеродфторсодержащей добавки во флюсы АН-348А и АН-60 на свойства сварных швов.....58

В.А. Быстров

Эффективность инноваций обеспечивающих повышение качества агломерата.....63

А.Г. Никитин, К.В. Тагильцев-Галета

Математическая модель идентификации наличия недробимого материала в камере дробления дробилки с простым движением щеки.....72

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....76

И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

Исследование процессов образования бор–углеродсодержащих соединений хрома при синтезе в плазменном потоке 77

И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

Исследование плазменного синтеза и физико-химических характеристик наноразмерного борида хрома CrB_2.....84

И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

Исследование сырья и продуктов плазменного синтеза бор-углеродсодержащих соединений хрома с использованием электронной микроскопии.....95

И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский
Изменение характеристик нанопорошка карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах.....108
И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский
Изменение химического состава диборида хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе.....120
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ..... 133
И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко, С.А. Цецорина, О.В. Махина
Электронный механизм модифицирующего влияния ультрадисперсных включений и порошков на металлические расплавы при кристаллизации.....134
ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ 141
С.Г. Галевский
Инвестиционно-ориентированная модель оценки несостоятельности 142
С.Г. Галевский
Критерии оценки целесообразности введения процедуры финансового оздоровления 147
С.Г. Галевский
Прогнозирование банкротства предприятий минерально-сырьевого комплекса.....155
В.А. Быстров, Г.А. Уманец, П.К. Дьяков
Система управления затратами на угольной шахте 160
ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ..... 167
Л.Г. Рыбалкина
Специфика деятельности специализированной структуры содействия трудоустройству и профессиональному становлению выпускников РУКМЦПСТВ «Карьера» в условиях системных изменений.....168
Т.В. Киселева, Н.В. Темлянцев
Кафедре общей экологии и безопасности жизнедеятельности 50 лет! 179
ОТКЛИКИ, РЕЦЕНЗИИ И БИОГРАФИИ 183
А.М. Апасов
Особенности технологии изготовлениия русского булата. Ч. 1. Исторические условия и проблема русского булатного оружия.....184
Р.А. Гизатулин
Рецензия на учебное пособие «Технико-экономическое обоснование проектных решений в электросталеплавильных и ферросплавных цехах» (авторы: Мусатова А.И., Юдина Е.П.) – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2010 г. – 309 с. 192
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ 194

ПРЕДИСЛОВИЕ

31-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 минерально-сырьевого университета «Горный» (г. Санкт-Петербург), Юргинского технологического института (филиала) НИ ТПУ, ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций».

В традиционных разделах сборника научных трудов представлены результаты исследований по повышению качества железорудного сырья, разработке эффективных способов модифицирования литейных сплавов, совершенствованию состава сварочных флюсов, созданию математических моделей тепловой работы стендов разогрева футеровок сталеразливочных ковшей, установлению закономерностей процессов синтеза порошковых материалов в плазменном потоке и изменения их характеристик при хранении и нагревании.

Редакционная коллегия благодарит авторов за предоставленные материалы и приглашает принять участие в очередном 32-м выпуске сборника научных трудов.

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

УДК 669.017:544

А.А. Проводова, Н.Ф. Якушевич, Н.А. Козырев

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

РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ $CAO \cdot SIO_2 – CAO \cdot AL_2O_3 \cdot 2SIO_2 – CAO \cdot TIO_2 \cdot SIO_2 – SIO_2$ В СОСТОЯНИИ ИНВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ

Выполнен анализ системы $CaO \cdot SiO_2 – CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 – CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$. Термодинамический анализ процессов моновариантной и инвариантной кристаллизации показал, что при инвариантном равновесии и при кристаллизации вдоль пограничной кривой, разделяющей поля кристаллизации анортита и сфена, кристаллизация осуществляется по перитектическим реакциям. Определены параметры инвариантного состояния системы (T = 1513 K, $aCaO = 0{,}0407$, $aSiO_2 = 0{,}5268$, $aAl_2O_3 = 0{,}00003$, $aTiO_2 = 0{,}005$).

The analysis of the system $CaO \cdot SiO_2 – CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 – CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$. Thermodynamic analysis of processes univariant and invariant crystallization showed that the invariant equilibrium and crystallization along the boundary curve separating the field of crystallization of anorthite and sphene, the crystallization is carried out by peritectic reactions. The parameters of the invariant state of the system (T = 1513 K, $aCaO = 0{,}0407$, $aSiO_2 = 0{,}5268$, $aAl_2O_3 = 0{,}00003$, $aTiO_2 = 0{,}005$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации госзаказа 7.5021.2011

Смеси четырехкомпонентной системы $CaO – Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2$ широко используются во многих технологических процессах, например таких, как изготовление покрытий сварочных электродов, производство эмалей, стекол, керамики, огнеупоров, образуются в качестве попутных (иногда нежелательных) продуктов при плавке и кристаллизации титанистых сплавов, электрокорундов. Физико-химические свойства четырехкомпонентных систем изучены очень слабо. В лучшем случае сведения о них представлены в виде объемных геометрических образов – элементарных фазных тетраэдров, суммарный объем которых составляют общий объем тетраэдра системы. Тетраэдрация системы позволяет выделить из общего объема наиболее интересующую часть (элементарный фазный тетраэдр), что значительно облегчает физико-химический анализ.

В системе $CaO – Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2$ выделено 23 элементарных фазных тетраэдра [1]:

1) $CaO – 3CaO·SiO_2$ - $3CaO·Al_2O_3 – 3CaO·2TiO_2$
2) $3CaO·SiO_2 – 2CaO·SiO_2 – 3CaO·Al_2O_3 – 3CaO·2TiO_2$
3) $2CaO·SiO_2 – 3CaO·Al_2O_3 – 3CaO·2TiO_2 – 4CaO·3TiO_2$
4) $2CaO·SiO_2 – 3CaO·Al_2O_3 – 4CaO·3TiO_2 – CaO·TiO_2$
5) $2CaO·SiO_2 – 3CaO·Al_2O_3 – 5CaO·3Al_2O_3 – CaO·TiO_2$
6) $2CaO·SiO_2 – 5CaO·3Al_2O_3 – CaO·Al_2O_3 – CaO·TiO_2$
7) $2CaO·SiO_2 – CaO·Al_2O_3 – 2CaO·Al_2O_3·SiO_2 – CaO·TiO_2$
8) $2CaO·SiO_2 – 3CaO·2SiO_2 – 2CaO·Al_2O_3·SiO_2 – CaO·TiO_2$
9) $3CaO·2SiO_2 – CaO·SiO_2 – 2CaO·Al_2O_3·SiO_2 – CaO·TiO_2$
10) $CaO·SiO_2 – 2CaO·Al_2O_3·SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2$
11) $CaO·SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2 – CaO·TiO_2$
12) $*CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – Al_2O_3·TiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2 – CaO·TiO_2$
13) $CaO·Al_2O_3 – CaO·2Al_2O_3 – 2CaO·Al_2O_3·SiO_2 – CaO·TiO_2$
14) $CaO·2Al_2O_3 – CaO·6Al_2O_3 – 2CaO·Al_2O_3·SiO_2 – CaO·TiO_2$
15) $CaO·6Al_2O_3 – 2CaO·Al_2O_3·SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2$
16) $CaO·6Al_2O_3 – 2CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2 – Al_2O_3$
17) $CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – Al_2O_3·TiO_2 – CaO·TiO_2 – Al_2O_3$
18) $3Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – Al_2O_3·TiO_2 – Al_2O_3$
19) $Al_2O_3·TiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2 – CaO·TiO_2 – TiO_2$
20) $Al_2O_3·TiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2 – TiO_2 – SiO_2$
21) $*Al_2O_3·TiO_2 – CaO·Al_2O_3·SiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2 – SiO_2$
22) $3Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – Al_2O_3·TiO_2 – SiO_2$
23) $CaO·SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2 – SiO_2$

В системе имеется два вставных – элементарных тетраэдра (12 и 21 – отмечены звездочкой), все грани которых расположены внутри объема тетраэдра четырехкомпонентной системы.

Каждому элементарному фазному тетраэдру, соответствует своя инвариантная смесь (эвтектика или перитектика) в которой из жидкой фазы происходит кристаллизация четырех фаз, образующих этот тетраэдр.

Все смеси, точки составов которых располагаются внутри элементарного фазного тетраэдра, оканчивают кристаллизацию (начинают плавиться) при температуре, соответствующей инвариантному пятифазному состоянию системы, составляющей этот тетраэдр.

Поверхности ликвидуса, разделяющие внутри тетраэдра объемы первично кристаллизующихся фаз, при своем пересечении образуют кривые инвариантного четырехфазного равновесия (жидкость + 3 твердые фазы) при

этом в некоторых случаях (при наличии на кривых точек минимакса) логично выделить сечения, образующие истинно тройную систему из минералов фактически включающих в свой состав 4 исходных компонента.

При анализе системы $CaO – Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2$ выделена тройная система $CaO·SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2$ (псевдовалостанит – анортит – сфен). По данным [2] в этой системе имеется тройная эвтектика состава точки Е, % масс: 37,5 $CaO·SiO_2$, 25 $CaO·TiO_2·SiO_2$ и 37,5 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ (t_E = 1240 °С) и три двойных эвтектики, % масс: e_1 – (1307 °С), 52,5 $CaO·SiO_2$, 47,5 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$; e_2 – (1301 °С), 63 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$, 37 $CaO·TiO_2·SiO_2$; e_3 – (1533 °С), 42 $CaO·SiO_2$, 58 $CaO·TiO_2·SiO_2$.

Представленная система является гранью элементарного фазного тетраэдра (11) $CaO·SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2 – CaO·TiO_2$ и одновременно – гранью фазного тетраэдра (13) $CaO·SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2 – SiO_2$, внутри которого расположена наиболее легкоплавкая смесь состава точки «О» системы $CaO – Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2$ с параметрами: t = 1157 °С, состав, % масс: $CaO·SiO_2$ – 27,5; $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ – 38,3; $CaO·TiO_2·SiO_2$ – 9,3; SiO_2 – 24,9.

В системе $CaO – Al_2O_3 – TiO_2 – SiO_2$ по данным [3] наиболее легкоплавкая смесь состава «О» (1157°С), содержащая % моль: $CaSiO_3$ – 27,5; $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ – 38,3; $CaO·TiO_2·SiO_2$ – 9,3; SiO_2 – 31,5, принадлежит элементарному фазному тетраэдру CS – CTS – CAS_2 – S, следовательно она может быть образована при добавлении SiO_2 к смесям системы CS – CTS – CAS_2 и лежать на пограничной кривой ОЕ, характеризующей моновариантное четырехфазное равновесие жидкой фазы с тремя конденсированными (CS, CTS, CAS_2).

Поскольку наиболее легкоплавкие смеси часто определяют технологические параметры ряда процессов, особенно в процессе проплавления или спекания твердых шихтовых смесей, или характеризуют конечные параметры кристаллизации расплавов, представляет значительный интерес определение химической активности компонентов в таких расплавах.

Для определения активностей компонентов в инвариантных состояниях трехкомпонентных систем успешно используется метод, в котором кристаллизация в инвариантных состояниях рассматривается в виде химических реакций

$$Ж \rightarrow A_{тв} + B_{тв} + C_{тв} \qquad (1)$$

или

$$Ж + A_{тв} \rightarrow A_н B_{к\ тв} + C_{тв} + A'_{тв}, \qquad (2)$$

где $A'_{тв}$ – избыточная (нерастворившаяся) часть $A_{тв}$.

При необходимости определения активности трех компонентов дополнительно рассматриваются уравнения, характеризующие процесс кристаллизации на пограничных кривых, сходящихся в инвариантной точке [5, 6].

Для четырехкомпонентной системы аналогичный расчет может быть использован для определения активностей четырех компонентов в точках монвариантных равновесий (например, точка Е), а в случаях, когда один из компонентов, составляющих четырехкомпонентную систему, кристаллизует-

ся в чистом виде (a_i = 1), возможно также и для пятифазного инвариантного состояния (например точка О).

Для расчета приняты следующие исходные данные:

$CaO \cdot SiO_2$: ΔG^0_{298} = – 88,4 кДж/моль, $\Delta S°_{298}$ = 87,36 кДж/моль, C_p = 108,05+16,47T–23,62T^2

$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$: ΔG^0_{298} = – 920,96 кДж/моль, $\Delta S°_{298}$ = 202,31 кДж/моль, C_p = 269,28+57,27T+70,6T^2

$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$: ΔG^0_{298} = – 579,45 кДж/моль, $\Delta S°_{298}$ = 129,16 кДж/моль, C_p = 177,19+23,16T–4,25T^2

Состав расчетных смесей показан в таблице 1. Значения активностей компонентов в точках e_1, , CAS_2, CTS приняты по данным [5, 6].

В связи с вышеизложенным, расчет активностей компонентов жидкой фазы в инвариантной точке Е проведен по двух вариантам:

1. В точке Е кристаллизация протекает по эвтектической реакции (1), а по пограничным кривым e_1E, e_2E и e_3E расплавы кристаллизуются конгруэнтно по реакциям:

Ж → $CaO \cdot SiO_2$ тв + $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ тв (3)

Ж → $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ тв + $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ тв (4)

Ж → $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ тв + $CaO \cdot SiO_2$ тв (5)

2. В точке Е (G) кристаллизация протекает по инконгруентной реакции (6)

Ж + $CaO \cdot SiO_2$ тв → $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ тв + $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ тв (6)

По пограничным кривым Ge_1 и Ge_3 расплавы кристаллизуются конгруентно по реакциям (3) и (5), а по пограничной кривой Ge_2 расплавы кристаллизуются инконгруентно по реакциям (7) или (8).

Ж + $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ тв → $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + Ж′ (7)

Ж + $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ тв → $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ + Ж′ (8)

Результаты расчетов представлены в таблице 2.

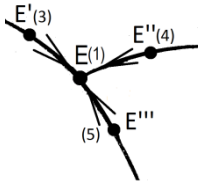
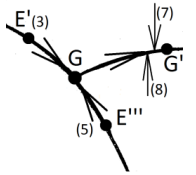
Корректные результаты получены при расчете по второму варианту, что подтверждает предположение о возможности перитектической реакции в инвариантной точке четырехфазного равновесия и инконгруентной реакции на пограничной кривой G – u (E – e″).

Вывод: рассчитаные активности компонентов жидкой фазы, сосуществующей с тремя твердыми ($CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$), при температуре кристаллизации (1240 °С) составляют: a_{CaO} = 0,0407, a_{SiO_2} = 0,5268, $a_{Al_2O_3}$ = 0,00003, a_{TiO_2} = 0,005.

Таблица 1 – Состав расчетных смесей

Точка состава смеси	Минеральный состав, % мас				T, °C	Компонентный состав								Источник
						% CaO		% SiO_2		% Al_2O_3		% TiO_2		
	S	CS	CAS_2	CTS		% мас	% мол·10^{-2}	% мас	% мол·10^{-2}	% мас	% мол·10^{-2}	% мас	% мол·10^{-2}	
SiO_2	100				1723			100	1					
$CaO·SiO_2$		100			1544	48,28	0,5	51,72	0,5					
$CaO·Al_2O_3·2SiO_2$			100		1557	20,14	0,250	43,16	0,500	36,70	0,250			
$CaO·TiO_2·SiO_2$				100	1382	28,57	0,333	30,61	0,333			40,81	0,334	
e_1		52,5	47,5		1307	34,92	0,393	47,66	0,500	17,42	0,107			2
e_2			37	63	1301	25,453	0,304	35,257	0,393	25,714	0,214	13,576	0,089	2
e_3		42		58	1353	36,85	0,4125	39,48	0,4021			23,67	0,1854	2
e_1'	37,13	62,87			1435	37	0,386	63	0,614					2
E		37,5	37,5	25	1240	32,793	0,3734	43,243	0,4596	13,76	0,081	10,204	0,086	4
O	24,9	27,5	38,3	9,3	1157	23,648	0,267	58,503	0,616	14,053	0,087	3,796	0,03	3

Таблица 2 – Исходные данные и результаты расчета активностей компонентов жидкой фазы в точке инвариантного равновесия системы $CaO·SiO_2 – CaO·Al_2O_3·2SiO_2 – CaO·TiO_2·SiO_2$

Вариант	Схема кристаллизации	№	Реакции	T, K	Активности компонентов			
					a_{CaO}	a_{SiO_2}	a_{TiO_2}	$a_{Al_2O_3}$
1.		1	0,3734 CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 + 0,0860 Al_2O_3 → 0,2061 $CaO·SiO_2$ тв + +0,0860 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ тв + 0,0813 $CaO·TiO_2·SiO_2$ тв	1513	$2·10^{-4}$	$3·10^{-4}$	$9·10^{5}$	10^{15}
		3	0,3735 CaO + 0,4602 SiO_2 + 0,0797 TiO_2 + 0,0867 Al_2O_3 → 0,0052 $CaO·SiO_2$ тв + + 0,0024 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ тв + 0,97*(0,3734CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 + 0,0860 Al_2O_3) ж	1523				
		4	0,3729 CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 + 0,0865 Al_2O_3 → 0,0002 $CaO·TiO_2·SiO_2$ тв + +0,0002 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ тв + 0,997*(0,3734 CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 +0,086 Al_2O_3) ж	1523				
		5	0,3733 CaO + 0,4589 SiO_2 + 0,0823 TiO_2 + 0,0855 Al_2O_3 → 0,0005 $CaO·SiO_2$ тв + + 0,0014 $CaO·TiO_2·SiO_2$ тв + 0,994*(0,3734CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 + 0,086 Al_2O_3) ж	1523				
2.		6	0,3734 CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 + 0,086 Al_2O_3 + 0,2061 $CaO·SiO_2$ тв → 0,0860 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ тв + 0,0813 $CaO·TiO_2·SiO_2$ тв	1513	$4,07·10^{-4}$	$5,268·10^{-4}$	$3·10^{-5}$	$5·10^{-3}$
		3	0,3735 CaO + 0,4602 SiO_2 + 0,0797 TiO_2 + 0,0867 Al_2O_3 → 0,0052 $CaO·SiO_2$ тв + +0,0024 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ тв +0,98*(0,3734 CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 + 0,086 Al_2O_3) ж	1523				
		5	0,3733 CaO + 0,4589 SiO_2 + 0,0823 TiO_2 + 0,0855 Al_2O_3 → 0,0005 $CaO·SiO_2$ тв + +0,0014 $CaO·TiO_2·SiO_2$ тв + 0,995*(0,3734 CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 + 0,086Al_2O_3) ж	1523				
		8	0,37286 CaO + 0,45933 SiO_2 + 0,08134 TiO_2 + 0,08648 Al_2O_3 → 0,00004 $CaO·TiO_2·SiO_2$ тв + +0,00042 $CaO·Al_2O_3·2SiO_2$ тв + +0,99*(0,3734 CaO + 0,4593 SiO_2 + 0,0813 TiO_2 + 0,086 Al_2O_3) ж	1523				

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – «Наукова думка», Киев – 1970. – С. 291–292.

2. Nisioka U. – Sci. Rept. Tôhoku Imp. Univ., 1935/6, 1, 24, 707.

3. Iwase K., Nisioka U. – Sci. Rept. Tôhoku Imp. Univ., ser. 1, Honda Anniv, 1936, 1.

4. Prince A.T. – J. Geol., 1943, 51, 1.

5. Якушевич Н.Ф., Кондратьев Д.В. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2000. – 2. – С. 4 – 9.

6. Якушевич Н.Ф., Кавешников А.А. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2004. – 6. – С. 7 – 11.7. Минералы: Диаграммы фазовых равновесий. Справочник. В. 1 и 2. – М.: Наука, 1974. – 514 с. и 490 с.

8. Элерс Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. – М.: Мир, 1975.

9. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакшина В.Термохимия сталеплавильных процессов, – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.

10. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.

11. База данных ТКВ. Поиск по брутто-формуле [электронный ресурс]. – М., [199-]. – Режим доступа: [http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv2.pl]

12. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.

УДК 669. 162. 12:622

В.М. Павловец

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

ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРИНУДИТЕЛЬНОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

В статье раскрыты принципы организации технологической схемы принудительного зародышеобразования в процессе получения железорудных окатышей.

In the article the principles of the technological scheme of forced nucleation during the production of iron ore pellets.

В рамках расширения функциональных возможностей технологических агрегатов на участке подготовки шихты к спеканию окомкователю приданы функции принудительного зародышеобразования, формирования регламен-

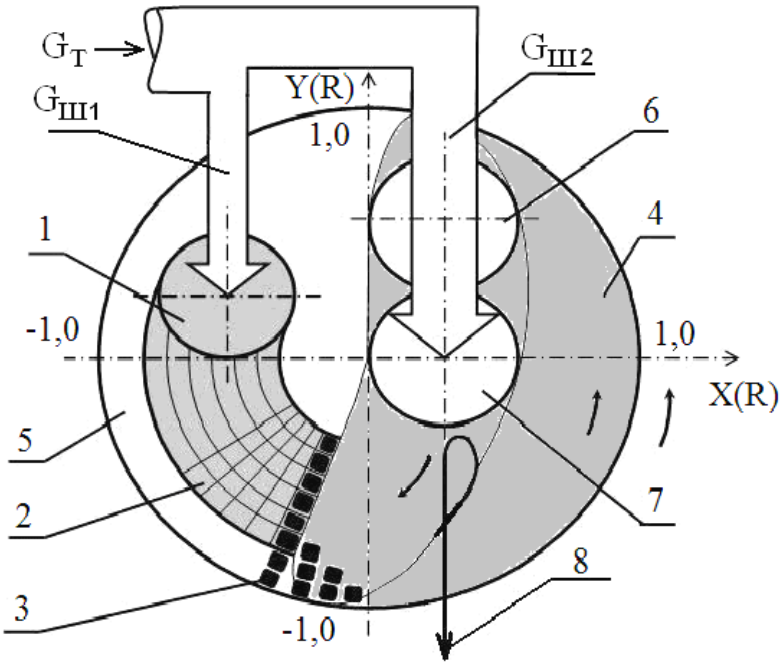
тированной двухслойной структуры окатышей на одном устройстве и комплексного управления процессом окомкования за счет организации струйного теплосилого воздействия на сырую шихту в рабочем пространстве окомкователя. Принудительное зародышеобразование – это самостоятельное формообразование влажной шихты, осуществляемое теплосиловым напылением материала сжатым воздухом на шихтовый гарнисаж окомкователя с последующим делением напыленного слоя (НС) шихты на зародыши независимо от процессов, протекающих в слое комкуемых материалов [1–7].

При работе окомкователя по технологии ЗНД (зародышеобразование напылением и доокомкование) [1–4] на днище тарели слой комкуемых материалов в I и II четвертях из влажной шихты ($d_ч < 0,1$ мм, $d_ч = 0,068$ мм) формирует шихтовый гарнисаж (ШГ), который выходит на поверхность холостой зоны в верхней III четверти тарели. Гарнисаж имеет толщину 30–40 мм, влажность 8,14–8,25 % и плотность 2600–3000 кг/м^3 (лабораторный вариант) и 3200–3600 кг/м^3 (промышленный способ). Для более тонких шихт ($d_ч <$ 0,05 мм, $d_ч =$ 0,025 мм) влажность гарнисажа может достигать 9,0–9,8 %, а его плотность превышать 3600 кг/м^3. На гарнисаж напыляется влажная шихта (поток с расходом $G_{ш1}$) низкотемпературными воздушно-шихтовыми струями (ВШС), формируемыми струйными аппаратами (СА), работающими на сжатом воздухе давлением 0,2–0,3 МПа, расходом 20–40 м^3/т и температурой $t_в = 20–150$ °С.

ВШС формируются в технологическом пространстве между разгрузочным узлом питательного конвейера и днищем окомкователя на высоте 1–2 м. ВШС создают комплекс управляющих и энергетических (тепловое, аэродинамическое, силовое) воздействий на сырую шихту потока $G_{ш1}$ между СА и шихтовым гарнисажем в холостой зоне окомкователя. Для организации нескольких ВШС струговые питатели, установленные на шихтоподающем конвейере, из загружаемой шихты $G_т$ ($G_т = G_{ш1} + G_{ш2}$, где $G_т$ – производительность окомкователя, т/ч) делят поток $G_{ш1}$ на самостоятельные потоки $G_ш$, поступающие самотеком к отдельному СА. Остальная часть шихты в виде потока с расходом $G_{ш2}$ ($G_{ш2} = G_т – G_{ш1}$) загружается в окомкователь свободно падающим потоком шихты (СПШ) (рисунок 1).

Струйные аппараты соединены с бункерами эластичными полиуретановыми рукавами, обладающими высокой устойчивостью (30 %) к абразивному износу.

Назначение струйного аппарата – передача кинетической энергии сжатого воздуха влажной шихте потока $G_{ш1}$ ($G_ш$) путем непосредственного контакта. Для этого загружаемая шихта потока $G_{ш1}$ в форме ВШС струйным аппаратом ориентируется в III четверть тарели и напыляется сжатым воздухом на ШГ в холостой зоне с получением плотного НС, который занимает 25–30 % площади днища окомкователя. При необходимости СА может работать в режиме напыления влажной $W_ш$ = 7–11 % (полусухой метод) шихты или в режиме распыления переувлажненной ($W_ш$ = 20–40 %) шихты (пульповый метод по терминологии холодного торкретирования) [1, 2]. Пневмосистема окомкователя не содержит механических частей и электроприводов, ее сооружение не требует остановки производства и его коренной реконструкции.



1 – область напыления (напыленный слой); 2 – область принудительного зародышеобразования; 3 – зародыши; 4, 5 – рабочая и холостая зоны окомкователя; 6, 7 – области увлажнения и доокомкования; 8 – годные окатыши

Рисунок 1 – Схема получения окатышей способом принудительного зародышеобразования

При ударе влажной шихты о гарнисаж её кинетическая энергия трансформируется в энергию формования напыленного слоя, сопровождаемого уплотнением (2400–3600 кг/м^3), упрочнением (до 200 МПа) и частичным обезвоживанием НС. Влажность НС, из которого формируются зародыши, ниже на 0,3–0,7 % влажности загружаемой шихты потока $G_{ш1}$ при работе на холодном ($t_в$=20–30 °С) сжатом воздухе [1–3]. Использование сжатого воздуха с температурой 140–150 °С, полученного, например, в компрессоре без охладителя, или подогрев его в рекуперативном теплообменнике до температуры 180–200 °С позволяет снизить влажность НС на 2,5–3,2 % [3]. Часть исходной шихты (5–20 % потока $G_{ш1}$) в виде выбросов из зоны напыления остается в рабочем пространстве окомкователя и участвует в процессе окомкования в рабочей зоне тарели.

При напылении шихты в любую точку, лежащую на радиусе тарели $R_т$, м, начиная с расстояния от оси окомкователя, равного $d_c/2$, и заканчивая точкой у борта тарели, удаленной от него на расстоянии $R_т - d_c/2$ (d_c – диаметр проекции ВШС на донный гарнисаж окомкователя, м) проекция ВШС не должна выходить за границы холостой зоны.

Диаметр проекции ВШС на ШГ определяется по выражению:

$$d_c = d_{ca} + 2 \cdot L \cdot tg\alpha, \qquad (1)$$

где d_{ca} – диаметр сопла струйного аппарата, L – расстояние от сопла СА до шихтового гарнисажа, м; α – угол раскрытия струи, град.

Если в уравнении (1) обозначить $\Theta_L = L/d_{CA}$ (безразмерное расстояние) и $\Theta_C = d_C/d_{CA}$ (безразмерный диаметр струи), к = $(0{,}5 \cdot tg\alpha)^{-1}$, то приведенное выше уравнение можно привести к безразмерному виду:

$$\Theta_C \cdot (\Theta_L - к) = 1, \qquad (2)$$

Ширина кольцеобразного напыленного слоя шихты B, м, определяется произведением числа струйных аппаратов N и диаметра напыленного слоя шихты $d_{нс}$, м, сформированного одним СА ($B = (1 - \varphi_o) \cdot N \cdot d_{нс}$, где φ_o – коэффициент, учитывающий взаимное перекрытие напыленных слоев на ШГ и исключение из деления граничных зон напыленного слоя, φ_o= 0,1–0,2 (рисунок 2); $d_{нс} = \zeta_o \cdot d_c$, где ζ_1 – опытная константа, ζ_o =1,0–1,1). Максимальное расчетное значение $d_{нс}$, которое может обеспечить один СА диаметром d_{CA}=0,2 м и α=20 °, составляет 0,62–1,02 м при ζ_o =1,1 и L=1,0–2,0 м.

Максимальное количество струйных аппаратов зависит от диаметра $D_т$, м, окомкователя. У окомкователей диаметром 1–3 м для этого значения $d_{нс}$ напыление организуется одним СА. Для аппаратов, у которых $D_т$=3–5 м, можно использовать два СА. Для тарелей с $D_т$>5 м применяют три СА.

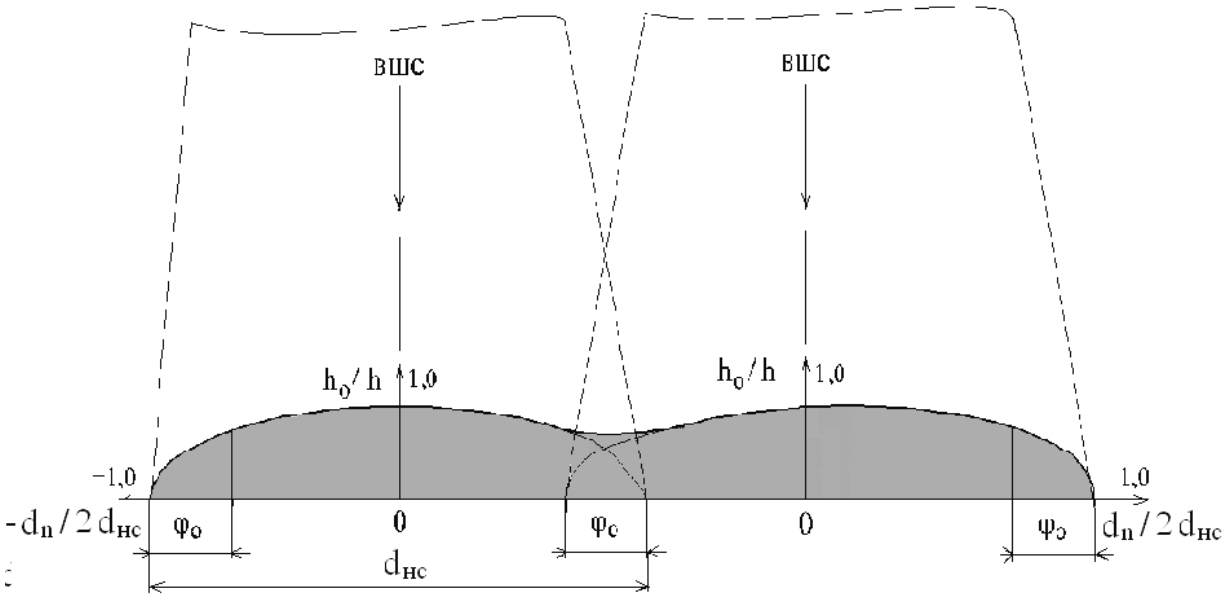


Рисунок 2 – Схема напыленного слоя шихты, сформированного двумя струйными аппаратами

При конструировании технологической схемы учитывали что, при использовании многоструйных СА при L/d_{CA} >10–20 повышается равномерность свойств НС. Напыленный слой шихты вместе с верхней частью гарнисажа (далее напыленный слой), принудительно разделенный на множество зародышевых фрагментов и очищенный до заданной толщины, является шихтовой матрицей для получения зародышей [1–4].

Зародыши – это прочные (не менее 40–80 кПа) кусковые тела, сформованные из влажной шихты, способные перекатываться по ШГ и обеспечить рост оболочки окатышей, накатывая на свою поверхность шихтовую мелочь. Под размером зародышей понимается величина, средняя между тремя основ-

ными размерами, один из которых имеет минимальный, а второй максимальный геометрический размер куска. Для зародышей правильной формы – сферокубов (зародыш, подобный куску кубической формы с частично сглаженными углами и ребрами) он близок высоте куска (a ≈ b ≈ c), а сечение таких зародышей подобно цилиндроквадрату (a≈b, квадрат со сглаженными вершинами углов). Для получения зародышей на поверхности НС наносят продольные, а затем поперечные разрезы глубиной до 5–10 мм металлическими делителями толщиной 0,5 мм, установленными в IV четверти тарели [5–7]. Зародыши, сцепленные с гарнисажем, срезаются (очищаются) с его поверхности с получением кусков, близких к сферокубу или сферопризме (a ≈ b; c > a, b). Зародыши из холостой зоны тарели перекатываются в нижнюю IV четверть тарели, а затем поступают в рабочую зону окомкователя, где увлажняются и комкуются влажной шихтой потока $G_{ш2}$ до размеров кондиционных окатышей (рисунок 1).

Влажные окатыши по технологии ЗНД структурно состоят из расположенных в их центре (сердцевине) зародышей влажностью $W_{зр}=(0,92–0,94)W_{ш}$ и плотностью $\rho_{зр}=2400–3600$ кг/м^3 и шихтовой оболочки влажностью $W_{об}=(1,0–1,1)W_{ш}$ (где $W_{ш}$ – влажность загружаемой шихты, %) и плотностью $\rho_{об}= 3200–3600$ кг/м^3.

Массовая доля зародыша χ, доли единиц, (%), в окатыше является одной из характеристик, необходимых для проектирования технологии ЗНД, и определяется по выражению:

$$\chi=G_{зр}/G_{т}, \text{ или } \chi =100\cdot G_{зр}/G_{т}, \quad (3)$$

где $G_{зр}$,$G_{т}$ – расход зародышевой массы и выход кондиционных окатышей (производительность окомкователя), кг/с.

Для зародышевой массы, состоящей из зародышей различных размеров, расход зародышей можно рассчитать по правилу аддитивности, зная размер a_i и массовую долю m_i i-ой фракции зародышей:

$$G_{ÇÐ}=\sum_{i=1}^{n} a_i m_i, \quad (4)$$

Производительность тарельчатого окомкователя рассчитывается по выражению [8, 9]:

$$G_{т} =0,278\cdot(D_{т}/1,4)^{2,7}, \quad (5)$$

Расход напыленного слоя шихты $G_{нс}$, кг/с, связан с расходом зародышевой массы по выражению:

$$G_{нс} = G_{зр} / (1 – \varphi) = G_{т}\cdot \chi / (1 – \varphi), \quad (6)$$

где φ – коэффициент, учитывающий образование мелочи при делении НС, частичном разрушении углов и граней зародышей при перекате.

Коэффициент φ зависит от схемы получения зародышей, параметров влажной шихты, прочности зародышей и определяется экспериментально (φ=0,2–0,5) [1–4].

Зная величину $G_{нс}$, можно рассчитать суммарный расход шихты $G_{ш1}$, кг/с, поступившей к струйным аппаратам:

$$G_{ш1} = G_{нс}/К = G_{зр}/(1 – \varphi)\cdot К = G_т\cdot\chi/(1 – \varphi)\cdot К, \quad (7)$$

где К – коэффициент напыления, доли единиц, (%); Он численно равен отношению расхода шихты, пошедшему на формирование НС, к расходу шихты, поступившему в СА. Он изменяется от 0,7–0,8 и может достигать 0,90–0,95 при дополнительном увлажнении зоны напыления [7].

Расход напыленного слоя $G_{нс}$, кг/с , состоящего из N отдельных напыленных слоев диаметром $d_{нс}$, вычисляется по выражению:

$$G_{нс} = \pi \cdot D_т \cdot X(R) \cdot h_{нс}\cdot(1 – \varphi_o)\, d_{нс} \cdot N \cdot \rho_{нс} \cdot n /60 ; \quad (8)$$

где $\rho_{нс}$ – средняя плотность напыленного слоя шихты, кг/м^3; $h_{нс}$ – средняя высота напыленного слоя, м; φ_o – коэффициент, учитывающий степень перекрытия напыленных слоев и исключение из деления граничных зон напыленного слоя; n – число оборотов окомкователя, с$^{-1}$. X(R) – относительный радиус (радиальная координата) окомкователя; $X(R)=R_i/R_т$, где R_i, $R_т$ – текущий и геометрический радиусы тарели, м; X(R) =0…1;

Приравнивая правые части уравнений (6) и (8) получим:

$$d_{нс} \cdot N = (60 \cdot G_т \cdot\chi) / \{(1 – \varphi) \cdot \rho_{нс} \cdot h_{нс} \cdot \pi \cdot D_т \cdot X(R) \cdot (1 – \varphi_o) \cdot n\}; \quad (9)$$

Среднюю высоту НС вычислили, используя формулу трапеции:

$$S = 2 \int f(x)d_x \approx d_c \{[(h_o + h_n)/2] + h_1 + \ldots.h_{n-1})/n\} \approx d_c \cdot h_{нс}. \quad (10)$$

В формуле (10) $h_{нс}$ – средняя высота напыленного слоя шихты, вычисляемая по выражению вида:

$$h_{нс} = \{[(h_o + h_n)/2] + h_1 + \ldots.h_{n-1}\}/n , \quad (11)$$

где h_o – высота напыленного слоя на его оси; n – количество опытных величин; h_n – опытные (текущие) значения высоты НС по его сечению (изменяются от 0 до h_o), определяемые уравнением регрессии ($R^2 = 0,99$), величины которого выражены в безразмерном виде:

$$h_n/h_o = – 0,8336(d_n/d_{нс}) – 0,1821(d_n/d_{нс})^2 + 1,0057(d_n/d_{нс})^3 , \quad (12)$$

где d_n – текущее значение диаметра (изменяется от 0 до $d_{нс}$), м.

Среднее значение плотности напыленного слоя шихты вычислили по выражению:

$$\rho_{нс} = \{[(\rho_o + \rho_n)/2] + \rho_1 + \ldots. \rho_{n-1}\}/n , \quad (13)$$

Уравнение, аналогичное выражению (12), составили для вычисления $\rho_н$, используя экспериментальные данные, полученные автором [1–4]:

$$\rho_n/\rho_o = – 0,1786(d_n/d_{нс}) – 0,1071(d_n/d_{нс})^2 + 0,9997\,(d_n/d_{нс})^3, \quad (14)$$

где ρ_o – плотность НС на его оси, кг/м^3; ρ_n – текущее значение плотности НС (изменяется от 0 до ρ_o), кг/м^3;

Уравнение (9) имеет ограничения по координате X(R), связанные с тем, что при напылении шихты на ШГ в 1 и 2 четвертях холостой зоны днища тарели окомкователя напыленный слой не должен выходить за границу борта тарели, что соответствует координате $X(R)_{max}$ и не должен перекрывать нисходящий поток материалов в рабочей зоне окомкователя $X(R)_{min}$ (таблица 1).

Если предположить в первом приближении, что зародыши имеют правильную геометрическую форму куба с эквивалентной высотой ребра $h_{зр,}$ а у окатышей радиусом $R_{ок}$, полученных из этих зародышей, строго сферическая форма, то выражение (1) можно представить в виде:

$$\chi = h^3_{зр} \cdot \rho_{зр} / [((4/3)\pi R^3_{ок} - h^3_{зр}) \cdot \rho_{об} + h^3_{зр} \cdot \rho_{зр}], \quad (15)$$

Учитывая уравнение (6) и принимая во внимание, что $\rho_{зр} = \rho_{нс}$, можно записать:

$$\chi = h^3_{нс} \cdot \rho_{нс} \cdot (1 - \varphi) / \{(4/3)\pi R^3_{ок} - h^3_{нс}(1 - \varphi)\} \cdot \rho_{об} + h^3_{нс} (1 - \varphi) \cdot \rho_{нс}, \quad (16)$$

После преобразований получим:

$$\chi = h^3_{нс} \cdot \rho_{нс} \cdot (1 - \varphi) / [\{(4/3)\pi R^3_{ок} \cdot \rho_{об} - h^3_{нс} (1 - \varphi)\} (\rho_{об} - \rho_{нс})] ; \quad (17)$$

Таблица 1 – Граничные координаты ВШС на ШГ в технологии ЗНД

Граничные координаты	Диаметр тарели, м			
	1,0	2,0	5,0	7,5
$X(R)_{min}$	1,0 d_c ($d_c \leq$ 0,5 м)	0,5 d_c ($d_c \leq$ 1,0 м)	0,2 d_c ($d_c \leq$ 2,5 м)	0,133 d_c ($d_c \leq$ 3,75 м)
$X(R)_{max}$	$R_т - (d_c/2)$	$R_т - (d_c/2)$	$R_т - (d_c/2)$	$R_т - (d_c/2)$

В расчете χ по уравнению (17) учитывали, что коэффициент φ зависит от плотности НС и размера зародышей. В частности, для $h_{нс}$= 5 мм приняли, что для $\rho_{нс}$ =2000–2400 кг/м^3 φ = 0,5; Для $\rho_{нс}$ = 2400–2800 кг/м^3 φ = 0,3; $\rho_{нс}$ =2800–3200 кг/м^3 φ = 0,2. Для $\rho_{нс}$ более 3200 кг/м^3 φ = 0.

Учитывая, что скорость формирования массы зародышей должна быть равна скорости формирование массы оболочки окатышей ($G_{зр}$= $G_{об}$), и условно принимая, что в первоначальной стадии зародышеобразования напыленный слой сформирован из зародышей кубической формы, а $\rho_{зр} = \rho_{нс}$, можно записать:

$$(h^3_{нс} \cdot \rho_{зр}) \cdot (1 - \varphi) / \tau_{зр} = (4/3 \cdot \pi \cdot R^3_{ок} \cdot \rho_{ок} - h^3_{нс} \cdot \rho_{зр} \cdot (1 - \varphi)) / \tau_{об}, \quad (18)$$

где $\tau_{зр}$, $\tau_{об}$ – длительности формирования массы зародышей и оболочки окатышей, соответственно, с;

Из уравнения (18) можно вычислить среднюю высоту напыленного слоя $h_{нс}$, формирующегося при заданных $\tau_{зр}$ и $\tau_{об}$, которая необходима для вычисления χ по уравнению (17) и параметра ($d_{нс} \cdot N$) в уравнении (9):

$$h_{нс} = \{[4/3 \cdot \pi \cdot R^3_{ок} \cdot \rho_{ок} / \tau_{об}] / (1 - \varphi) \cdot \rho_{зр} \cdot [(1/\tau_{зр}) + (1/\tau_{об})]\}^{1/3}, \quad (19)$$

Длительность формирования зародыша $\tau_{зр}$ включает четыре временные составляющие (рисунок 3):

$$\tau_{зр} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4, \quad (20)$$

где τ_1 – суммарная длительность процессов напыления шихты СА и деления НС на зародыши в холостой зоне окомкователя; Она вычисляется следующим образом:

$$\tau_1 = Y_o(\alpha_1) \cdot 60/n, \quad (21)$$

где $Y_o(\alpha_1)$ – относительный угол, $Y_o(\alpha_1) = \alpha_1 / 360$. В этом выражении α_1 – угол, на который перемещается НС одновременно с днищем окомкователя при напылении шихты и делении НС на зародыши, α_1=90 °; τ_2 – время ссыпания зародышей из зоны деления НС в нижнюю часть IV четверти окомкователя; Она определяется экспериментально в зависимости от $D_т$ и β (β – угол наклона днища тарели окомкователя); τ_3 – продолжительность перемещения заро-

дышей в восходящем слое рабочей зоны тарели в место отрыва, находящееся в верхней точке вертикального диаметра; Для $h_{зр}$= 0,005 м, $\tau_3=Y_o(\alpha_3)\cdot 60/n$, где $Y_o(\alpha_3)= \alpha_3 /360$, $\alpha_3=180°$. В последнем выражении α_3 – угол, на который перемещаются зародыши одновременно с днищем окомкователя при осуществлении этой операции. Для $h_{зр}$= 0,010 м, $\tau_3 = Y_o(\alpha_3)\cdot 60/n$, где $Y_o(\alpha_1)=\alpha_1 /360$, $\alpha_3=90$ °, τ_4 – длительность однократного переката зародышей из верхней точки вертикального диаметра тарели в нижнюю часть окомкователя. Это время учитывается в первой фазе переката, т. к. в последующих фазах идет рост массы зародыша за счет роста массы оболочки. Эта длительность зависит от $D_т$ и β и определяется экспериментально. Для $D_т$= 5 м, $h_{зр}$ = 0,005 м значение τ_4 составляет 10 с. Для $h_{зр}$ = 0,010 мм величина τ_4 = 5 с.

Длительность формирования массы оболочки окатышей определяли по выражению:

$$\tau_{об} = \tau_{ок} - \tau_{зро}, \qquad (22)$$

где $\tau_{ок}$, $\tau_{зро}$ – длительности формирования массы окатыша и его оболочки по технологии действующего производства (ЗО), с. Для определения $\tau_{ок}$, $\tau_{зро}$ воспользовались литературными данными [10], согласно которым длительность формирования окатышей $d_{ок}$=16 мм и влажностью 9–11 % составляет 260–280 с. В расчете приняли $\tau_{ок}$=260 с.

Расчет $\tau_{зр}$ по выражению (20) для $D_т$ = 5 м, n=3 об/мин и заданного $h_{зр}$=0,005 м показал, что $\tau_{зр}$= 31 с, $\tau_{об}$= 180 с. Аналогичный расчет для заданного значения $h_{зр}$=0,010 м дает $\tau_{зр}$=22 с, $\tau_{об}$=100 с.

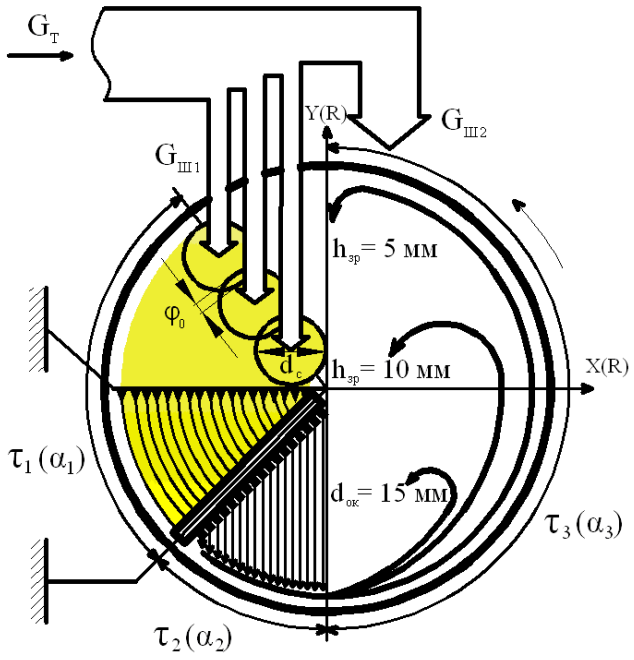


Рисунок 3 – Схема формирования зародышей по технологии принудительного зародышеобразования на тарельчатом окомкователе

Расчет $h_{нс}$ по формуле (19) для $h_{зр}$=0,005 м, $\rho_{ок}$=3600 кг/м^3, $d_{ок}$=16 мм, $\rho_{зр}$=2000 кг/м^3, φ=0,5 (первый граничный случай), дает $h_{нс}$ = 0,0104 м. Анало-

гичный расчет для $d_{ок}$=12 мм, $\rho_{ок}=\rho_{зр}$=3600 кг/м^3, φ = 0 (второй граничный случай) дает $h_{нс}$ = 0,0056 м. Эти расчеты показывают, что средняя высота напыленного слоя изменяется в пределах 5,6–10,4 мм и может незначительно колебаться для других значений $D_т$ и n. Расчеты параметра ($d_{нс}\cdot$ N) по уравнению (9) с учетом округления величин $h_{нс}$ (0,005-0,01 м), полученных по выражению (19), представлены в таблице 2.

Расчетные данные, приведенные в таблице 2, показывают, что с ростом X(R) размеры $d_{нс}$ при $G_{нс}$ = const и χ= 0,0278 уменьшаются более чем в 8 раз. И только для $h_{нс}$ = 0,01 м при X(R)=0,21 необходимо применять два СА с близкими расходными характеристиками. Если при X(R) более 0,21 применить несколько СА, то для заданных параметров технологии ЗНД необходимо уменьшать $G_ш$.

Таблица 2 – Параметры напыленного слоя шихты

Параметры НС, зародышей и окатышей			Параметры напыленного слоя шихты при следующих значениях X(R):						
$h_{нс}$, м	$\rho_{зр}$, кг/м^3	χ	0,1	0,15	0,21	0,25	0,50	0,75	0,90
0,005	2400	0,0278	0,455 0,455 1	- - -	- - -	0,182 0,182 1	0,091 0,091 1	0,061 0,061 1	0,051 0,051 1
	2600	0,030	0,453 0,453 1	- - -	- - -	0,181 0,181 1	0,090 0,090 1	0,060 0,060 1	0,050 0,050 1
	2800	0,0368	0,452 0,452 1	- - -	- - -	0,180 0,180 1	0,090 0,090 1	0,060 0,060 1	0,050 0,050 1
	3000	0,0393	0,449 0,449 1	- - -	- - -	0,179 0,179 1	0,089 0,089 1	0,059 0,059 1	0,050 0,050 1
	3600	0,0585	0,446 0,446 1	- - -	- - -	0,178 0,178 1	0,089 0,089 1	0,059 0,059 1	0,050 0,050 1
0,0075	2400	0,097	- - -	0,706 0,706 1	- - -	0,423 0,423 1	0,212 0,212 1	0,141 0,141 1	0,118 0,118 1
	2600	0,105	- - -	0,705 0,705 1	- - -	0,423 0,423 1	0,211 0,211 1	0,141 0,141 1	0,118 0,118 1
	2800	0,129	- - -	0,704 0,704 1	- - -	0,422 0,422 1	0,211 0,211 1	0,140 0,140 1	0,117 0,117 1
	3000	0,136	- - -	0,693 0,693 1	- - -	0,415 0,415 1	0,208 0,208 1	0,138 0,138 1	0,115 0,115 1
	3600	0,197	- - -	0,670 0,670 1	- - -	0,401 0,401 1	0,200 0,200 1	0,133 0,133 1	0,112 0,112 1

Продолжение таблицы 2

Параметры НС, зародышей и окатышей			Параметры напыленного слоя шихты при следующих значениях X(R):						
$h_{нс}$, м	$\rho_{зр}$, кг/м^3	χ	0,10	0,15	0,21	0,25	0,50	0,75	0,90
0,01	2400	0,258	- - -	- - -	1,006 0,503 2	0,845 0,845 1	0,422 0,422 1	0,281 0,281 1	0,235 0,235 1
	2600	0,271	- - -	- - -	0,970 0,485 2	0,819 0,819 1	0,409 0,409 1	0,273 0,273 1	0,227 0,227 1
	2800	0,284	- - -	- - -	0,828 0,828 1	0,697 0,697 1	0,348 0,348 1	0,232 0,232 1	0,193 0,193 1
	3000	0,296	- - -	- - -	0,805 0,805 1	0,677 0,677 1	0,338 0,338 1	0,226 0,226 1	0,188 0,188 1
	3600	0,466	- - -	- - -	0,776 0,776 1	0,653 0,653 1	0,327 0,327 1	0,218 0,218 1	0,181 0,181 1
Примечание. Расчет выполнен для $D_т$=5 м; n=3 об/мин; $G_т$=8,638 кг/с; $\varphi_о$=0,2; $\zeta_о$=1,0; В числителе: $d_{нс}\cdot N$; в знаменателе $d_{нс} / N$.									

Анализ выражения (9) показывает, что большинство исходных данных для проектирования технологии ЗНД (χ, $\rho_{нс}$, $h_{нс}$) связаны между собой экспериментальными связями, поэтому возможно несколько подходов к методике проектирования технологии ЗНД. По первой методике, поскольку $d_{нс}$ и $d_{са}$ связаны между собой соотношением (1), а $d_{са}$, в свою очередь, зависит от $G_{ш1}$, то желание сохранить величину $d_{нс}$, рассчитанную по формуле 9, наталкивается при заданном $d_{са}$ на необходимость корректировки относительного расстояния $L/d_{са}$. При найденном $L/d_{са}$ требуется установить силовые параметры СА, обеспечивающие заданные $h_{нс}$ и $\rho_{зр}$ (полагая, что $\rho_{зр} = \rho_{нс}$). Для этого необходимо вычислить давление ВШС по сетевому давлению воздуха, обеспечивающему заданные значения $\rho_{зр}$ и $h_{нс}$. По этой методике будет меняться величина $d_{нс}$, т.к. при достигнутом $\rho_{зр}$, может не сформироваться необходимая высота НС и размеры зародышей. В этой ситуации требуется, например, для повышения $h_{нс}$ уменьшить $d_{нс}$.

По второй методике проектирования величину $d_{нс}$ при заданных $\rho_{зр}$ и $h_{нс}$ можно считать ориентировочной, т.к. при необходимом $G_{ш1}$ и расчётном $d_{са}$ требуется подобрать $L/d_{са}$ и $P_в$ для заданной плотности НС. Откорректированная величина $d_{нс}$ определяется по выражению (9). На этом основании можно заключить, что для получения полных данных для проектирования технологии ЗНД требуется экспериментальная проработка и аналитические зависимости физических свойств НС от параметров работы СА ($P_в$, $t_в$, $G'_ш$), окомкователя ($D_т$, n, X(R)) и свойств шихты ($W_ш$, $d_ч$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павловец В.М. Принципы организации принудительного зародышеобразования в холостой зоне тарельчатого окомкователя / В. М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 4. – С. 3 – 6.

2. 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.

3. Павловец. В.М. Исследование процесса получения влажных окатышей с использованием принудительного зародышеобразования / В.М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 6. – С. 15 – 20.

4. Павловец В.М. Сравнение способов получения комбинированных окатышей путем напыления шихты низкотемпературными струями сжатого воздуха / В. М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 6. – С. 11 – 17.

5. Патент № 2385351 Россия, МКИ[7] С22В 1/24. Способ получения окатышей / В.М. Павловец. – № 20081339095/02. Заявл. 01.10.08; Опубл. 27.03.10 Бюл. № 9 // Изобретения. Полезные модели. 2010. – № 9.

6. Патент № 2402619 Россия, МКИ[7] С22В 1/24. Способ получения окатышей / В.М. Павловец. – № 20091209993/02. Заявл. 02.06.09; Опубл. 27.10.10 Бюл. № 30 // Изобретения. Полезные модели. 2010. – № 30.

7. Патент № 2464328 Россия, МКИ[7] С22В 1/24. Способ получения окатышей / В.М. Павловец. – № 2011124995/02. Заявл. 17.06.11; Опубл. 20.10.12 Бюл. № 29 // Изобретения. Полезные модели. 2012. – № 29.

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

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

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

УДК 669. 162. 12:622

В.М. Павловец

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

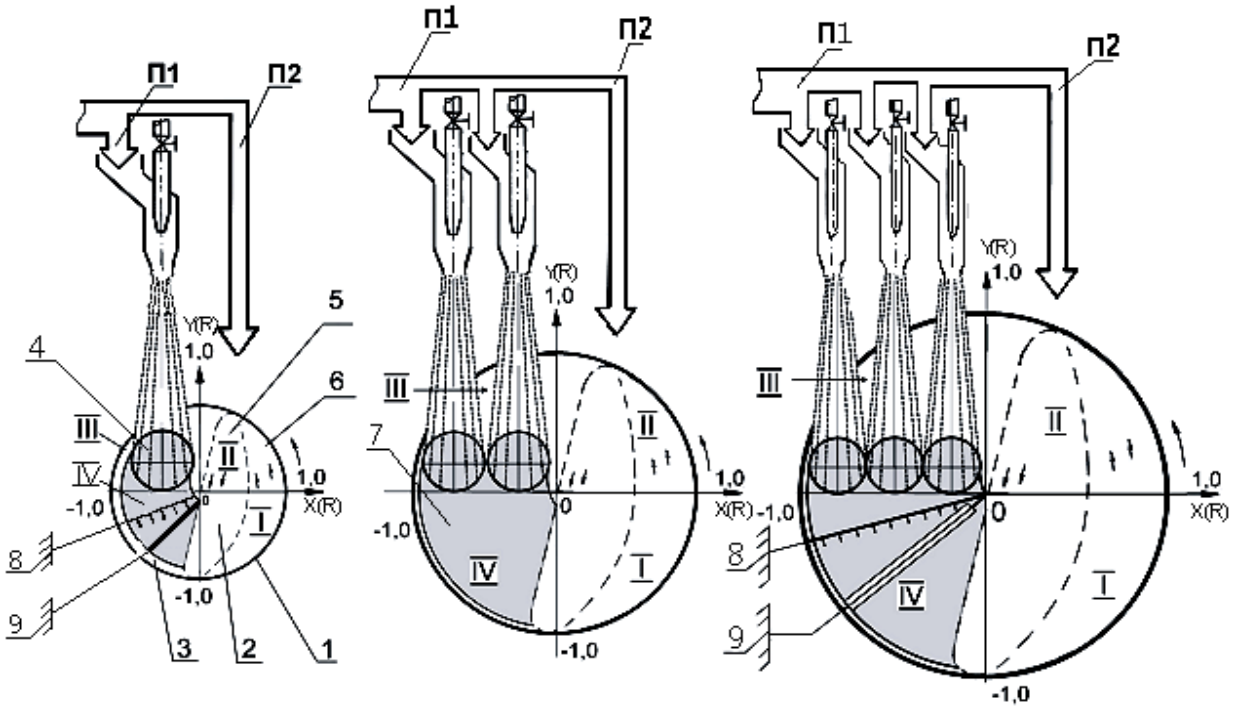
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРИНУДИТЕЛЬНОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

В статье представлены результаты исследований термостойкости железорудных окатышей, полученных по технологии принудительного зародышеобразования.

The results of thermal stability studies of iron ore pellets, obtained by technology forced nucleation.

Процесс получения окатышей включает две основные технологические операции: окомкование и термообработку. Оба процесса достаточно сложны, но неравноценны по энергозатратам. В первом процессе используется только электроэнергия для различных механических приводов. В последнем процессе на влагоудаление из окатышей и их обжиг расходуется значительное количества тепла и, соответственно, топлива. Причем процесс сушки в большой степени снижает интенсивность всей термообработки и способен ограничить производительность теплового агрегата и экономичность технологии. Перенос на процесс окомкования части тепловой нагрузки, необходимой для снижения влажности сырых окатышей, позволяет снизить тепловые ограничения на термообработку окатышей. Перенос тепловой нагрузки возможен с помощью принудительного зародышеобразования (ЗОНД), опирающегося на теплосиловое напыление влажной шихты на гарнисаж окомкователя с получением плотного слоя шихты и формирование прочных зародышей механическим делением этого слоя в холостой зоне тарели [1] (рисунок 1). Полученные зародыши обладают регламентированными свойствами (плотностью, пористостью, влажностью), что позволяет регулировать и улучшить металлургические свойства окатышей. В частности, возможно, увеличить степень восстановления окисленных окатышей на 2–5 % за счет формирования сердцевины с повышенной пористостью и разветвленной структурой пор.

Получение окатышей с регламентированной влажностной и поровой структурой позволяет прогнозировать повышение их термостойкости, снизить ограничения при тепловой обработке, повысить интенсивность слоевой сушки окатышей. При этом напыление шихты на гарнисаж (ЗОНД) или на мелкие окатыши (ЗОН) позволяет более чем в 10 раз увеличить скорость роста массы окатышей. При сушке и обжиге окатышей с модифицированной поверхностью при напылении шихты можно прогнозировать снижение запыленности горновых газов.

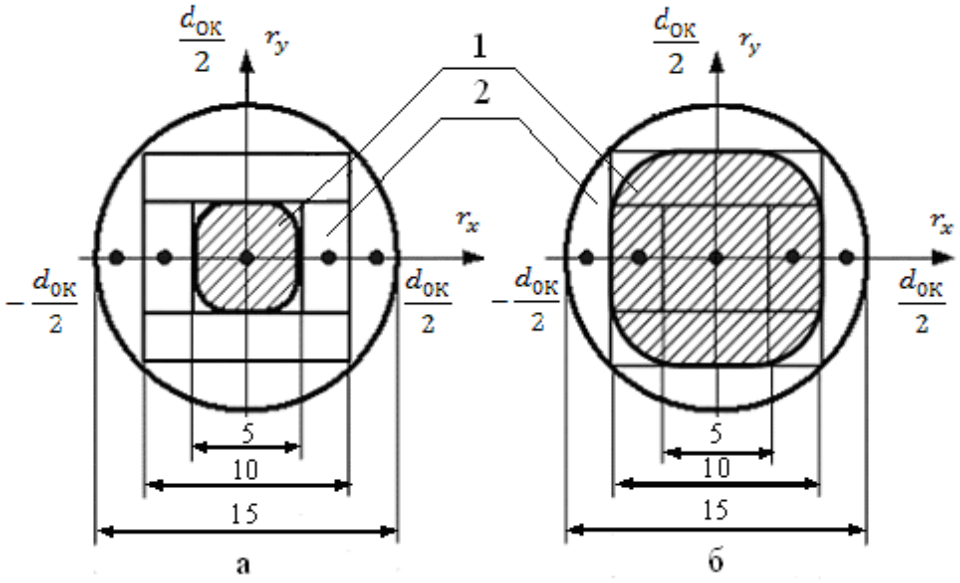


диаметр тарели, м: а – 1,0…3,0; б – 3,0…5,0; в – 5,0…7,5.
1 – тарельчатый окомкователь; 2,3 – рабочая и холостая зоны тарельчатого окомкователя; 4 – проекция ВШС на гарнисаж; 5,6 – нисходящий и восходящий потоки материалов; 7– напыленный слой шихты; 8,9 – продольный и поперечный делители напыленного слоя

Рисунок 1 – Схема получения окатышей по технологии принудительного зародышеобразования

В рабочей зоне тарели на поверхности зародышей, из которых в ходе зародышеобразования удалилось до 0,5–2,5 % влаги, по традиционной технологии (ЗО) формируется оболочка окатыша с влажностью, близкой влажности шихты. Схема формирования окатышей на зародышах показана на рисунке 2.

Механизм трещинообразования и шокового разрушения при сушке достаточно хорошо изучен [2–4]. Основной причиной трещинообразования и шокового разрушения окатышей является формирование объёмно-напряженного состояния, превышающего предел прочности окатышей. Это состояние определяется градиентом влагосодержания и температур. Неравномерное распределение влаги вызывает неравномерную усадку по сечению окатыша, ускорить которую может повышенное давление водяных паров, образующихся в центральной зоне окатышей. Особо опасное состояние возникает в начале сушки, когда удаляется капиллярно-связанная влага, поскольку связанность материала до образования сетчатых коагуляционных структур, обеспечивается преимущественно сравнительно слабыми капиллярными силами. Интенсивность влагоудаления при этом имеет максимальное значение. По данным [4] усадка офлюсованных окатышей достигает 2,9–3,0 %, что обусловлено повышенной влажностью окатышей. Уменьшение влажности окаты-



а – схема окатыша с зародышем размером $a_{зр}$ =5 мм;
б – тоже с зародышем размером $a_{зр}$ =10 мм

Рисунок 2 – Структура комбинированного окатыша, полученного по технологии принудительного зародышеобразования. Заштрихованная область 1 принадлежит зародышам, незаштрихованная область 2 принадлежит оболочке окатышей

шей снижает усадочные процессы, а ее величина зависит от размера окатышей, частиц шихты, содержания и типа связующего, пористости, скорости нагрева и температуры сушки. Между механической прочностью окатышей и термической стойкостью существует определенная связь [2,3]. В частности с увеличением пористости и размеров частиц термостойкость увеличится, но одновременно с этим снижается прочность на сжатие и истираемость. Теоретически можно предположить, что для повышения термостойкости необходимо создать такую структуру распределение влажности по сечению окатышей, которая привела бы к уменьшению градиента влагосодержания и исключила неравномерную усадку. Одним из путей повышения термостойкости может быть создание окатыша с регламентированной влажностной структурой по его сечению.

Целью работы является исследование термостойкости окатышей, полученных по технологии принудительного зародышеобразования, на основе которых определяли оптимальную влажностную структуру окатышей.

Для опытов использовали шихту на основе Тейского железорудного концентрата (фракции < 0,1 мм), содержащего 1 % бентонита в качестве связки. В шихту подавали воду и перемешивали. После этого влажную шихту протирали через сито размером 2 мм для получения равномерного состава шихты. Плотность сухой шихты составляла 2075 кг/м^3, плотность влажной ($W_ш$=8,14 %) шихты после протирки – 1375 кг/м^3. Средний размер частиц шихты составлял $d_ч$ = 0,068 мм, В экспериментах использовали окатыши, по-

лученные по технологии ЗОНД и ЗОН. По схеме ЗОНД первоначально получали зародыши кубической формы с размером граней 2–3 мм, 9–10 мм и 12–13 мм и начальной влажностью W_o, которую регулировали, меняя температуру сжатого воздуха при напылении. После этого зародыши доокомковывали, формируя оболочку окатышей. Для чего поверхность зародышей увлажняли и на их поверхность подавали влажную шихту. Кондиционный окатыш содержал в центре зародыш сферокубической формы, на который опирается оболочка окатыша (рисунок 2). Для определения термостойкости брали 20 окатышей диам. 15–16 мм. Для определения влажности зародышей, находящихся в центре окатыша $W_ц$, и влажности поверхностной оболочки окатыша $W_{пов}$ брали 10 кондиционных окатышей и отделяли оболочку от центральной части, учитывая, что центральная часть окатыша по размерам соответствовала размерам зародыша. Особенностью технологии ЗОНД являлось то, что на мелких зародышах размером 2–3 мм трудно сохранить исходную влажность в центре окатыша, поэтому соотношение $W_{пов}$ / $W_ц$ не превышало 1,25. Для окатышей, полученных на зародышах размером 9–10 и 12–13 мм, это соотношение было выше и составляло 1,72 и 2,95 соответственно.

Для получения окатышей по технологии ЗОН использовали окатыши диам. 12–13 мм, на поверхности которых формировали оболочку напылением влажной шихты в процессе работы тарельчатого окомкователя. Считали, что влажность окатышей диам. 12–13 мм не меняется в процессе напыления, а влажность оболочки рассчитывали, зная ее массовую долю и влажность кондиционного окатыша диам. 15–16 мм. Все эксперименты сравнивали с окатышами, полученными по технологии – прототипу ЗО, в которых влажность центральной части превышала влажность оболочки $W_{пов}/W_ц$ =0,90–0,95. Для анализа экспериментов использовали два параметра: отношения массы влаги поверхностного слоя ($M_{пов}$) к массе влаги центральной (зародышевой) части окатыша ($M_ц$): $M_{пов}/ M_ц$; и отношение влажности этих слоев: $W_{пов}/W_ц$. Последний параметр позволял отделить результаты экспериментов для окатышей, полученных на зародышах с различными исходными размерами, с результатами окатышей, имеющими одинаковое количество влаги в зародышах.

Методика определения термостойкости (температур трещинообразования $t_т$ и шокового разрушения $t_ш$) включала загрузку 20 окатышей в предварительно нагретую печь до заданной температуры и выдержку при этой температуре в течение 20 минут. После охлаждения окатышей визуально оценивали состояние окатышей, наличие трещин, частичное и полное разрушение окатышей. За температуру трещинообразования брали температуру, при которой хотя бы один окатыш имел трещины (рисунок 3, а). За температуру шока принимали температуру, при которой хотя бы один окатыш разрушался на несколько частей (рисунок 3, б).

Результаты экспериментов по определению температуры трещинообразования показаны на рисунке 4, а результаты определения температуры шокового разрушения приведены в таблице. Результаты определения $t_ш$ имеют достаточно большой разброс, на что указывают известные литератур-



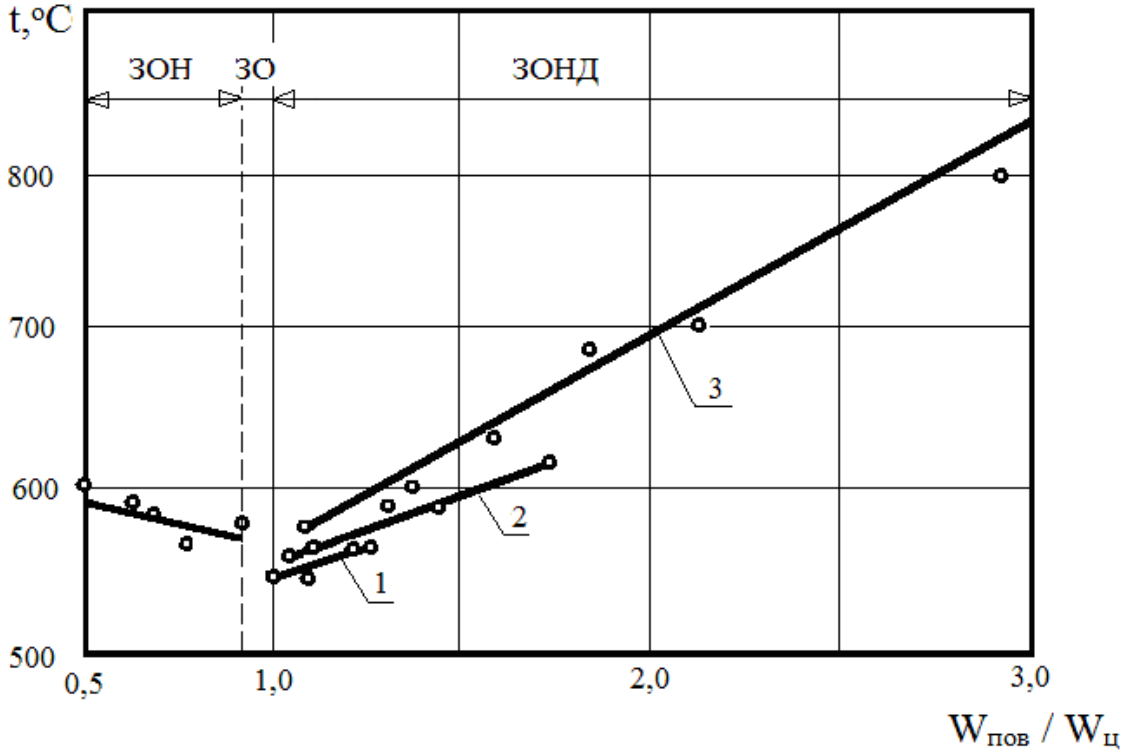
а б

Рисунок 3 – Внешний вид окатышей, подвергнутых термическому разрушению: трещинообразование – а и шоковое разрушение – б

ные источники, поэтому итоговые значения представлены в виде интервала значений. Установили, что самая низкая термостойкость ($t_т$ = 540 °С) и ($t_ш$=700–760 °С) получена для окатышей, сформированных по технологии ЗО. Эти окатыши содержат максимальное количество влаги в поверхностном слое и в центре гранулы, что непосредственно снижает границы термостойкости по вышеуказанному механизму. Для окатышей, полученных по технологии ЗОНД, максимальное количество влаги сосредоточено в поверхностном слое окатышей, а уменьшение содержания влаги, находящейся в центральной части окатыша практически линейно повышает значение $t_т$ до 800 °С ($W_{пов}/W_ц$=2,95) и $t_ш$ до 900–940 °С. Это объясняется меньшим количеством влаги и образующегося водяного пара в центральной части окатыша, что уменьшает поток влаги и облегчает диффузию пара через открытые поры большего диаметра. Доля открытых пор в зародышах технологии ЗОНД более высока, чем в технологии ЗО, и достигает 10–12 %, против 8–9 % в технологии ЗО.

С ростом размеров зародышей от 2-3 мм до 12-13 мм при постоянном соотношении $W_{пов}/W_ц$=const, температуры $t_т$ и $t_ш$ увеличиваются, поскольку расширяется зона пониженной влажности, содержащейся в центральной части окатышей. В результате чего длительность и время перемещения водяного пара из центра окатышей на его поверхность существенно сокращаются, а диффузия пара значительно облегчается, что не вызывает опасных градиентов влажности, неравномерной усадки и позволяет подвести к окатышам боле интенсивный тепловой поток.

Для влажных окатышей диаметром 16 мм и $\rho_{ок}$=3210 кг/м^3, сформированных на зародышах $d_{зр}$=2-3 мм ($W_{зр}$=2 %), отношение массы влаги на поверхности к массе влаги в центре составляет 305, а отношение их масс не превышает 75, в то время как для окатышей, полученных на зародышах диаметром 10 мм первое соотношение составляет 4,6, а втрое не превышает 1,14. Для окатышей, сформированных на зародышах диаметром 12 мм эти соотношения еще ниже: $M_{пов}/M_ц$=0,24; $M_{вл.пов.}/M_{вл.ц}$=0,96.



Диаметр зародышей: 1 – 2…3 мм; 2 – 9…10 мм; 3 – 12…13 мм

Рисунок 4 – Влияние отношения влажности поверхностного слоя к влажности центрального слоя окатышей на температуру трещинообразования

Таблица – Температура шокового разрушения окатышей

Размер зародышей и окатышей, мм	$W_{пов}/ W_{ц}$	Технологическая схема получения окатышей:		
		ЗНД	ЗОН	ЗО
2-3	1,05	700-740	-	-
	1,12	700-760	-	-
	1,20	720-780	-	-
	1,25	720-780	-	-
9-10	1,12	700-760	-	-
	1,34	720-780	-	-
	1,45	740-800	-	-
	1,72	740-800	-	-
12-13	0,62	-	740-800	-
	0,75	-	700-740	-
	1,14	700-740	-	-
	1,62	740-800	-	-
	2,15	800-840	-	-
	2,95	900-940	-	-
15-16	0,95	-	-	700-760

Для технологии ЗОН характерно обратное распределение влаги: в центральной части окатыша ее содержание максимальное и соответствует влажности окатышей, полученных по технологии ЗО ($W_ц$=8,14 %), На поверхности окатышей влажность снижена на 1,5-2,0 %, что в свою очередь позволяет облегчить диффузию пара с поверхностной части окатыша и снизить диффузионные затруднения при переносе пара из центрального слоя окатыша к поверхности. Причем близкие значения $t_т$ и $t_ш$ получены для окатышей технологии ЗО и ЗОН при $W_{пов}/W_ц>0,7$. При $W_{пов}/W_ц<0,7$ (ЗОН) температуры трещинообразования и шокового разрушения возрастают, но в меньшей степени, чем в технологии ЗОНД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павловец В.М. Принципы организации принудительного зародышеобразования в холостой зоне тарельчатого окомкователя / В. М. Павловец // Известия вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 4. – С. 3 – 6.

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

3. Маерчак Ш. Производство окатышей / Ш. Маерчак. – М.: Металлургия, 1982. – 232 с.

4. Сулименко Е.И. Производство окатышей / Е.И. Сулименко. – М.: Металлургия, 1988. – 128.

УДК 669.18

М.В. Матвеев, М.В. Темлянцев, Е.М. Запольская, К.Е. Костюченко

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

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТЕПЛОВОЙ РАБОТЫ СТЕНДОВ РАЗОГРЕВА ФУТЕРОВОК СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

В статье представлены результаты разработки комплексной детерминированной математической модели тепловой работы стендов разогрева огнеупорных футеровок сталеразливочных ковшей. Модель позволяет рассчитать процессы теплогенерации, внешнего и внутреннего теплообмена, обезуглероживания рабочего слоя углеродсодержащих огнеупоров, а также тепловой баланс стенда.

In the article the outcomes of development of complex determined mathematical model of thermal activity of benches of heating of refractory linings of ladles are shown. The model allows to calculate processes of a heat generation, external and internal heat exchange, decarbonization of a working layer and thermal balance of a bench.

Перед приемом жидкой стали футеровки сталеразливочных ковшей подвергают разогреву до температур 1100 – 1200 °С на специальных стендах. Наибольшее распространение получили стенды, отапливаемые природным газом. При разогреве наиболее часто используемых в настоящее время оксидноуглеродистых смолосвязанных футеровок одновременно протекает целый ряд взаимосвязанных тепломассообменных и физико-химических процессов. Помимо теплогенерации, внутреннего и внешнего теплообмена в рабочем слое футеровки происходит выгорание углерода, сопровождающееся экзотермическим эффектом и формированием на поверхности огнеупоров обезуглероженного слоя, имеющего более низкие эксплуатационные свойства. Взаимное влияние тепло- и массообменных процессов затрудняет разработку рациональных и оптимальных технологических режимов разогрева футеровки. Эта задача становится все более сложной и многофакторной. Однако, она может быть решена с применением комплексных математических моделей.

До настоящего времени учеными было разработано достаточно много различных моделей [1 – 10], однако большинство из них имеют ряд существенных недостатков. Например, рассматриваемые модели позволяют моделировать исключительно стационарные температурные поля или рассчитывать распределение температур только в одно- или двухслойной футеровках. Ряд имеющихся моделей носит не комплексный характер, например, моделируют тепловую работу стенда и футеровки только на стадии разогрева и не учиты-

вают теплообменные процессы при транспортировании расплава, или не позволяют рассчитывать тепловой баланс стенда и расходы топлива на разогрев.

В связи с этим применение комплексных многофакторных детерминированных математических моделей, позволяющих исследовать тепловую работу стендов и футеровок на стадии разогрева, а также транспортирования расплава, является эффективным и относительно малозатратным методом теплотехнических исследований, а их разработка не теряет своей актуальности.

Для комплексного исследования тепловой работы ковшевых футеровок разработана детерминированная математическая модель. Она имеет блочную структуру, включающую следующие основные (укрупненные) блоки:

1 – расчет процессов теплогенерации;

2 – расчет внешнего теплообмена излучением и конвекцией во внутреннем пространстве ковша;

3 – расчет внутреннего теплообмена, нестационарных температурных полей в футеровке;

4 – расчет глубины обезуглероженного слоя футеровки;

5 – расчет теплового баланса процессов разогрева футеровки и охлаждения расплава.

Структура математической модели, определяемые параметры и величины, перечень блоков, используемых для моделирования теплового состояния футеровки на различных технологических операциях представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Структура математической модели: + и – используемые и неиспользуемые блоки на соответствующих технологических операциях

При разработке детерминированной модели была поставлена задача комплексного рассмотрения стадий разогрева ковша, транспортирования расплава и охлаждения футеровки с возможностью учета изменения теплового состояния огнеупоров при промежуточных операциях, например, охлаждении футеровки после разогрева при транспортировании ковша под разливку.

Расчет полного горения газообразного топлива

Теплотехнический расчет полного горения газообразного топлива проводили по стандартной методике представленной в работе [11].

Содержание, % водяного пара в газе и значение коэффициента K пересчета определяли по следующим формулам:

$$H_2O = \frac{100d}{803{,}6 + d}, \quad (1)$$

$$K = 1 - 0{,}01 \cdot H_2O, \quad (2)$$

где d – влагосодержание газа, г/м^3.

Содержание i-го компонента во влажном газе рассчитывали по выражению:

$$y_i^{вл} = y_i^c \cdot K, \quad (3)$$

где y_i^c – содержание компонента в сухом газе.

Низшую теплоту сгорания топлива, кДж/м^3 определяли по формуле:

$$Q_н^p = 127{,}7 \cdot CO + 108 \cdot H_2 + 358 \cdot CH_4 + 590 \cdot C_2H_4 + 555 \cdot C_2H_2 + 636 \cdot C_2H_6 + 913 \cdot C_3H_8 + 1185 \cdot C_4H_{10} + 1465 \cdot C_5H_{12} + 234 \cdot H_2S, \quad (4)$$

где CO, H_2,... – содержание компонента в газе, %.

Теоретическое количество, м^3/м^{3}окислителя, необходимое для горения 1 м^3 газа определяли по формуле:

$$L_0 = \frac{1}{O'_2} \cdot \left(0{,}5 \cdot H_2 + 0{,}5 \cdot CO + \sum \left(n + \frac{m}{4} \right) \cdot C_n H_m + 1{,}5 \cdot H_2S - O_2 \right), \quad (5)$$

где O'_2 – содержание кислорода в сухом окислителе, %.

Теоретическое количество, м^3/м^3 влажного окислителя находили по уравнению:

$$L_0^T = L_0 \cdot (1 + 0{,}001244 \cdot d'), \quad (6)$$

где d' – влагосодержание окислителя, г/м^3.

Действительное количество окислителя, подаваемое на горение, рассчитывали по соотношению:

$$L_n = n \cdot L_0^T, \quad (7)$$

где n – коэффициент избытка окислителя, зависящий от типа горелочного устройства и температурного режима разогрева.

Для полного горения газообразного топлива состав и количество продуктов сгорания определяли по выражениям:

$$V_{CO_2} = 0{,}01 \cdot (CO_2 + CO + \sum n \cdot C_n H_m), \quad (8)$$

$$V_{H_2O} = 0,01 \cdot \left(H_2O + H_2 + H_2S + \sum \frac{m}{2} \cdot C_n H_m \right) + 0,001244 \cdot d' \cdot L_n, \quad (9)$$

$$V_{N_2} = 0,01 \cdot (N_2 + L_n \cdot N'_2). \quad (10)$$

$$V_{SO_2} = 0,01 \cdot (H_2S + SO_2), \quad (11)$$

$$V_{O_2} = 0,01 \cdot O_2^{/} (n-1) \cdot L_0^T, \quad (12)$$

где $N_2^{/}$ – содержание азота в окислителе, %.

Суммарный объем продуктов сгорания

$$V_д = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{SO_2} + V_{N_2} + V_{O_2}. \quad (13)$$

Состав продуктов сгорания в объемных процентах рассчитывали по формулам:

$$R_i = \frac{V_i}{V_д} \cdot 100\%$$
$$\sum R_i = 100\% \quad (14)$$

Калориметрическую температуру горения – максимальную температуру, которую могли бы иметь продукты сгорания при полном сгорании топлива в адиабатических условиях с учетом физического тепла топлива и окислителя, определяли по уравнению:

$$t_{кл} = \frac{Q_н^р + L_n \cdot c_в \cdot t_в + c_г \cdot t_г}{V_д \cdot c_д}, \quad (15)$$

где $c_В$, $c_Г$ и $c_д$ – теплоемкости окислителя, газа и дыма соответственно, кДж/(м^3·К); $t_В$ и $t_Г$ – температуры подогрева окислителя и газа, °С.

Поскольку $c_д = f(t_{кл})$, калориметрическую температуру горения находили в результате совместного решения следующих выражений:

$$i_0 = \frac{Q_H^P + L_n \cdot c_В \cdot t_В + c_Г \cdot t_Г}{V_д}; \qquad i'_0 = c_д(t_{кл}) \cdot t_{кл}, \quad (16)$$

где $c_д(t_{кл})$, – теплоемкость продуктов сгорания при температуре $t_{кл}$, кДж/(м^3·К); i_0 и $i_0^{/}$ – энтальпии, кДж/м^3.

Теплоемкости C_i, кДж/(м^3·К) индивидуальных газов в зависимости от температуры определяли по уравнениям, предложенным в работе [12]. Теплоемкость C, кДж/(м^3·К) смеси газов определяем с учетом свойства аддитивности по формуле:

$$C = \sum_{i=1}^{n} 0,01 \cdot R_i \cdot C_i. \quad (17)$$

Итерационные процессы поиска температуры горения реализовали с помощью метода половинного деления [11].

Расчет внешнего теплообмена

При разогреве футеровки плотность q, Вт/м^2 теплового потока излучением и конвекцией от раскаленных продуктов сгорания, содержащих трехатомные газы, к поверхности футеровки, рассчитывали по соотношению [13]

$$q = C_0 \cdot \varepsilon_{пр} \cdot \left(\left(\frac{T_c}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \right) + \alpha_K \cdot (T_c - T_1), \quad (18)$$

где C_0= 5,67 Вт/(м^2·К^4) – коэффициент излучения абсолютно «черного» тела; $\varepsilon_{пр}$ – приведенная степень черноты в системе «серый» газ – «серая» кладка; T_c и T_1 – температуры среды и поверхности футеровки, К; α_K – коэффициент теплоотдачи конвекцией, Вт/(м^2·К).

В зависимости от целей, в которых используется модель, расчеты можно проводить принимая граничные условия I рода на внутренней поверхности футеровки, т.е. температуру поверхности задают функцией от времени. Этот режим соответствует разогреву с постоянной скоростью увеличения температуры футеровки или выдержке при постоянной температуре поверхности. Модель можно использовать для расчетов нагрева при граничных условиях III рода. В этом случае температуру среды задают как функцию от времени.

При отличии закона изменения температуры t_1 поверхности футеровки или t_c среды во времени от линейного при моделировании использовали соотношение [11]

$$t = t_0 + A_1 \left(1 - \exp\left(-B_1 \frac{\tau_i}{\tau} \right) \right), \quad (19)$$

где t_0 – начальная температура поверхности или среды, °С; A_1, B_1 – эмпирические коэффициенты, зависящие от режима нагрева; τ_i – текущий i-ый момент времени от начала нагрева, мин; τ – суммарное время нагрева, мин.

Приведенную степень черноты в системе серый газ – серая кладка определяли по соотношению [13]

$$\varepsilon_{пр} = \varepsilon_г \, (\varepsilon_ф + 1)/2, \quad (20)$$

где $\varepsilon_г$ и $\varepsilon_ф$ – степень черноты газа (продуктов сгорания), находящихся в рабочем пространстве ковша и поверхности рабочего слоя футеровки.

Степень черноты продуктов сгорания, содержащих в своем составе CO_2 и H_2O, вычисляли с учетом свойства аддитивности:

$$\varepsilon_г = \varepsilon_{CO_2} + \beta \varepsilon_{H_2O}, \quad (21)$$

где ε_{CO_2} и ε_{H_2O} – степени черноты соединений CO_2 и H_2O; β – поправочный коэффициент, учитывающий неодинаковую степень влияния толщины газового слоя и парциального давления P_{H_2O} на энергию излучения водяных паров.

Степень черноты излучающих газов CO_2, H_2O и SO_2 рассчитывали по формулам [11, 12]

$$\varepsilon_{R_{O_2}} = e^{\left(-\left(1{,}4918 + 0{,}3980 \cdot \left(P_{R_{O_2}} \cdot l_{эф} \right)^{-0{,}2609} + \left(0{,}053 - 0{,}1239 \cdot \left(P_{R_{O_2}} \cdot l_{эф} \right)^{0{,}1718} \right) \cdot 0{,}01 \cdot t_г + \left(0{,}003504 + 0{,}0009446 \cdot \left(P_{R_{O_2}} \cdot l_{эф} \right)^{0{,}5470} \right) \cdot \left(0{,}01 \cdot t_г^{\,2} \right) \right) \right)}, \quad (22)$$

$$\varepsilon_{R_{H_2O}} = e^{\left(0{,}5708 - 1{,}2016 \cdot \left(P_{H_2O} \cdot l_{эф} \right)^{-0{,}2146} - \left(0{,}0038 + 0{,}05133 \cdot \left(P_{H_2O} \cdot l_{эф} \right)^{-0{,}2105} \right) \cdot 0{,}01 \cdot t_г \right)}, \quad (23)$$

$$\beta = 1 + \left(-0{,}5 + 5{,}3114 \cdot \left(P_{H_2O} \cdot l_{эф} \right)^{-0{,}01191} \right) \cdot P_{H_2O}^{\,0{,}74 + 0{,}03705 \cdot \left(P_{H_2O} \cdot l_{эф} \right)^{-0{,}1561}}, \quad (24)$$

где $P_{R_{O_2}} = P_{CO_2} + P_{SO_2}$ – парциальное давление соединений CO_2 и SO_2, численно равное суммарной доле этих газов в продуктах сгорания при атмосферном давлении, бар; $l_{эф}$ – эффективная длина пути луча, м; $t_Г$ – температура газа, °С.

Эффективную длину пути луча определяли по соотношению:

$$l_{эф} = 3,6 \cdot \frac{V_{г.п.}}{F_{кл}}, \qquad (25)$$

где $V_{г.п.}$ – объем внутреннего пространства ковша, м^3; $F_{кл}$ – площадь поверхности кладки, ограничивающей газовый объем, м^2.

Коэффициент $\alpha_к$ теплоотдачи конвекцией от раскаленных газов к футеровке в зависимости от конструкции стенда и горелочного устройства принимали равным от 30 до 80 Вт/(м^2·К).

На внешней стороне кожухе футеровки ковша для всех случаев расчета задавали граничное условие III рода. Коэффициент теплоотдачи от кожуха в окружающую среду определяли по соотношению [11]

$$\alpha_с = 4,8\ (t_к - t_{о.с})^{\,0,25}, \qquad (26)$$

где $t_к$ – температура кожуха ковша, °С; $t_{о.с}$ – температура окружающей среды, °С.

Расчет нагрева и охлаждения футеровки

Для моделирования температурных полей в футеровке использовали метод конечных разностей (МКР). С его помощью решали дифференциальное уравнение теплопроводности с одномерным температурным полем для многослойной пластины, слои которой выполнены из различных материалов с переменными теплофизическими свойствами:

$$c(t)\rho(t)\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(t)\frac{\partial t}{\partial x}\right); \qquad (27)$$

здесь c – теплоемкость; t – температура; ρ – плотность; τ – время; λ – коэффициент теплопроводности; $0 \le x \le X$, X – толщина футеровки.

Дифференциальное уравнение (27) дополнили следующими краевыми условиями:

1) *граничными*, – при разогреве футеровки реализованы несимметричный нагрев и охлаждение; граничные условия задавали для поверхностей рабочего «р» слоя и кожуха «к» индивидуально, при нагреве и охлаждении при граничных условиях III рода:

$$-\left(\lambda_р(t)\frac{\partial t_р}{\partial x}\right)_р = \alpha_\Sigma^р (t_с^р - t_1^р); \qquad (28)$$

$$-\left(\lambda_к(t)\frac{\partial t_к}{\partial x}\right)_к = \alpha_с^к (t_к^к - t_{о.с}^к), \qquad (29)$$

Коэффициенты теплоотдачи на внутренней поверхности футеровки и на кожухе рассчитывали, используя соотношения (18) и (26).

При транспортировании расплава на внутренней поверхности футеровки принимали граничные условия I рода

$$t_1^р = t_р, \qquad (30)$$

где $t_р$ – температура расплава стали, °С.

На границах слоев принимали идеальный тепловой контакт.

2) *теплофизическими,* – коэффициенты теплоемкости *с*, кДж/(кг · К), теплопроводности λ, Вт/(м · К), заданы функциями от средней температуры $t_{ср}$ подслоя [11]; плотность слоев футеровки ρ, кг/м^3, считали постоянной во всем исследуемом температурном интервале.

3) *начальными,* – нагрев футеровки проводят с холодного состояния, начальное распределение температуры по сечению футеровки задано равномерным ($t_0(x)$ = const = 20 °С), возможно задание любого начального распределения температур ($\Delta t_0 \neq 0$) по сечению футеровки.

4) *геометрическими,*– при разогреве и охлаждении футеровки решали несимметричную задачу внутреннего теплообмена, характерный размер принимали равным толщине футеровки.

Дифференциальное уравнение теплопроводности (27) аппроксимировали в прямоугольной системе координат по оси *x*. Схема расчетной сеточной модели с узлами на границах элементарных слоев и границах временных интервалов *j* представлена на рисунке 2. В качестве базового варианта модели использовали четырехслойную систему, т.е. футеровку состоящую из рабочего, арматурного, теплоизоляционного слоев и кожуха. Для моделирования температурных полей использовали равномерную (Δx = const) в пределах каждого слоя сетку. Каждый слой разбивали на пять подслоев. Шаг по координате в каждом слое определяли по соотношениям $\Delta x_р = \delta_р/5$; $\Delta x_а = \delta_а/5$; $\Delta x_т = \delta_т/5$; $\Delta x_к = \delta_к/5$; где $\delta_р$, $\delta_а$, $\delta_т$ и $\delta_к$ – толщины рабочего, арматурного, теплоизоляционного слоев и кожуха соответственно, м.

Временные интервалы Δτ определяли из условий устойчивости решения [11].

Из аппроксимированного уравнения (27) находили температуры Δt_i во всех внутренних узлах сеточной модели, изменение которой в пограничных слоях определяли с учетом температур на границах сеточной области (поверхностях сопряжения).

Температуры на поверхностях сопряжения индивидуально для внутренней поверхности футеровки и кожуха находили из граничных условий, связывающих внешний и внутренний теплообмен. Коэффициент теплопроводности в пограничных слоях определяли при средней температуре в пограничном полуслое (рисунок 2 штрих-пунктирные линии), толщины которых равны $\Delta x_р/2$ и $\Delta x_к/2$. Искомые температуры поверхности находили с помощью метода последовательных приближений.

Расчет нового распределения температур в узлах сеточной области определяли по формуле

$$t_{i,j+1} = t_{i,j} + \Delta t_i. \qquad (31)$$

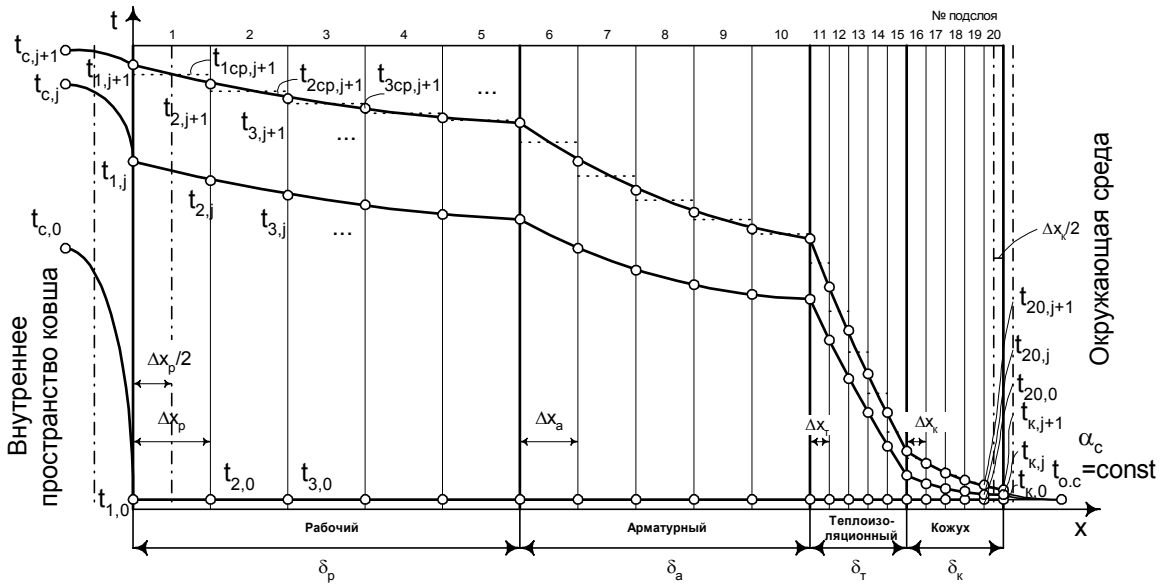


Рисунок 2 – Схема сеточной модели

Расчет физико-химических процессов обезуглероживания футеровки

Расчет глубины обезуглероженного слоя проводили на основе закона квадратного корня, который отражает диффузионный механизм обезуглероживания. Принимали, что глубина этого слоя в зависимости от времени нагрева рассчитывается по соотношению

$$\delta_{об} = k\sqrt{\tau_в}\,, \qquad (32)$$

где k – константа скорости обезуглероживания, мм/мин^{0,5}; $\tau_в$ – время выдержки огнеупора при постоянной температуре, мин.

Для выражения (32) принимали, что константа скорости окисления подчиняется уравнению Аррениуса, которое имеет вид

$$k = A\exp\left(-\frac{B}{T}\right), \qquad (33)$$

где A и B – эмпирические коэффициенты, зависящие от химического состава огнеупора, атмосферы и других факторов, мм/мин^{0,5} [14], К; T – температура слоя, К.

Поскольку интенсификация обезуглероживания начинается приблизительно при температуре 600 °С, его расчет начинали в момент времени $\tau_о$ при достижении заданной температуры $t_{ок}$ на поверхности огнеупора.

Уравнения (32) и (33) предназначены для расчета толщины обезуглероженного слоя при постоянной температуре поверхности огнеупора. В связи с этим непрерывную траекторию изменения температуры поверхности $t = f(\tau)$ заменяли отрезками продолжительностью $\Delta\tau$, при этом принимали, что на участке $\Delta\tau$ температура поверхности огнеупора t постоянна и равна средней температуре $t_i^{ср}$ поверхности в i-ом временном интервале. Таким образом, на каждом i-ом временном интервале рассчитывали прирост толщины обезуглероженного слоя $\delta_{об.i}$.

Суммируя прирост обезуглероженного слоя на каждом временном интервале, определяли общий обезуглероженный слой за весь период нагрева по следующему выражению:

$$\delta_{об} = \sum_{i=1}^{n} \Delta\delta_{об.i} \ . \qquad (34)$$

Расчет теплового баланса

Тепловой баланс рассчитывали за текущий временной интервал (шаг по времени) и суммарный – за весь период разогрева. Принимали, что проводится разогрев предварительно просушенной футеровки, соответственно потери тепла на нагрев и испарение влаги близки к нулю.

Приходные статьи определяли по соотношениям:

1) Химическое тепло топлива, кДж,

$$Q_т^{х} = 3600 \cdot B_т \cdot Q_н^{р} \cdot \Delta\tau, \qquad (35)$$

где $B_т$ – расход топлива, м^3/ч; $\Delta\tau$ – временной интервал, с.

2) Физическое тепло воздуха (рассчитывается при наличии на стенде подогрева окислителя, идущего на горение), кДж,

$$Q_в^{ф} = 3600 \cdot B_т \cdot L_n \cdot c_в \cdot t_в \cdot \Delta\tau, \qquad (36)$$

3) Физическое тепло газа (рассчитывается при наличии на стенде подогрева газа, идущего на горение), кДж,

$$Q_г^{ф} = 3600 \cdot B_т \cdot c_г \cdot t_г \cdot \Delta\tau, \qquad (37)$$

4) Химическое тепло обезуглероживания огнеупора, кДж,

$$Q_{об}^{х} = 339 \cdot (C_н - C_к) \cdot \rho_р \cdot V_{об}, \qquad (38)$$

где $C_н$ и $C_к$ – начальное и конечное (остаточное) содержание углерода в обезуглероженном слое огнеупора, % (по массе); $\rho_р$ – плотность рабочего слоя огнеупора, кг/м^3; $V_{об}$ – объем обезуглероженного слоя футеровки, м^3.

Объем обезуглероженного слоя футеровки ($V_{об}^{с}$ стен и днища $V_{об}^{д}$) определяли по соотношению

$$V_{об} = V_{об}^{с} + V_{об}^{д} = 2 \cdot \pi \cdot 0{,}5 \cdot (R_1 + R_2) \cdot \delta_{об} \cdot h + \pi \cdot R_2^{2} \cdot \delta_{об}, \qquad (39)$$

где R_1 и R_2 – радиусы футеровки в верхней части ковша и в области днища соответственно, м; $\delta_{об}$ – глубина обезуглероженного слоя футеровки, м; h – высота стен ковша, м.

Расходные статьи рассчитывали по соотношениям:

1) Тепло, аккумулируемое футеровкой $Q_{акк.ф}$, кДж определяли как сумму тепла, аккумулированного рабочим $Q_{акк.р}$, кДж арматурным $Q_{акк.а}$, кДж теплоизоляционным $Q_{акк.т}$, кДж слоями и кожухом $Q_{акк.к}$, кДж

$$Q_{акк.ф} = Q_{акк.р} + Q_{акк.а} + Q_{акк.т} + Q_{акк.к}, \qquad (40)$$

$$Q_{акк.р} = m_р \cdot (t_{р,ср}^{к} \cdot c_р^{к} - t_{р,ср}^{н} \cdot c_р^{н}), \qquad (41)$$

$$Q_{акк.а} = m_а \cdot (t_{а,ср}^{к} \cdot c_а^{к} - t_{а,ср}^{н} \cdot c_а^{н}), \qquad (42)$$

$$Q_{акк.т} = m_т \cdot (t_{т,ср}^{к} \cdot c_т^{к} - t_{т,ср}^{н} \cdot c_т^{н}), \qquad (43)$$

$$Q_{акк.к} = m_к \cdot (t_{к,ср}^{к} \cdot c_к^{к} - t_{к,ср}^{н} \cdot c_к^{н}), \qquad (44)$$

где $m_р$, $m_а$, $m_т$, $m_к$ – масса слоев футеровки, кг; $t_{р,ср}^{к}$, $t_{а,ср}^{к}$, $t_{т,ср}^{к}$, $t_{к,ср}^{к}$ – средние конечные температуры слоев футеровки, °С; $t_{р,ср}^{н}$, $t_{а,ср}^{н}$, $t_{т,ср}^{н}$, $t_{к,ср}^{н}$ – средние начальные температуры слоев футеровки, °С; $c_р^{к}$, $c_а^{к}$, $c_т^{к}$, $c_к^{к}$ – теплоемкости слоев футеровки при соответствующей конечной средней температуре слоев, кДж/(кг · К); $c_р^{н}$, $c_а^{н}$, $c_т^{н}$, $c_к^{н}$ – теплоемкости слоев футеровки при соответствующей начальной средней температуре слоев, кДж/(кг · К).

2) Потери тепла теплопроводностью через футеровку в окружающую среду, кДж

$$Q_т = 0{,}001 \cdot \alpha_с \cdot (t_к - t_{о.с}) \cdot F_к \cdot \Delta\tau, \qquad (45)$$

где $F_к$ – площадь теплоотдающей поверхности (крышки, дна и стенок кожуха ковша), м^2.

3) Потери тепла с уходящим дымом, кДж

$$Q_д = 3600 \cdot B_т \cdot V_д \cdot t_{ух} \cdot c_{ух} \cdot \Delta\tau, \qquad (46)$$

где $t_{ух}$ и $c_{ух}$ – температура и теплоемкость уходящих из полости ковша продуктов сгорания, °С и кДж/(м^3 · К).

4) Потери тепла в результате химического недожога, кДж,

$$Q_{хн} = 3600 \cdot k_н \cdot B_т \cdot Q_н^{р} \cdot \Delta\tau, \qquad (47)$$

где $k_н$ – коэффициент учитывающий химический недожег (для газообразного топлива обычно не более 0,01 – 0,03); если химический недожег отсутствует, то $k_н = 0$.

5) Потери тепла с водой (определяются в случае наличия водоохлаждаемых элементов, горелка и т.п.), кДж,

$$Q_{вод} = G_{вод} \cdot c_{вод} \cdot \Delta t_{вод} \cdot \Delta\tau, \qquad (48)$$

где $G_{вод}$ – расход воды, м^3/с; $c_{вод}$ – теплоемкость воды, кДж/(м^3 · К); $\Delta t_{вод}$ – разность температур воды на входе и выходе из системы водяного охлаждения, °С.

6) Потери тепла излучением через технологические щели (зазор между крышкой стенда и ковшом), кДж, определяли по соотношениям представленным в работе [15]

$$Q_{изл} = 0{,}001 \cdot \varepsilon_п \cdot C_0 \cdot \varphi \cdot \left(\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{о.с}}{100} \right)^4 \right) \cdot F_п \cdot \Delta\tau, \qquad (49)$$

где $\varepsilon_п$ – коэффициент излучения проема; φ – коэффициент диафрагмирования, зависящий от высоты и глубины проема [15]; $F_п$ – площадь проема, м^2.

7) Неучтенные тепловые потери принимали равными 10 % от суммы статей, которые не зависят от расхода топлива, и определяли по соотношению:

$$Q_н = 0{,}1 \cdot (Q_{акк.ф} + Q_т + Q_{вод}). \qquad (50)$$

Для нахождения расхода топлива сумму приходных статей приравнивали к сумме расходных статей

$$Q_т^{х} + Q_в^{ф} + Q_г^{ф} + Q_{об}^{х} = Q_{акк.ф} + Q_т + Q_д + Q_{хн} + Q_{вод} + Q_{изл} + Q_н. \qquad (51)$$

Расход топлива, м^3/ч определяли по выражению:

$$B_т = [m_р \cdot (t_{р,ср}^{к} \cdot c_р^{к} - t_{р,ср}^{н} \cdot c_р^{н}) + m_а \cdot (t_{а,ср}^{к} \cdot c_а^{к} - t_{а,ср}^{н} \cdot c_а^{н}) + m_т \cdot (t_{т,ср}^{к} \cdot c_т^{к} - t_{т,ср}^{н} \cdot c_т^{н}) + m_к \cdot (t_{к,ср}^{к} \cdot c_к^{к} - t_{к,ср}^{н} \cdot c_к^{н}) + 0{,}001 \cdot \alpha_с \cdot (t_к - t_{о.с}) \cdot F_к \cdot \Delta\tau + G_{вод} \cdot c_{вод}$$

$$\cdot \Delta t_{\text{вод}} \cdot \Delta\tau + 0{,}001 \cdot \varepsilon_{\text{п}} \cdot C_0 \cdot \varphi \cdot \left(\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{о.с}}}{100} \right)^4 \right) \cdot F_{\text{п}} \cdot \Delta\tau + 0{,}1 \cdot (m_{\text{р}} \cdot (t_{\text{р,ср}}{}^{\text{к}} \cdot c_{\text{р}}{}^{\text{к}} - t_{\text{р,ср}}{}^{\text{н}} \cdot c_{\text{р}}{}^{\text{н}}) + m_{\text{а}} \cdot (t_{\text{а,ср}}{}^{\text{к}} \cdot c_{\text{а}}{}^{\text{к}} - t_{\text{а,ср}}{}^{\text{н}} \cdot c_{\text{а}}{}^{\text{н}}) + m_{\text{т}} \cdot (t_{\text{т,ср}}{}^{\text{к}} \cdot c_{\text{т}}{}^{\text{к}} - t_{\text{т,ср}}{}^{\text{н}} \cdot c_{\text{т}}{}^{\text{н}}) + m_{\text{к}} \cdot (t_{\text{к,ср}}{}^{\text{к}} \cdot c_{\text{к}}{}^{\text{к}} - t_{\text{к,ср}}{}^{\text{н}} \cdot c_{\text{к}}{}^{\text{н}}) + 0{,}001 \cdot \alpha_{\text{с}} \cdot (t_{\text{к}} - t_{\text{о.с}}) \cdot F_{\text{к}} \cdot \Delta\tau + G_{\text{вод}} \cdot c_{\text{вод}} \cdot \Delta t_{\text{вод}} \cdot \Delta\tau + 0{,}001 \cdot \varepsilon_{\text{п}} \cdot C_0 \cdot \varphi \cdot \left(\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{о.с}}}{100} \right)^4 \right) \cdot F_{\text{п}} \cdot \Delta\tau) - 339 \cdot (C_{\text{н}} - C_{\text{к}}) \cdot \rho_{\text{р}} \cdot V_{\text{об}}] / [3600 \cdot Q_{\text{н}}^{\text{р}} \cdot \Delta\tau + 3600 \cdot L_n \cdot c_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}} \cdot \Delta\tau + 3600 \cdot c_{\text{г}} \cdot t_{\text{г}} \cdot \Delta\tau - 3600 \cdot V_{\text{д}} \cdot t_{\text{ух}} \cdot c_{\text{ух}} \cdot \Delta\tau - 3600 \cdot k_{\text{н}} \cdot Q_{\text{н}}^{\text{р}} \cdot \Delta\tau]. \quad (52)$$

Долю каждой приходной и расходной статей определяли в процентах от суммы прихода и расхода тепла соответственно.

При транспортировании и разливке расплава на основе теплового баланса определяли изменение средней температуры жидкой стали и скорость ее охлаждения. Для этого использовали балансовое уравнение

$$m_{\text{ст}} \cdot c_{\text{ст}} \cdot (t_{\text{ст}}{}^{\text{н}} - t_{\text{ст}}{}^{\text{к}}) = Q_{\text{акк.ф}} + Q_{\text{т}} + Q_{\text{н}}, \quad (53)$$

где $m_{\text{ст}}$ и $c_{\text{ст}}$ – масса и теплоемкость расплава стали, кг и кДж/(кг · К); $t_{\text{ст}}{}^{\text{н}}$ и $t_{\text{ст}}{}^{\text{к}}$ – средние по объему начальная и конечная температуры жидкой стали, °С.

Среднюю температуру жидкой стали после нахождения в ковше в течение временного интервала $\Delta\tau$ определяли по соотношению

$$t_{\text{ст}}{}^{\text{к}} = t_{\text{ст}}{}^{\text{н}} - (Q_{\text{акк.ф}} + Q_{\text{т}} + Q_{\text{н}}) / (m_{\text{ст}} \cdot c_{\text{ст}}), \quad (54)$$

а скорость охлаждения расплава $\nu_{\text{р}}$, °С/с рассчитывали по формуле:

$$\nu_{\text{р}} = (t_{\text{ст}}{}^{\text{н}} - t_{\text{ст}}{}^{\text{к}}) / \Delta\tau. \quad (55)$$

Проверка адекватности и точности математической модели

Для проверки адекватности и точности представленной математической модели проведена серия промышленных экспериментов на газовом стенде разогрева футеровок 130-т сталеразливочных ковшей. Рабочий слой футеровки толщиной 178 мм выполнен из периклазоуглеродистых огнеупоров, арматурный – 80 мм из огнеупоров марки МКРКП-45, теплоизоляционный – 10 мм из асбеста марки КАОН, кожух – 24 мм из стали. Стенд отапливался природным газом следующего состава: 90,45 % CH_4; 2,39 % N_2; 0,48 % CO_2; 3,88 % C_2H_6; 2,80 % C_3H_8. Расход газа при проведении экспериментов был постоянным и составлял 190 м^3/ч. В качестве окислителя использовали атмосферный воздух. Конструкцией горелочного устройства предусмотрена раздельная подача вентиляторного и сжатого воздуха, при проведении экспериментов расходы которых были постоянными и составляли 1900 и 400 м^3 соответственно. Водоохлаждаемые элементы в конструкции стенда отсутствовали. Время разогрева составляло 22 ч. Перед проведением разогрева футеровка была просушена. Для измерения температур поверхности рабочего слоя и кожуха использовали тепловизор Flir. Температуру на стыке рабочего и арматурного слоев замеряли хромель-алюмелевой термопарой, замурованной в футеровку. На разработанной математической модели воспроизвели промышленные эксперименты. Учитывая ограниченное количество измеряемых и контролируемых параметров, на промышленном стенде для проверки адекватности и точности

математической модели в качестве основных параметров выбрали расход топлива, температуры поверхности рабочего слоя, на стыке рабочего и арматурного слоев, кожуха.

На рисунке 3 показаны результаты сопоставления одного из промышленных экспериментов и математического моделирования. Анализ результатов показал, что погрешность расчета расхода топлива для проведенной серии промышленных экспериментов не превышает 1 – 11 %. Наибольшая погрешность расчета этого параметра соответствует инерционному периоду (иррегулярному режиму) разогрева футеровки, соответствующему первым 2 – 3 ч от начала разогрева, при котором тепловая волна не дошла до кожуха.

При моделировании температурных полей наиболее важным является определение теплового состояния футеровки в конце разогрева. Погрешность расчетов температуры поверхности рабочего слоя не превышает в среднем ± 5 – 25 °С. Погрешность этой величины на стыке рабочего и арматурного слоев достигает 30 – 50 °С. Это связано с более высокой погрешностью измерений термопары, замурованной в футеровку. Погрешность расчетов температуры кожуха в конце нагрева составила всего 5 – 10 °С.

Глубина обезуглероженного слоя огнеупоров рабочего слоя футеровки по результатам моделирования составила 10,2 мм, при промышленных экспериментах – 9 – 11 мм.

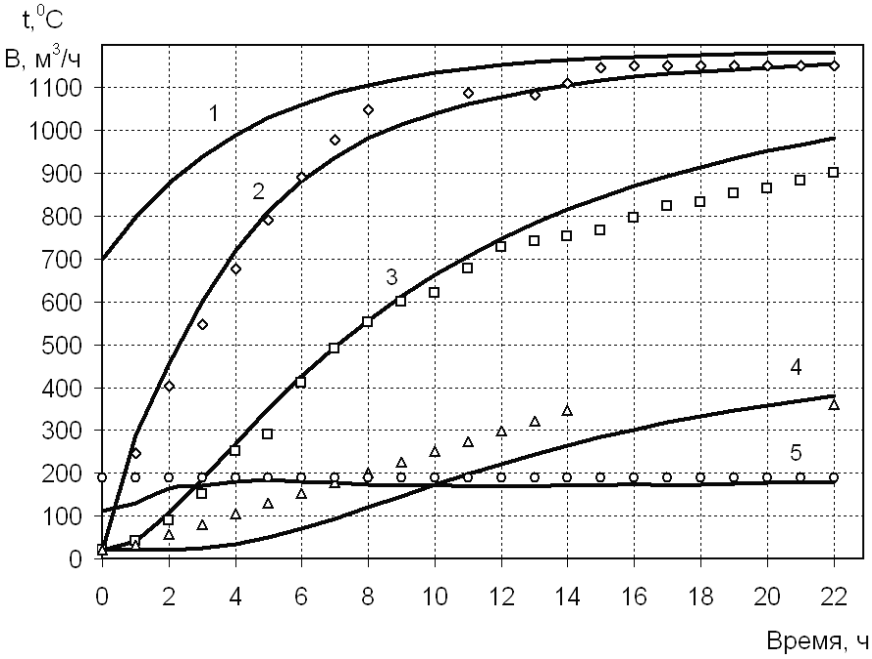


Рисунок 3 – Сопоставление результатов промышленного эксперимента (точки) и математического моделирования (сплошные линии) 1 – температура греющей среды (уходящих из полости ковша продуктов сгорания), 2 – температура поверхности рабочего слоя, 3 – температура на стыке рабочего и арматурного слоев, 4 – температура кожуха, 5 – расход топлива

Принимая во внимание комплексность математической модели, возможность учета взаимосвязи факторов и процессов, имеющих различную фи-

зическую природу, а также ее область применения и назначение, модель признана достоверной, а ее точность – удовлетворительной для прогнозных и инженерных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка и внедрение футерованной крышки для стендов сушки и разогрева сталеразливочных ковшей и новых режимов их тепловой обработки / А.С. Безчерев, Н.И. Горлач, Ю.Н. Попов [и др.] // Бюл. НТИ: Черная металлургия. – 2009. – № 5. – С. 62 – 67.

2. Тепловая модель нагрева сталеразливочных ковшей / Х. Пфайфер, Ф. Фетт, Х. Шеффер [и др.] // Черные металлы. – 1985. – № 14. – С. 3 – 8.

3. Математическое моделирование тепловых процессов в ковше при внепечном производстве ферросплавов / О.С. Бобкова, С.А. Крупенников, А.М. Топтыгин [и др.] // Изв. вузов Черная металлургия. – 1986. – № 9. – С. 101 – 113.

4. Режимы отопления сталеразливочного ковша / Ф.Р. Шкляр, В.М. Малкин, В.А. Коршунов [и др.] // Изв. вузов Черная металлургия. – 1990. – № 4. – С. 84, 85.

5. Математическая модель тепловой работы сталеразливочного ковша / Ф.Р. Шкляр, В.М. Малкин, В.А. Коршунов [и др.] // Изв. вузов Черная металлургия. – 1991. – № 2. – С. 91 – 93.

6. Сущенко А.В. Математическое моделирование процессов сушки и разогрева футеровки сталеразливочного ковша / А.В. Сущенко, А.И. Травинчев, А.С. Безчерев // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2002. – № 5. – С. 42 – 45.

7. Моделирование тепловой работы футеровки металлургических ковшей / В.С. Стариков, М.В. Темлянцев, Е.Н. Темлянцева [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2002. – № 10. – С. 55, 56.

8. Волкова О. Моделирование температурных полей в сталеразливочных ковшах с футеровкой из доломитовых кирпичей или высокоглиноземистой массы / О. Волкова, Д. Янке // Черные металлы. – 2003. – № 2. – С. 26 – 31.

9. Заболотский А.В. Модель разогрева футеровки сталеразливочного ковша / А.В. Заболотский // Новые огнеупоры. – 2010. – № 8. – С. 32 – 34.

10. Белоусова В.Ю. Разработка методики расчета распределения температур в многослойной стенке сталеразливочного ковша. Расчет температуры на кожухе ковша с периклазоуглеродистой рабочей футеровкой и антиоксидантом / В.Ю. Белоусова, Д.А. Пускин, Д.Ю. Зорин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 4. – С. 28 – 35.

11. Нагрев стальных слябов / В.Н. Перетятько [и др.]; – М.: Теплотехник, 2008. – 192 с.

12. Маковский В.А. Алгоритмы управления нагревательными печами / В.А. Маковский, И.И. Лаврентик. – М.: Металлургия, 1977. – 183 с.

13. Тымчак В.М. Расчеты нагревательных и термических печей: справочное издание / В.М. Тымчак, В.Л. Гусовский. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.

14. Темлянцев М.В. Исследование влияния различных факторов на обезуглероживание периклазоуглеродистых ковшовых огнеупоров / М.В. Темлянцев, М.В. Матвеев, Е.Н. Темлянцева // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2011. – № 10. – С. 32 – 36.

15. Темлянцев М.В. Огнеупоры и футеровки плавильных и литейных агрегатов алюминиевого производства / М.В. Темлянцев, Е.Н. Темлянцева. – М.: Теплотехник, 2008. – 183 с.

УДК 621.74

В.Б. Деев, К.В. Пономарева, А.В. Прохоренко, В.Н. Алхимов, О.В. Махина

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

ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

В работе проведен анализ основных способов модифицирования структуры литейных сплавов (на примере алюминиевых).

The paper analyzes the main ways of modifying the structure of cast alloys (for example, aluminum).

При литье металлов и сплавов в основном применяют модифицирование добавкой элементов-модификаторов, которое является универсальным, относительно дешевым, технологически гибким и высокоэффективным методом управления структурой кристаллизующегося сплава [1].

Модифицирование является важнейшей технологической операцией в процессе приготовления алюминиевых сплавов и проводится в целях улучшения структуры, получения сплавов с необходимыми эксплуатационными свойствами, что достигается измельчением структурных составляющих литого сплава, α - твердого раствора, первичных кристаллов кремния и эвтектики.

Измельчение структурных составляющих литого сплава может быть достигнуто двумя основными путями: регулированием процесса образования в расплаве зародышей новой фазы, воздействием на кинетические параметры процесса роста кристаллов новой фазы.

Согласно предложенной П.А. Ребиндером [2 – 4] классификации модификаторов, вводимых в расплав, все многообразие модифицирующих добавок сведено к двум основным группам. К первой группе, или к модификаторам первого рода, относят такие вещества, которые в расплаве образуют высокодисперсную коллоидную взвесь. Отдельные частицы этой взвеси являются зародышами, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Для металли-

ческих расплавов такими модификаторами могут быть тугоплавкие металлы или их соединения, а также интерметаллиды, частицы которых могут находиться во взвешенном состоянии в предкристаллизационный период. Ко второй группе, или модификаторам второго рода, относятся элементы или их соединения, которые могут адсорбироваться на гранях зарождающихся кристаллов и тормозить их рост. Адсорбция не происходит на всех гранях равномерно, вследствие этого задерживаются в развитии отдельные грани кристалла, что приводит к изменению его формы. Кроме того, замедление скорости роста кристаллов сопровождается увеличением числа центров кристаллизации и повышением дисперсности структуры.

К группе поверхностно-активных примесей, измельчающих эвтектику в алюминиевых сплавах, в частности – силуминах, относится натрий. Модифицирующее действие натрия на алюминиево-кремниевые сплавы объясняют с позиций теории переохлаждения и адсорбционно-коллоидной теории [5]. При этом в работе [5] указывается, что эвтектика модифицированного натрием (в количестве 0,05 %) сплава состоит из отдельных зерен – сферолитов, а «ведущей кристаллизацию фазой» является кремний. При введении в расплав большого (0,08…0,1 %) количества натрия ведущая роль принадлежит алюминию, а сферолиты представляют собой дендриты алюминия, захватившие в процессе роста кристаллы кремния. Однако, как отмечают авторы работы [6], размер эвтектических зерен увеличивается практически пропорционально содержанию натрия. Для нейтрализации такого вредного влияния натрия и кальция предлагается [6] вводить сурьму, висмут, фосфор или элементы, стимулирующие процесс зарождения и рост дендритов твердого раствора, например, титан и бор. Взаимодействие натрия с фосфором исследовали в работе [7], при этом было выявлено, что соединения натрия с фосфором препятствуют эпитаксиальному нарастанию кремния, что приводит к возникновению модифицированной структуры.

Сначала для модифицирования силуминов применяли фтористый натрий, металлический натрий или его соединения, дающие надежный эффект измельчения эвтектического кремния в этих сплавах, о чем свидетельствуют исследования М.В. Мальцева, Л.Ф. Мондольфо, Г.В. Строганова с сотр. [7 – 9], но из-за неравномерного распределения натрия в расплаве эти способы не нашли широкого применения.

Модифицирование солями позволяет получать более чистые сплавы, чем модифицирование натрием, при этом процесс должен быть выполнен по определенной схеме [10]. В литейных цехах машиностроительных предприятий широко использовали универсальный флюс: (30 % NaF + 50 % NaCl + 10 % KCl + 10 % Na_3AlF_6) либо флюс (40–60 % NaF + 25–45 % NaCl + 15 % Na_3AlF_6), который обеспечивает одновременное рафинирование и модифицирование расплава, а также двойной модификатор (67 % NaF + 33 % NaCl) и легкоплавкий тройной модификатор (25 % NaF + 62,5 % NaCl + 12,5 % KCl) [11]. Модифицирование силуминов заключается в том, что небольшие добавки натрия к сплаву вызывают сильное измельчение зерна. Натрий располага-

ется на поверхности кластеров, служащих при определенных условиях центрами кристаллизации, и препятствует присоединению атомов к ним из разупорядоченной зоны. Происходящая в этом процессе сфероидизация кристаллов вызывает повышение механических свойств сплавов, в то время как в немодифицированных силуминах кристаллы выделяются в форме грубых игл или пластин, что вызывает снижение пластических свойств сплавов.

Однако при модифицировании силуминов натрием и его солями существует опасность получения не полностью модифицированной или перемодифицированной структуры, возможны снижение жидкотекучести расплава, повышенная склонность к газопоглощению. Но основным недостатком является ограниченное время выдержки расплава после ввода модификатора (обычно до 30 мин). Это связано с испарением и окислением легкоплавкого натрия и особенно неблагоприятно для серийного и массового производства литья из раздаточных печей, в которых обработанный натрийсодержащими флюсами расплав обеспечивает полностью модифицированную структуру лишь в начальный период разливки.

В настоящее время вместо натрия и его соединений широко применяют другие модификаторы алюминиевых сплавов, такие как бериллий, сурьма, барий, стронций и др. Существует достаточно много научных публикаций, посвященных особенностям модифицирования алюминиевых сплавов различными добавками и их влиянием на литейные, механические и служебные свойства [12 – 15].

На сегодняшний день модифицирование добавками имеет ряд недостатков, основными из которых являются отсутствие универсальности модификаторов, их экологическая небезопасность и относительно малое время действия. Нельзя не учитывать и факт изменения химического состава сплава после модифицирования, что в дальнейшем накладывает ряд ограничений по использованию данного сплава в последующих переплавах и создает необходимость проведения рафинирующих операций, которые требуют дополнительных затрат времени и денежных средств.

Выбор качества и количества модифицирующих добавок исследователи, как правило, осуществляют эмпирически, часто эти процессы не дифференцируются [3].

При использовании повышенного количества низкосортных материалов в шихте следует отметить, что в основном работы по модифицированию алюминиевых сплавов из вторичного сырья повторяют подобные работы, выполненные для сплавов из чушковых материалов.

Таким образом, согласно вышесказанному, имеются все возможности для проведения эффективного модифицирования алюминиевых сплавов с целью повышения механических и технологических свойств литых деталей.

Следует отметить, что в последнее время исследователи все большее внимание уделяют способам получения модифицированной структуры алюминиевых сплавов без введения специальных модифицирующих добавок. К таким способам можно отнести тепловые воздействия (ТВО, ТСО, ВТОР и

др. разновидности [16 – 18]); различные виды электромагнитных воздействий [19 – 21]; ультразвуковую обработку [22] расплава и другие. В отличие от применения элементов-модификаторов, физические (внешние) воздействия на расплавы при плавке и кристаллизации позволяют получить модифицирующий эффект в сплавах с измельчением структуры и повышением механических свойств, без изменения химического состава.

Разработаны и в производственных условиях реализованы [23 – 27] ресурсосберегающие технологии получения алюминиевых сплавов (АК7ч, АК12, АК5М2, АМ5) и высококачественных отливок из них (при литье в кокиль, в песчано-глинистые формы), с использованием физических воздействий: ТВО, ТСО, комплексной обработки расплавов (ТВО и рафинирование хлористым марганцем, флюсом «МХЗ», препаратом «Дегазер»; ТВО и магнитное поле при заливке; ТВО и электрический ток при кристаллизации); использованием шихтовой заготовки с эффектом ТВО. Технология ТВО была успешно опробована и при подготовке расплава при литье по газифицируемым моделям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов С.В. Рынок модификаторов – хаос или развитие? / С.В. Давыдов, А.Г. Панов, А.Э. Корниенко // Металлургия машиностроения. – 2006. – № 3. – С. 8, 9.

2. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов / Б.Б. Гуляев. – Л.: Машиностроение, 1976. – 216 с.

3. Ершов Г.С. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья / Г.С. Ершов, Ю.Б. Бычков. – М.: Металлургия, 1979. – 192 с.

4. Воздвиженский В.М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский. – М.: Машиностроение, 1984. – 432 с.

5. Альтман М.Б. Плавка и литье легких сплавов / М.Б. Альтман, А.А. Лебедев, И.В. Чухров. – М.: Металлургия, 1969. – 680 с.

6. Влияние примесей на формирование сферолитов в алюминиевых литейных сплавах / А.В. Курдюмов, С.В. Инкин, В.Д. Белов и др. // Интенсификация литейных процессов и улучшение качества литых заготовок в производстве экономичных профилей из цветных металлов и сплавов: Труды института «Гидроцветметобработка». – М.: Металлургия, 1986. С. 36.

7. Строганов Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.

8. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1964. – 214 с.

9. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.

10. Альтман М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах / М.Б. Альтман. – М.: Металлургия, 1965. – 128 с.

11. Боом Е.А. Природа модифицирования сплавов типа силумин / Е.А. Боом. – М.: Металлургия, 1972. – 112 с.

12. Вахобов А.В. Стронций – эффективный модификатор силуминов / А.В. Вахобов, И.Н. Ганиев // Литейное производство. – 2000. – № 5. – С. 28, 29.

13. Барий – новый модификатор силуминов / Т.Б. Каргаполова, Х.А. Махмадуллоев, И.Н. Ганиев, М.М. Хакдодов // Литейное производство. – 2001. – № 10. – С. 9, 10.

14. Белов В.Д. Плавка и литье заэвтектических силуминов / В.Д. Белов. – М.: МИСиС, 2003. – 85 с.

15. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок / В.Е. Хрычиков, В.Т. Калинин, В.А. Кривошеев и др. // Литейное производство. – 2007. – № 7. – С. 2–5.

16. Влияние температуры перегрева на распределение компонентов в структуре силумина / Э.Х. Ри, Хосен Ри, С.Н. Химухин, М.Е. Калугин // Металлургия машиностроения. – 2010. – № 5. – С. 43–45.

17. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 1995. – 249 с.

18. Попель П.С. О возможности воздействия на наследственную микрогетерогенность расплавов / П.С. Попель, О.А. Чикова, И.Г. Бродова // Металлургия машиностроения. – 2010. – № 2. – С. 12–15.

19. Заббаров Р. Структурные изменения и свойства алюминиевых сплавов, обработанных магнитным полем / Р. Заббаров, А.М. Бибиков, В.М. Живодёров // Металлургия машиностроения. – 2009. – № 6. – С. 25–27.

20. Тимченко С.Л. Влияние электрического тока на кристаллизацию алюминиевого сплава / С.Л. Тимченко, Н.А. Задорожный // Литейное производство. – 2005. – № 9. – С. 12, 13.

21. Рыбкин В.А. Кристаллизация алюминиевого сплава под действием электрического тока / В.А. Рыбкин, С.Л. Тимченко // Литейное производство. – 2003. – № 10. – С. 17–19.

22. Эскин Г.И. Ультразвуковая обработка расплавов легких сплавов: настоящее и будущее / Г.И. Эскин // Докл. научн.-техн. конф. «Ультразвуковые технологические процессы – 98». – М., 1998. – С. 113–116.

23. Деев В.Б. Получение герметичных алюминиевых сплавов из вторичных материалов / В.Б. Деев // Монография. – М.: Флинта: Наука, 2006. – 218 с.

24. Ресурсосберегающая технология получения литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев, В.А. Дегтярь, А.И. Куценко и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 12. – С. 33–36.

25. Деев В.Б. Влияние электромагнитных воздействий на свойства литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев // Вестник горно-металлур-гической секции РАЕН: сб. науч. тр. Вып. 27 – М.: Новокузнецк: СибГИУ, 2011. – С. 117–122.

26. Деев В.Б. Обработка металлических расплавов перегревом / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, О.Г. Приходько. – Новокузнецк: СибГИУ, 2010. – 192 с.

27. Эффективные технологии обработки расплавов при получении литейных алюминиевых сплавов / В.Б. Деев, И.Ф. Селянин, Ри Хосен и др. // Литейщик России. – 2012. – № 10. – С. 14–17.

УДК 621.74

И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко, О.Г. Приходько, О.В. Махина

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

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ВИБРАЦИЕЙ И УЛЬТРАЗВУКОМ

В работе рассмотрены некоторые особенности обработки расплавов вибрацией и ультразвуком с позиции их модифицирующего эффекта.

The paper discusses some features of the treatment of melts and ultrasonic vibration from the position of a modifying effect.

В работе [1] рассмотрен электронный механизм модифицирующего влияния ультрадисперсных включений (УДВ) и порошков (УДП) на металлические расплавы при кристаллизации в приближении Томаса-Ферми.

В данном приближении не учитывалась ступенчатость функции Ферми-Дирака:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{kT}\right) + 1}, \qquad (1)$$

где ε_F – уровень Ферми; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

При $\varepsilon_i < \varepsilon_F$ $f(\varepsilon_i) = 1$; при $\varepsilon_i > \varepsilon_F$ $f(\varepsilon_i) = 0$ для $T \to 0$. Для металлургических технологий $kT << \varepsilon_F$, ступенька функции $f(\varepsilon_i)$ несколько сглаживается (рисунок 1) и при $\varepsilon_i = \varepsilon_F$ $f(\varepsilon_i) = 1/2$.

При учете резкого обрыва функции (1) при $\varepsilon_i = \varepsilon_F$ в свободном электронном газе при его возмущении кулоновским потенциалом вида:

$$\nu(r) = \frac{\Delta Z|e|}{r}, \qquad (2)$$

где ΔZ – избыточный положительный заряд примеси или УДВ.

На больших расстояниях r возникают осцилляции избыточной электронной плотности, которые определяются выражением [2]:

$$\Delta\rho(r) = A\Delta Z|e|n_0 \frac{\cos(2k_f r)}{(2k_f r)^3}, \qquad (3)$$

где $k_f = \sqrt{\frac{2\overline{m}\varepsilon_F}{\hbar^2}}$ – волновой вектор электрона на уровне Ферми; m – масса электрона; n_0 – плотность электронов; $\hbar$ – постоянная Планка; A – постоян-

ная, зависящая от параметров энергетического спектра электронов конкретного металла.

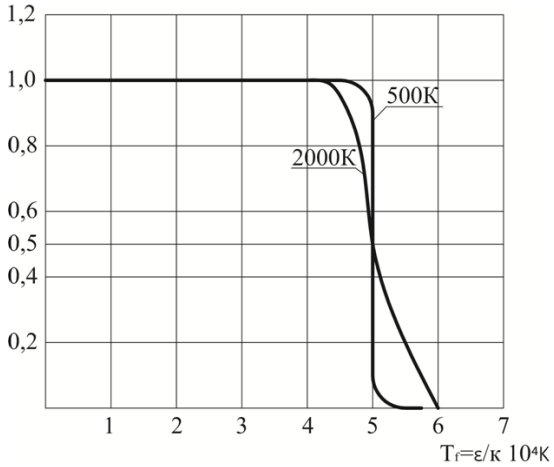


Рисунок 1 – Функция распределения Ферми-Дирака при различных температурах (на графике $T_f = \varepsilon_F / k$, $\varepsilon_F = 4{,}31$ эв [6])

На рисунке 2 показаны плотности экранирующих электронов заряда УДВ в приближении Фриделя.

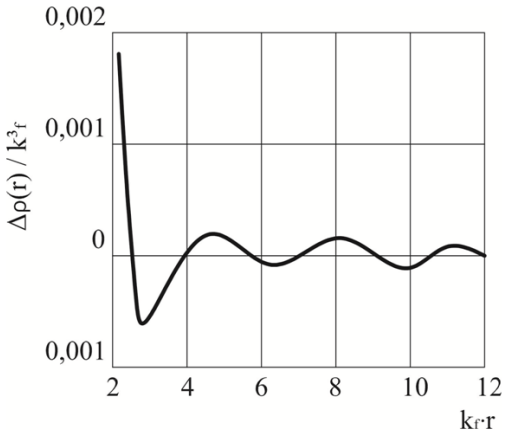


Рисунок 2 – Распределение плотности экранирующего заряда вокруг примеси с зарядом $\Delta Z=|e|$ в электронном газе плотностью $n_0 = 0{,}5$; $k_f = \sqrt{\frac{2\overline{m}\varepsilon_F}{\hbar^2}}$ – волновой вектор электрона на уровне Ферми [6]

Из (3) следует, что амплитуда колебаний $\Delta\rho(r)$ пропорциональна избыточному положительному заряду включения (ΔZ) и плотности свободных электронов $n_0 = N/V$, где N – число электронов в образце объемом V.

Дальнедействующий потенциал $\nu(r)$ также имеет осциллирующий характер [3]:

$$\nu(r) = A_1 \Delta Z|e| \frac{\cos(2k_f r)}{r^3}, \qquad (4)$$

где A_1 – постоянная, так же зависящая от параметров энергетического спектра конкретного металла.

В области металлического расплава, где электронная плотность максимальна, будут перемещаться положительно заряженные ионы и кластеры расплава из областей с пониженной электронной плотностью, выравнивая химический потенциал электронов ($\mu = \varepsilon_F$) по всему объему расплава (рисунок 3). В местах сгущения ионов и кластеров происходит гомогенное зарождение твердой фазы.

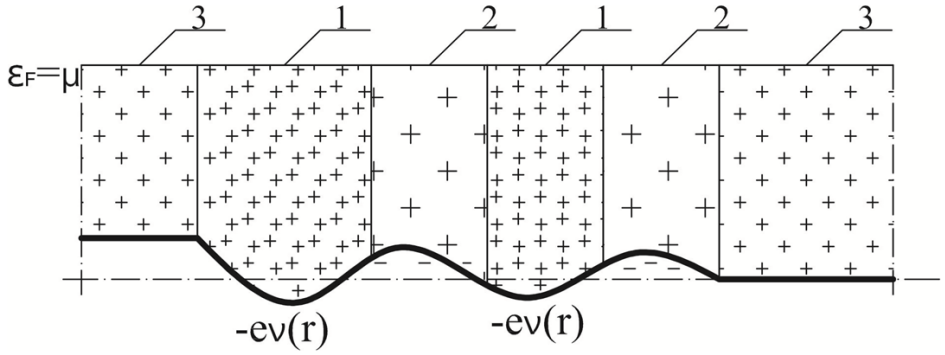


Рисунок 3 – Схема, показывающая постоянство электрохимического потенциала (μ=const): *1* – области повышенной концентрации электронов и ионов; *2* – области пониженной концентрации электронов и ионов; *3* – области равновесной концентрации электронов и ионов

При модифицировании расплава в нем возникает множество центров возмущения электронного газа от УДВ (УДП). Волны электронной плотности по (3) интерферируют, амплитуды $\Delta\rho(r)$ от различных источников складываются, модифицирующий эффект возрастает.

Потенциалы типа (4) дальнедействующие. Установлено, что примеси в металле, имеющие избыточный заряд $\Delta Z=|e|$ взаимодействуют друг с другом на расстояниях порядка 10 параметров решетки [4].

Металлургам и литейщикам известно, что иногда достаточно $(10^{-2} \div 10^{-3})$ % модифицирующей добавки (B, Mg, РЗМ), чтобы получить мелкозернистую структуру отливки. Воздействие вибрации и ультразвука на кристаллизующиеся отливки аналогично воздействию от УДВ (УДП). Упругие колебания способствуют образованию областей повышенной плотности и разряжения ионов расплава. В области с повышенной плотностью стекаются свободные электроны из областей с пониженной плотностью положительного заряда, выравнивая химический потенциал электронов по объему жидкого металла [5]. В областях с повышенной плотностью ионов и электронов возникают устойчивые зародыши твердой фазы.

При воздействии вибрации и ультразвука дополнительно действует фактор перемешивания расплава. Перемешивание приводит к обламыванию фронтальных дендритов, выравнивает температуру и концентрацию по всему объему расплава, кристаллизация идет по объемному варианту при темпера-

туре ниже равновесного ликвидуса с образованием мелкого зерна в конечном продукте.

Кроме того, осцилляции Фриделя в электронном газе расплава возникают, если частицы УДВ (УДП) приобретают отрицательный заряд за счет внешней контактной разности потенциалов с металлом расплава. Но возникающие твердые зародыши основы будут иметь работу выхода меньше чем тот же параметр включения. Поэтому УДВ (УДП) такого класса не могут играть роль подложек при кристаллизации, слабый модифицирующий эффект будут давать только близлежащие положительные осцилляции электронного газа.

В заключении следует подчеркнуть, что наследственные свойства сплавов также передаются через УДВ, уже имеющиеся в шихте. При небольших перегревах над температурой ликвидус включения остаются в жидкости и проявляют вновь модифицирующее действие через осцилляции Фриделя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селянин И.Ф. Квантовая природа модифицирующей способности ультрадисперсных включений / И.Ф. Селянин, А.И. Куценко, В.Б. Деев и др. // Сборник трудов всероссийской научно-практической конференции «Теория и практика литейных процессов». – Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2012. – С. 57–60.

2. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу. – М.: Мир, 1981. – 574 с.

3. Харрисон У. Теория твердого тела / У. Харрисон. – М.: Мир, 1972. – 616 с.

4. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках / Д.К. Белащенко. – М.: Атомиздат, 1970. – 400 с.

5. Займан Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. – М.: Мир, 1974. – 472 с.

6. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1967. – 491 с.

УДК 621.791:624

Н.А. Козырев, В.Ф. Игушев, Р.Е. Крюков, И.Н. Ковальский*, А.В. Роор*

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

*ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций», г. Новокузнецк

РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК К СВАРОЧНЫМ ФЛЮСАМ С НИЗКОЙ ОСНОВНОСТЬЮ ДЛЯ СВАРКИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

В работе показана возможность снижения содержания кислорода и водорода в сварных швах при автоматической дуговой сварке под флюсом при введении во флюс углеродфторсодержащих добавок, при этом уменьшается загрязненность шва оксидными неметаллическими включениями, повышается уровень механических свойств и ударной вязкости сварных швов при отрицательных температурах.

The work shows the possibility of reducing the oxygen content in the welds by automatic arc welding flux with the introduction of carbon containing supplements, thus reducing the content of nonmetallic inclusions, and increased mechanical properties and impact strength (especially at low temperatures) of welds.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации госзаказа 7.5021.2011

К сварным металлоконструкциям, работающим в условиях крайнего севера, предъявляются повышенные требования по механическим свойствам и особенно ударной вязкости при отрицательных температурах. Уменьшение неметаллических включений в металле шва способствует повышению механических свойств и ударной вязкости. Применяя плавленые флюсы с высоким индексом основности, можно добиться снижения содержания неметаллических включений в сварном шве. Однако такие флюсы имеют неудовлетворительные сварочно-технологические свойства и редко применяются при сварке низколегированных сталей. При использовании флюсов с низкой основностью интенсивно протекают кремне- и марганцевосстановительные процессы, что способствует насыщению металла шва кислородом и снижению ударной вязкости [1]. Улучшить раскисляющие свойства низкоосновных флюсов можно введением добавок. На ОАО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций» была разработана и опробована керамическая флюс – добавка [2], позволяющая уменьшить содержание неметаллических

включений в сварном шве. Показатель ударной вязкости удовлетворял требованиям ПБ-03-605-03 – «Правила устройства вертикальных цилиндрических стальных резервуаров для нефти и нефтепродуктов», однако был трудно реализуем в связи с некоторой отбраковкой по механическим испытаниям. Для повышения ударной вязкости предложена углеродфторсодержащая добавка к флюсу АН-348А [3]. Отмечено положительное влияние добавки на снижение неметаллических включений и увеличение ударной вязкости.

Рассмотрена возможность использования углеродфторсодержащей добавки в смеси с плавленым пемзовидным флюсом АН-60 с низкой основностью. За основу добавки были взяты отходы металлургического производства в виде пыли (таблица 1). Углерод в составе отходов находится в связанном состоянии и должен попадать в жидкий металл при плавлении флюса, оказывать раскисляющее действие и способствовать удалению неметаллических включений и газов. Не исключена возможность частичного перехода углерода в металл шва.

Таблица 1 – Химический состав пыли металлургического производства

Компоненты	Al_2O_3	F^+	Na_2O	K_2O	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	$C_{общ}$	MnO	S	P
Содержание, %	21,0-46,0	18,0-27,0	8,0-15,0	0,4-6,0	0,7-2,3	0,5-2,5	2,1-3,3	12,5-30,2	0,1-0,9	0,09-0,19	0,10-0,18

Добавку к флюсу готовили по следующей схеме: к отходам металлургического производства добавляли 10 – 12 % жидкого стекла (из расчета сухого остатка), перемешивали и сушили в печи при температуре 300 °С, после охлаждения добавки осуществляли ее дробление до грануляции 0,2 – 2 мм. После чего добавку смешивали с флюсом АН-60 в смесителе в количестве 2, 4, 6, 8 %. Сварку пластин встык производили с двух сторон на образцах размером 200×500мм из стали 09Г2С (ГОСТ 19287-89), толщиной 16мм. Сварка осуществлялась сварочным трактором ASAW-1250 с использованием сварочной проволоки марки Св-08ГА (ГОСТ 2246-70) на следующих режимах: сварочный ток $I_{св}$ = 700 А, напряжение на дуге $U_д$ = 35 В, скорость сварки $V_{св}$ = 24,5 м/ч, диаметр проволоки d = 4 мм. Для сравнительного анализа сварку под флюсом АН-60 осуществляли без добавки. Химический состав металла шва определяли химическими методами по ГОСТ 12344-2003, ГОСТ 12345-2001, ГОСТ 12347-77 на содержание в нем углерода, серы и фосфора соответственно. Содержание легирующих элементов в металле шва, во флюсе с добавками и в полученных шлаках определяли на рентгенофлюорисцентном спектрометре XRF -1800 фирмы SHIMADZU. Выявлено, что присутствие добавки во флюсе в количестве 2 – 6 % (рисунок 1) обеспечивает концентрацию углерода в шве, соответствующую концентрации углерода в основном металле (0,087 %). При сварке без добавки содержание углерода в сварном шве меньше, чем в основном металле. Это объясняется минимальным содержани-

ем углерода в сварочной проволоке. При сварке под флюсом с добавкой не наблюдается увеличение твердости (находится в пределах 138 – 172 НВ) сварного шва и зоны сплавления.

Углеродсодержащая добавка во флюсе не влияет на содержание серы и фосфора в металле шва, а содержание кремния, марганца в сварном шве повысилось по сравнению с образцом, сваренном без добавки (рисунок 2). По-видимому, это связано с перераспределением кислорода в системе шлак-металл за счет образующихся оксидов углерода и прямого восстановления содержащимся во флюсе углеродом оксидов шлака и металла.

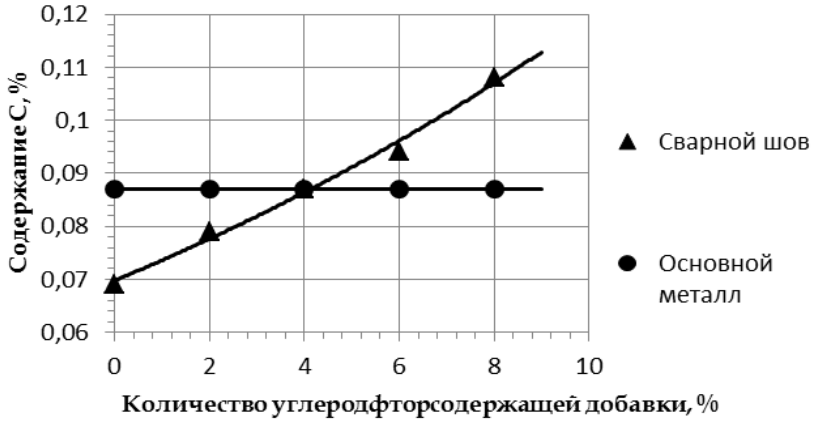
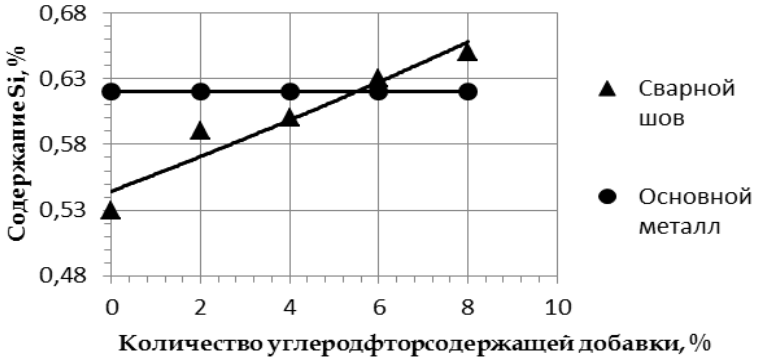
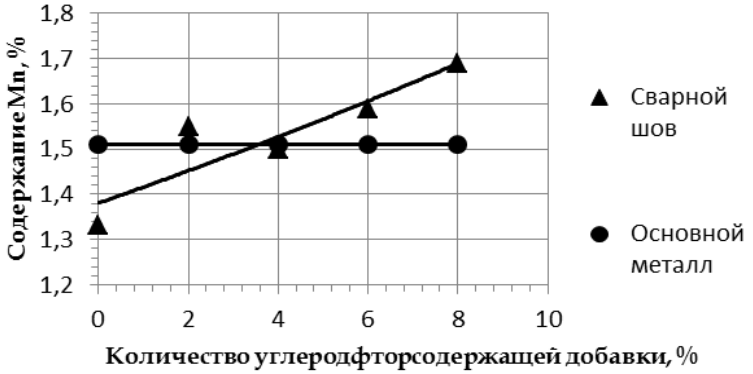


Рисунок 1 – Зависимость концентрации углерода в сварном шве от количества углеродсодержащей добавки



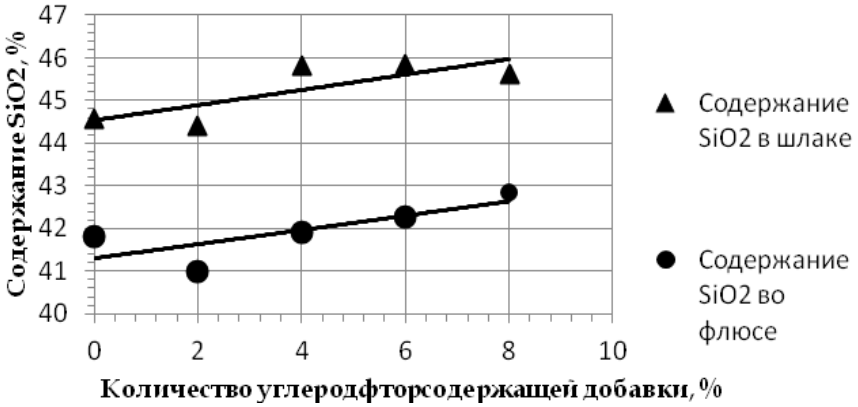
а)



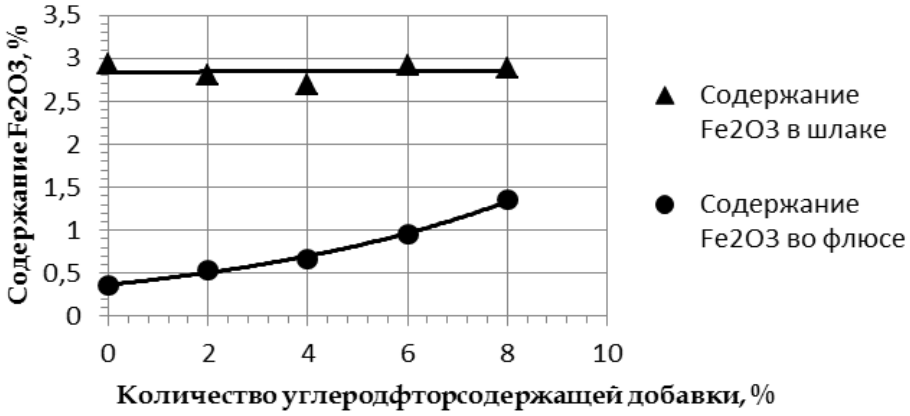
б)

Рисунок 2 – Зависимость концентрации кремния и марганца в сварном шве от количества углеродсодержащей добавки

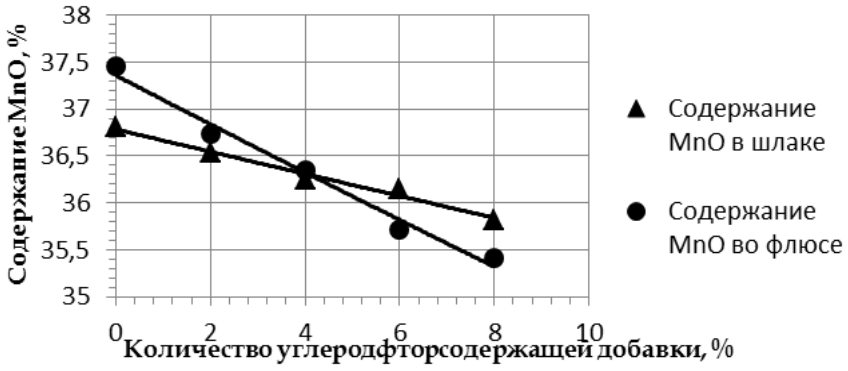
Наличие интенсивных окислительно-восстановительных реакций подтверждает рентгеноспектральный анализ исследуемого флюса с добавкой и полученных после сварки шлаков (рисунок 3).



а)



б)



в)

Рисунок 3 – Влияние добавки на содержание оксидов кремния, железа и марганца в шлаке и флюсе

Содержание оксидов железа и кремния в шлаках существенно выше, чем во флюсах. Содержание оксидов марганца в шлаках незначительно отличается от содержания в исходных флюсах. При малом количестве введенной добавки во флюс (2 – 4 %) содержание оксидов марганца в шлаке меньше чем

во флюсе, при большем количестве добавки (6 – 8 %), оксиды марганца более интенсивно удаляются в шлак, и содержание их превышает исходное во флюсе. Следовательно, углеродсодержащая добавка способствовала дополнительно переходу оксидов из металла в шлак.

Определение содержания кислорода и азота методом восстановительного плавления на газоанализаторе фирмы «LECO» TC-600 по ГОСТ 17745-90 подтвердило снижение кислорода при использовании добавок. Массовая доля кислорода в образцах, полученных при сварке под флюсом с добавкой 8 %, уменьшилась по сравнению с контрольной пробой в среднем в среднем с 906 ppm до 611 ppm. Причем, фракционный газовый анализ показал, что массовая доля кислорода в силикатах изменилась с 765 ppm до 370 ppm; в алюминатах с 218 ppm до 183 ppm; алюмосиликатах кальция, силикатах кальция и магниевых шпинелях – с 10,1 ppm до соответственно 9,2 ppm. Содержание азота в образцах изменялось в пределах 68 – 71 ppm.

Содержание водорода в металле шва снизилось с 0,70 $см^3$/ 100 г (сварка под флюсом без добавки) до 0,30 $см^3$/ 100 г (сварка под флюсом с добавкой).

Проведенные испытания по разрушающему контролю показали, что механические свойства и ударная вязкость (KCV) при температуре –20 °С (таблица 2) значительно превышают требуемые показатели согласно требованиям ГОСТ 31385-2008 и ПБ-03-605-03 (согласно правил устройства вертикальных цилиндрических стальных резервуаров для нефти и нефтепродуктов, которые эксплуатируются при температуре –40 °С ударная вязкость (KCV) определяется при температуре –20 °С).

Таблица 2 – Механические свойства металла шва

Сварной шов; сварка под флюсом	Механические свойства			Ударная вязкость, Дж/$см^2$ при Т = –20 °С
	Временное сопротивление, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Св.шов, KCV
АН-60	516 512-520	390 382-400	21 20-22	30 28-32
АН-60 + 2 % добавки	540 534-547	420 413-425	23 21-24	42 39-45
АН-60 + 4 % добавки	548 540-556	416 408-423	22 21-23	43 41-44
АН-60 + 6 % добавки	556 550-562	412 406-417	23 22-24	50 48-53
АН-60 + 8 % добавки	585 580-589	422 418-430	22 21-23	56 54-59
ГОСТ 31385-2008 и ПБ-03-605-03	≥ 490	≥ 350	≥ 21	≥ 35
Примечание. В числителе приведены средние значения механических свойств и ударной вязкости, полученные по результатам шести испытаний, в знаменателе минимальные и максимальные.				

Введение углеродсодержащей добавки во флюс способствует удалению кислорода, водорода и неметаллических включений из металла шва, и повышению механических свойств и ударной вязкости при отрицательной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подгаецкий В.В. Сварочные флюсы / В.В. Подгаецкий, И.И. Люборец. – Киев: Техника, 1984. – 166 с.

2. Пат. 2467853 РФ, МПК [8] В23 К35/362 Керамический флюс-добавка /Крюков Н.Е., Ковальский И.Н., Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е.; ОАО «НЗРМК» им. Н.Е. Крюкова. – № 201112341602(034654).

3. Использование углеродсодержащих добавок для сварочных флюсов / Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Голдун З.В., Крюков Р.Е., В.М. Шурупов // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2012. – № 10. – С. 35 – 38.

УДК 621.791:624

Н.А. Козырев, В.Ф. Игушев, Р.Е. Крюков

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ ВО ФЛЮСЫ АН-348А И АН-60 НА СВОЙСТВА СВАРНЫХ ШВОВ

На основании экспериментальных исследований было показано, что введение углеродфторсодержащей добавки в окислительные флюсы АН-348А и АН-60 положительно влияет на механические свойства сварных швов, в частности на ударную вязкость при отрицательных температурах.

On the basis of experimental studies have shown that the introduction of CF-additives flux AN-348A and AN-60 has a positive effect on the properties of welded joints mechanical properties in particular on the impact strength at low temperatures

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации госзаказа 7.5021.2011

В настоящее время для сварки ответственных конструкций из низколегированных сталей широко применяются окислительные флюсы марок АН-348А и АН-60. При сварке под этими флюсами происходят окислительно-восстановительные процессы с участием оксидов кремния и марганца, что

способствует насыщению металла шва кислородом и образованию неметаллических включений. Повышенное содержание неметаллических включений в шве приводит к снижению механических свойств и особенно ударной вязкости при отрицательных температурах [1].

Уменьшить содержание кислорода и неметаллических включений в шве можно при внесении углеродфторсодержащей добавки во флюс в небольших количествах [2].

В работе приводится сравнительный анализ влияния углеродфторсодержащей добавки в окислительные флюсы АН-348А и АН-60 на свойства сварных швов. Данные флюсы имеют примерно одинаковое содержание оксидов кремния и марганца. Отличительной особенностью флюсов является то, что флюс АН-348А стекловидный, дает глубокое проплавление, а флюс АН-60 пемзовидный, дает малое проплавление свариваемого металла. Также во флюсе АН-60 несколько большее содержание фтористого кальция, который способствует удалению водорода.

Эксперименты проводились на образцах из стали 09Г2С размером 200×500×16мм. Сварка стыковых швов без разделки кромок проводилась с двух сторон, как при сварке полотнищ стенок резервуаров на стенде для рулонирования. В качестве присадочного металла использовалась проволока Св-08ГА. Сварка проводилась на режимах, обеспечивающих проплавление основного металла.

Углеродсодержащую добавку [2] вносили во флюс в количестве 2 – 10 %. За базу сравнения были взяты образцы, сваренные под вышеприведенными флюсами без добавок.

Из сваренных пластин были вырезаны образцы и выполнены следующие исследования: рентгеноспектральный анализ состава металла швов, металлографические исследования сварных швов, определено содержание общего кислорода в швах, механические свойства сварных соединений и ударная вязкость швов при отрицательных температурах.

Введение углеродфторсодержащей добавки во флюс приводит к некоторому повышению содержания углерода в металле в обоих случаях. С точки зрения изменения содержания углерода в металле шва содержание добавки нужно ограничивать 6 %. При таком количестве добавки во флюсе содержание углерода в шве достигает одинакового с основным металлом.

Металлографические исследования проводились на полированных микрошлифах с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле при увеличении ×100 и ×200.

В микроструктуре всех проб, выполненных под разными флюсами без добавок и с углеродфторсодержащими добавками, наблюдается одинаковое зонное строение – область сварного шва, переходная зона, основной металл. В структуре основного металла присутствуют равновесные зерна феррита и перлит на границах ферритных зерен. Структура металла удовлетворительная, зерно оценивается 7 – 8 баллом по ГОСТ 5639-82. В микроструктуре сварного шва присутствуют ферритные зерна, вытянутые в направлении от-

вода тепла. Заметен переход от ферритно-перлитной структуры к игольчатой видманштеттовой, при этом заметно увеличивается размер ферритных зерен (рисунок 1). В переходной зоне от основного металла к сварному шву, наблюдается мелкозернистая структура (10 – 11 балл), образовавшаяся в результате рекристаллизации при нагреве в процессе сварки.

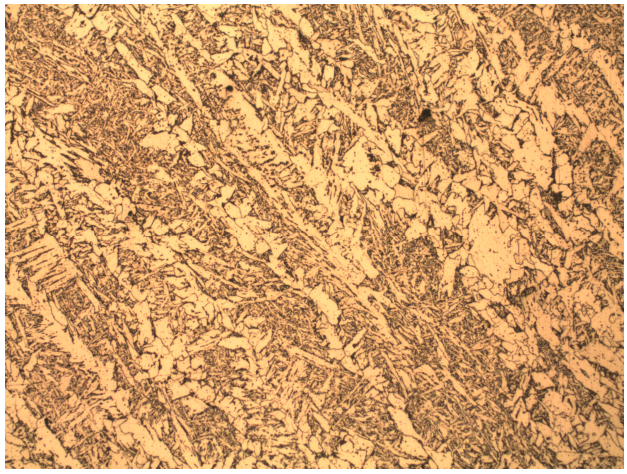


Рисунок 1 – Микроструктура металла в зоне шва, ×200

Исследование образцов на содержание включений показало следующее. Наибольшее число неметаллических включений наблюдалось в сварном шве, выполненным под флюсом АН-348А без добавок (рисунок 2). В металле наблюдается большое количество темных непрозрачных неметаллических включений неправильной формы (частиц шлаков экзогенного происхождения). В структуре металла местами наблюдается значительное число вытянутых непрозрачных сульфидных включений серого цвета Fe_2S и MnS, а также гетерогенных оксисульфидов с подложкой из кристаллов Al_2O_3 и оболочкой сульфидов.

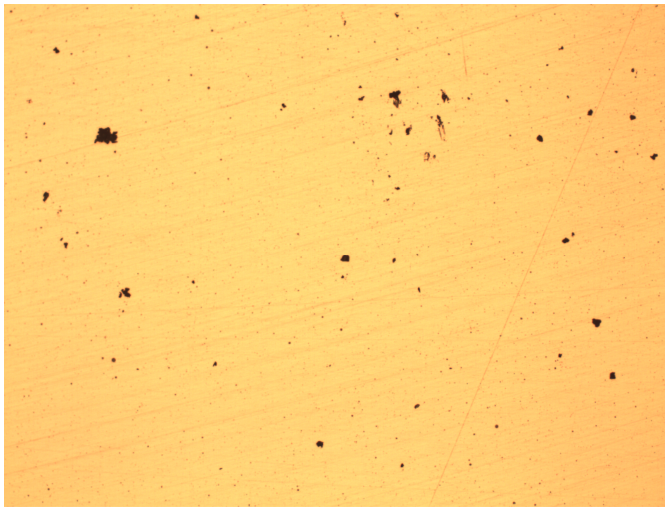


Рисунок 2 – Частицы шлаков в зоне сварного шва, выполненного под флюсом АН-348А, ×100

В сварных швах, выполненных под флюсом АН-348А с углеродфторсодержащей добавкой, размер неметаллических включений значительно уменьшился (рисунок 3). В сварном шве имеются вытянутые частицы сульфидов и оксисульфидов.

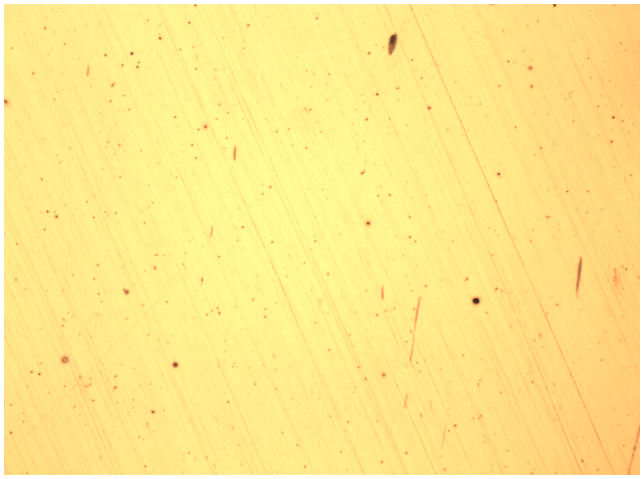


Рисунок 3 – Неметаллические включения в сварном шве, выполненным под флюсом АН-348А +5% добавки, ×100

При сварке под флюсом АН-60 без углеродфторсодержащей добавки и с добавками такого отличия в размерах неметаллических включений в сварном шве нет (рисунок 4). В структуре всех проб наблюдаются точечные включения оксидов и силикатов, оценивающиеся 1 – 2 баллом по шкале ГОСТ 1778-70. При сварке под флюсом АН-60 без добавок размер неметаллических включений значительно меньше, чем при сварке под флюсом АН-348А.

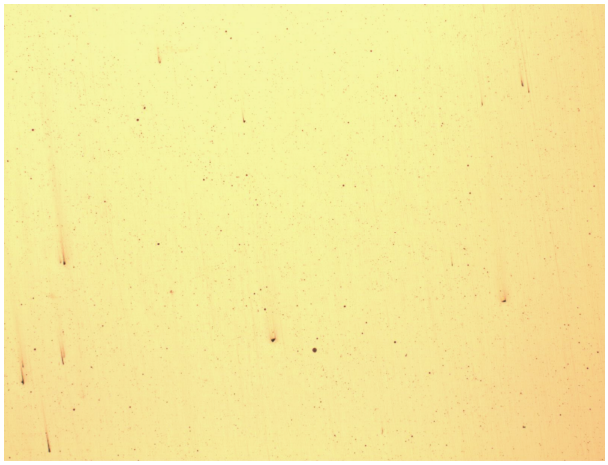


Рисунок 4 – Силикатные и оксидные включения в сварном шве, выполненным под флюсом АН-60 + 6 % добавки, ×100

Результаты структурных исследований на содержание неметаллических включений подтверждаются данными по содержанию кислорода в сварных швах. Проведенное определение кислорода по ГОСТ 17745-90 методом восстановительного плавления на газоанализаторе фирмы «LECO» ТС-600 подтвердило снижение кислорода при использовании добавки в обеих сериях опытов. Так, массовая доля кислорода в образцах, полученных при сварке под флюсом АН-348А с добавкой 5 %, уменьшилась по сравнению с контрольной пробой (сварка под флюсом без добавок) в среднем с 534,7 ppm до 317 ppm. Массовая доля кислорода в образцах, полученных при сварке под флюсом АН-60 с добавкой 6 %, уменьшилась по сравнению с контрольной пробой (сварка под флюсом АН-60 без добавок) в среднем с 906 ppm до 611 ppm. При анализе результатов видно, что общее содержание кислорода в сварных швах, выполненных под флюсом АН-60 больше, чем при сварке под флюсом АН-348А, но размер включений меньше и они должны оказывать меньшее влияние на механические свойства и ударную вязкость металла шва.

Проведенные испытания по разрушающему контролю образцов показали, что механические свойства и ударная вязкость при температуре -20°С значительно превышают требуемые показатели согласно требованиям ГОСТ 31385-2008 и ПБ-03-605-03 (таблица). Вероятнее, всего это связано со снижением содержания кислорода в сварном шве и изменением морфологий оксидных включений.

Таблица – Механические свойства металла шва

Объект / Сварной шов	Механические свойства						Ударная вязкость, Дж/см^2, при температуре	
	Временное сопротивление, МПа		Предел текучести, МПа		Относительное удлинение, %		KCU –20 °С	KCV –20 °С
Марка флюса	АН-348А	АН-60	АН-348А	АН-60	АН-348А	АН-60	АН-348А	АН-60
Без добавки	535 530-540	516 512-520	360 355-365	390 382-400	25 23-27	21 20-22	70 67-73	30 28-32
5-6% добавки	565 550-575	556 550-562	382 375-389	420 416-428	25 24-26	23 22-24	126 118-132	50 48-53
ГОСТ 31385-08	≥490		≥350		≥21		≥35	
Примечание. В числителе приведены средние значения механических свойств и ударной вязкости, полученные по результатам шести испытаний, в знаменателе минимальные и максимальные.								

Имеются некоторые отличия механических свойств образцов сваренных под разными флюсами, но они незначительны. Большие отличия значений ударной вязкости образцов, сваренных под флюсами АН-60 и АН-348А, можно объяснить только характером надреза.

Наблюдается закономерность, что с внесением углеродфторсодержащей добавки механические свойства и ударная вязкость при отрицательных температурах повышаются. Введение углеродсодержащей добавки во флюс способствует удалению кислорода и неметаллических включений из металла шва, и повышению механических свойств и ударной вязкости при отрицательной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сварочные материалы для дуговой сварки: Справочное пособие в 2 т. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы / Конищев Б.П., Курланов С.А., Потапов Н.Н. и др. / Под общ. ред. Потапова Н.Н. – М.: Машиностроение, 1989. – 544 с.

2. Использование углеродсодержащих добавок для сварочных флюсов / Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Голдун З.В., Крюков Р.Е., В.М. Шурупов // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2012. – № 10. – С. 35 – 38.

УДК 669.162.1:658(075.8)

В.А. Быстров

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

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИННОВАЦИЙ ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА АГЛОМЕРАТА

Рассмотрены инновационные проблемы повышения качества и конкурентности металлургической продукции за счет упрочнения роторных дробилок агломерата композиционным сплавом электрошлаковой наплавкой.

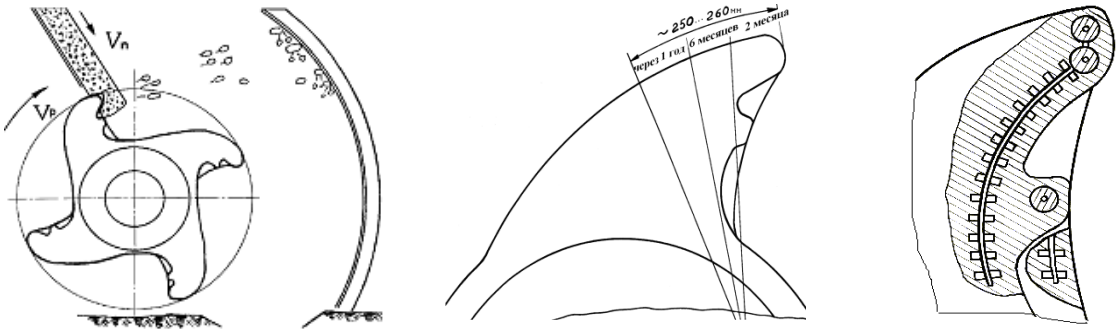
Innovative problems of improvement of quality and competition of metallurgical products at the expense of a reinforcement of rotor crushers of agglomerate by a composition alloy electroslag hard-facing are observed.

Эффективность работы металлургических процессов, т.е. качество передельной продукции, её рентабельность и конкурентоспособность зависят от надежности и долговечности сменных деталей, лимитирующих производительность основных металлургических агрегатов. Технико-экономические показатели работы металлургических агрегатов определяются способностью материала сменных деталей сопротивляться воздействию абразива и агрессивной среды при высокотемпературном абразивном износе. Многие детали металлургического оборудования работают в тяжелых условиях высокотем-

пературного абразивного износа. К их числу можно отнести детали агломерационных машин; элементы засыпных устройств доменных печей; валки прокатных станов горячего металла и многие другие. Диапазон рабочих температур перечисленных деталей весьма широк, от 500 °С до 850 °С [1, 2].

Современные доменные печи потребляют значительное количество шихтовых материалов. Так расход агломерата на 1 т. выплавленного чугуна достигает более 1,5 т, а расход кокса составляет более 460 кг на 1 т, к тому же эти составляющие металлошихты являются наиболее дорогостоящими. Следовательно, первоочередной задачей должен стать поиск путей снижения цены, норм расхода и повышения качества агломерата и кокса и их практическая реализация. Частичным решением этой проблемы может стать стабилизация гранулометрического состава агломерата за счет упрочнения бил роторных дробилок агломашин, что поможет улучшить физические свойства агломерата и, следовательно, обеспечить ровный, стабильный ход доменных печей, полноту протекания металлургических процессов, увеличить выплавку чугуна на 1,9 %, снизить удельный расход кокса на 0,95 %, улучшить качество чугуна.

Роторная дробилка горячего агломерата предназначена для разрушения раскаленного агломерата ударным способом и получения кусков нужной фракции. Роторная дробилка состоит из ротора, с жестко закрепленными на нем билами таврового сечения серповидной формы, отражательного экрана, способствующего додрабливанию крупных кусков агломерата и окончательной стабилизации по фракциям и механической прочности. Ротор состоит из вала, на котором расположены 21 звездочка весом 485 кг, изготавливаемые из стали 110Г13Л (рисунок, а). Серповидная форма бил таврового сечения нужна для концентрации ударных нагрузок на определенной части аглоспека. Удар по агломерату наносится верхней частью била, чтобы отделить часть аглоспека и тавровым сечением разделить на 4 части для получения кусков сечением 20×40 мм [3 – 5].



а) схема разрушения горячего аглоспека

б) износ таврового сечения била ротора

в) размещение ТН 20 в местах износа била

Рисунок – Схема работы роторной дробилки агломерата

По мере износа таврового сечения рабочая часть била становится равновыпуклой (рисунок, б) и разделения отсеченного куска аглоспека уже не

происходит, что приводит к нарушению стабилизации гранулометрического состава агломерата. При изменении коэффициента закругленности $К_З$=1 – 7,9·ρ носка била где показатель ρ = $r_б$ /$D_р$ ($r_б$ = 60 мм – радиус закругления носка била; $D_р$ = 1300 мм – диаметр ротора) происходит снижение производительности агломашины. При начальном положении $К_З$ = 0,64 износ била на 50 мм приведет к уменьшению $К_З$ до 0,60. Экспериментально установлено, что уменьшение коэффициента закругленности на 0,01 вызывает снижение эффективности дробления агломашины на 10 %, таким образом, при износе била на 50 мм (за 68 суток) эффективность дробления может снизиться на 40 %. Но как считает автор разработанной дробилки И.К. Борискин [3], снижение эффективности дробления ротора от максимальной величины на 40 %, при тех же числах оборотов ротора, не грозит значительным снижением производительности агломашины, т. к. дробилка имеет трехкратный запас производительности. Однако качество дробления будет падать, вследствие уменьшения ударного импульса, при этом увеличивается выход фракции более 80 мм на 35 % и фракции менее 5 мм на 15 % [3 – 5].

Для уменьшения времени контакта с раскаленным аглоспеком материал била должен быть как можно более жестким, т. е. с минимальным $\delta_б$, а агломерат – с максимальным $\delta_а$. Поэтому разрушение аглоспека ведут с горячей стороны, причем лицевую сторону била, контактирующую с раскаленным аглоспеком, необходимо армировать твердым сплавом типа ТН 20 (рисунок, в). Установлено, что время соударения аглоспека с билом, армированным твердым сплавом ТН 20 в два раза меньше, чем стали 110Г13Л.

Расчеты показали, что при скалывании куска горячего аглоспека высотой h_a = 0,45 м (m_a = 60 кг, $V_б$ = 15 м/с) для материала била из стали 110Г13Л ($\mu_б$ = 0,25, $E_б$ = 21,5·10^4 МПа) и для материала била, упрочненного твердым сплавом, например, ТН 20 ($\mu_б$ = 0,212, $E_б$ = 41,5·10^4 МПа) время соударения Δt составит [4, 7]:

$h_а$ = 0,45 м, $V_б$ = 15 м/с, $\Delta t_{110Г13Л}$ = 0,034 с, $\Delta t_{ТН\,20}$ = 0,019 с.

Следовательно, время соударения аглоспека с билом, армированным твердым сплавом типа ТН 20 почти в два раза меньше, чем для стали 110Г13Л. Число соударений N_C била с плитой горячего аглоспека до полного размалывания аглопирога рассчитывается из выражения (1):

$$N_c = \frac{\ell_{n.a} \cdot z \cdot V_б}{\pi D_p \cdot V_a}, \qquad (1)$$

где $\ell_{п.а}$ = 1,5–2,2 – длина пирога горячего аглоспека, в зависимости от конструкции агломашины, м.; $V_а$ и $V_б$ – линейная скорость, соответственно аглоспека и била.

Расчеты, выполненные по формуле (1) показали, что если: $h_а$ = 0,45 м, $V_б$ = 15 м/с, $V_а$ = 7 м/с, $\ell_{п.а}$ = 1,5 м., то N_C = 3,15 ударов.

Анализ формулы (1) показывает, что по мере износа била ротора, диаметр ротора уменьшается, что приводит к увеличению времени контактирования била с раскаленным аглоспеком и росту числа соударений била

при размалывании пирога горячего аглоспека. Таким образом, уменьшение диаметра ротора из-за износа била *провоцирует* еще больший износ била звездочки ротора (рисунок, б).

Расчеты показали, что интенсивность изнашивания для стали $I_h^{110Г13Л} = 6,83$, для твердого сплава – $I_h^{ТН\ 20} = 0,0059$, что в 1000 раз меньше. Число циклов, приводящих к разрушению материала била, упрочненного твердым сплавом ТН 20 – $N_Ц = 407 \cdot 10^3$ циклов, что в 300 раз больше, чем для стали 110Г13Л – $N_Ц = 227 \cdot 10^6$ циклов. При скорости движения ленты агломашины в среднем $V_{а.м} = 160 – 200$ м/ч, числе соударений била ротора на одну плиту аглоспека $N_С = 3,15$, ширине плиты аглоспека $\ell_{п.а} = 1,5 – 2,2$ м и при величине допустимого износа била 0,16 – 0,26 м, длительность кампании ротора агломашины $Т_{к.р}$ (сутки) составит:

$$Т_{к.р} = \frac{N_ц \cdot \ell_{п.а} \cdot \ell_{изн..б}}{N_с \cdot V_{а.м} \cdot 24} = \frac{227 \cdot 10^6 \cdot 2,2 \cdot 0,16}{3,15 \cdot 200 \cdot 24} = 5284,6 \ \textit{суток}. \qquad (2)$$

Расчеты, выполненные по формуле (2) показали, что для била ротора из стали 110Г13Л длительность кампании ротора составит $Т_{к.р} = 94,7$ суток, для била ротора, упрочненного твердым сплавом ТН 20, длительность кампании ротора составит $Т_{к.р} = 5284,6$ суток, т.е. в 55,8 раз выше.

В качестве ТН 20 использовали брак и технологические отходы при производстве твердого сплава. Таких отходов на заводах по производству твердых сплавов ежегодно скапливается десятки тонн. Подготовленные пластины нанизывались на стальной стержень и вставлялись в заливаемую форму или наплавляемую деталь в местах интенсивного износа, как показано на рисунке, в. Повышение удельной поверхности, облицованной пластинами ТН 20 при упрочнении детали методом ЭШТ, достигается тем, что площадь твердосплавных пластин составляет 60 – 80 % от истираемой поверхности детали.

Разработанным способом ЭШН на аглофабриках ряда металлургических комбинатов, были наплавлены била роторной дробилки агломерата. Предлагаемый способ позволяет улучшить качество изделий за счет обеспечения свободного доступа расплава матрицы к твердым пластинкам. Износостойкость упрочненных звездочек дробилок агломерата повысилась в 8 – 12 раз за счет увеличения поверхности детали, облицованной твердосплавными пластинками, по отношению к общей площади истираемой поверхности детали. Относительная поверхность, облицованная твердосплавными пластинками, составила примерно 70 %.

Эффект образуется в результате повышения износостойкости звездочек дробилок агломерата, вследствие упрочнения их композиционным сплавом на основе спеченных карбидов титана типа ТН 20 методом закрепления пластинок твердого сплава ТН 20 в местах интенсивного износа била роторной дробилки агломерата [4 – 7].

Общий экономический эффект образуется как сумма эффектов:

$$Э_{ОБЩ} = Э_{ТЕК} + Э_{У.П} + Э_{К.В} + Э_{РЕМ}. \qquad (3)$$

1. Экономия на текущих расходах $Э_{ТЕК}$ рассчитывается по формуле (4), руб./год:

$$Э_{ТЕК} = (С_{ЗВ} \cdot \boldsymbol{a} - С_{УПР} \cdot \boldsymbol{b}) \cdot n \cdot N, \quad (4)$$

где $С_{ЗВ}$ и $С_{УПР}$ – стоимость звездочек до и после упрочнения ТН 20; $\boldsymbol{a}$ = 4, и $\boldsymbol{b}$ = 0,33 – число замен до и после внедрения мероприятия; n = 21, и N = 7 – количество звездочек в роторе и количество роторов (агломашин) в цехе.

$$С_{УПР} = С_{ЗВ} + С_{ЭШН} \cdot Т_{ЭШН} + С_{МАТ.},$$

где $С_{ЭШН}$ = 625 руб./ч – удельные затраты ЭШН на 1 машино-час; $Т_{ЭШН}$ = 2 ч – длительность наплавки одной звездочки; $С_{МАТ.}$ – стоимость наплавочных материалов на одну звездочку ротора.

$$С_{МАТ} = m_{КМ} \cdot С_{КМ} + m_{ПП} \cdot С_{ПП},$$

где $m_{КМ}$ = 8 кг – расход твердого сплава ТН 20 на одну звездочку; $С_{КМ}$ = 86 руб./кг – стоимость 1 кг (отходов) твердых сплавов ТН 20; $m_{ПП}$ = 72 кг – расход порошковой проволоки при наплавке звездочки; $С_{ПП}$ = 239 руб./кг – стоимость 1 кг порошковой проволоки.

$$С_{УПР} = С_{ЗВ} + С_{ЭШН} \cdot Т_{ЭШН} + m_{КМ} \cdot С_{КМ} + m_{ПП} \cdot С_{ПП} =$$
$$= 8327 + 625 \cdot 2 + 8 \cdot 86 + 72 \cdot 239 = 27473 \text{ руб./шт.}$$
$$Э_{ТЕК} = (8327 \cdot 4 - 27473 \cdot 0{,}33) \cdot 21 \cdot 7 = 3\,563\,560 \text{ руб./год.}$$

2. Экономический эффект за счет условно-постоянной части расходов:

$$Э_{УП} = Р_{ЧАС} \cdot Т_{РЕМ} \cdot (a - b) \cdot С_{УСЛ.\,ПОСТ} \cdot N, \quad (5)$$

где $Р_{ЧАС}$ = 900/N – часовая производительность агломашины (ротора), т/ч; $Т_{РЕМ}$ = 8 – длительность ремонта при замене одного ротора, час; $С_{УСЛ.ПОСТ}$ = 102 – условно-постоянная часть затрат на 1 т агломерата, руб./т; N = 7 – количество роторов на аглофабрике.

$$Э_{У.П} = (900/7) \cdot 8 \cdot (4 - 0{,}33) \cdot 102 \cdot 7 = 2\,695\,250 \text{ руб./год.}$$

3. Экономический эффект в результате экономии затрат по капитальным вложениям $Э_{К.В}$, руб./год:

$$Э_{К.В} = Р_{ЧАС} \cdot t_{РЕМ} \cdot (a - b) \cdot К_{УД.К.В} \cdot Е_{Н}, \quad (6)$$

где $К_{УД.К.В}$ = 317,6 – удельные капвложения на 1 т агломерата, руб./т; $Е_{Н}$ = 0,15 – нормативный коэффициент экономической эффективности.

$$Э_{К.В} = 900 \cdot 8 \cdot (4 - 0{,}33) \cdot 317{,}6 \cdot 0{,}15 = 1\,258\,840 \text{ руб./год.}$$

4. Экономический эффект в результате сокращения затрат на ремонты:

$$Э_{РЕМ} = t_{РЕМ} \cdot С_{РЕМ} \cdot (a - b) \cdot N, \quad (7)$$

где $t_{РЕМ}$ = 8 ч – длительность ремонта одно ротора агломашины; $С_{РЕМ}$ = 8150 руб./час – удельные затраты 1 нормо-часа на ремонт при замене роторной дробилки.

$$Э_{РЕМ} = 8 \cdot 8150 \cdot (4 - 0{,}33) \cdot 7 = 1\,675\,000 \text{ руб./год.}$$

Общий годовой экономический эффект составил:

$$Э_{ОБЩ} = 3563560 + 2695250 + 1258840 + 1675000 = 9\,192\,650 \text{ руб.}$$

Годовой экономический эффект в результате упрочнения роторных дробилок агломерата композиционными сплавами на основе твердых сплавов ТН 20 на металлургическом комбинате составил 9 192 650 руб.

Динамика себестоимости однородной продукции характеризуется показателем *снижения себестоимости сравнимой продукции*. Используется на

предприятиях с высоким удельным весом сравнимой продукции и устойчивой номенклатурой выпускаемых изделий:

$$\Delta C_{СР} = \frac{C_{П.Г} \cdot V_{ТГ}}{C_{Б.Г} \cdot V_{БГ}}, \qquad (8)$$

где $C_{ПГ}$, $C_{БГ}$ – себестоимость продукции проектная и базовая, руб./т; $V_{ТГ}$ – количество продукции, выпущенной после упрочнения, т/год.

$V_{ТГ} = V_{БГ} + P_{ЧАС} \cdot T_{РЕМ} \cdot (a–b) = 8000000 + 900 \cdot [8\ (4 – 0,33) \cdot 4] = 8105696$ т/год

$$\Delta C_{вп} = \frac{102 \cdot 105696}{8105696} = 1,33 \ руб.$$

Суммарная величина снижения себестоимости агломерата составит:

$\sum \Delta C_{1\,Т} = \Delta C_{УПР} + \Delta C_{ВП} = 0,96 + 1,33 = 2,29$ руб./т.

Себестоимость 1 т агломерата после упрочнения ротора составит:

$C_{ПР} = C_{БАЗ} – \sum \Delta C_{1\,Т} = 778,4 – 2,29 = 776,1$ руб./т.

Суммарный процент снижения себестоимости агломерата составит:

$\sum \Delta C_{\%} = (\sum \Delta C_{1\,Т} / C_{БАЗ}) \cdot 100 = (2,29 / 778,4) \cdot 100 = 0,294$ %.

Таблица 1 – Расчет прибыли и рентабельности производства агломерата

Показатели	Обозначения	До упрочнения	После упрочнения
Себестоимость 1 т агломерата, руб./т	$C_{1\,Т}$	778,4	776,1
Цена 1 т агломерата, руб./т	$Ц_{1\,Т}$	964,8	978,5
Годовой выпуск агломерата, тыс. т/год	$V_Г$	8000	8105,7
Объем производства в оптовых ценах, тыс. руб./год	$Q_Г$	7718400	7931427
Себестоимость годового выпуска, тыс. руб.	$C_Г$	6227200	6290834
Прибыль балансовая (валовая), тыс.руб.	$П_{ВАЛ}$	1491200	1640593
Доля прибыли в стоимости валовой продукции, %	$\alpha_{ПР}$	19,32	20,68
Стоимость производственных фондов, тыс. руб.	К	15255000	15255000
Среднегодовая стоимость основного капитала, руб.	ОК	2540800	2540800
Норматив оборотных средств	ОС	12714200	12714200
Рентабельность продукции, %	R	9,78	10,75
Абсолютный прирост прибыли, тыс. руб.	$\Delta П_{абс}$		149393
Относительный прирост прибыли, %	$\Delta П$ %		10,02

Таким образом, упрочнение ЭШН композиционными сплавами на основе твердых сплавов типа ТН 20 бил роторных дробилок агломерата, приводит к повышению срока службы роторной дробилки в 12 раз, повышению производительности агломерационной машины на 1,32 %, экономии на текущих материалах. Суммарный годовой экономический эффект составил 9 192 650 руб.

По условиям «Методики влияния качества сырья и технологических факторов на производительность и расход кокса в доменной печи», утвержденной МЧЦП РСФСР от 1994 г., на каждый процент снижения мелочи в скиповом агломерате, т.е. фракции менее 5 мм, расход кокса снижается на 0,5 %, а производительность доменной печи в номинальные сутки увеличивается на 1 % за счет повышения качества использования восстановительной способности колошникового газа, т.е. улучшения газопроницаемости шихты доменной печи за счет стабилизации гранулометрического состава агломерата [1, 2].

Ситовый состав скипового агломерата за усредненный период работы доменного цеха 2001–2006 гг. до и после упрочнения бил роторной дробилки твердым сплавом, приведен в таблице 2 [7].

Таблица 2 – Ситовый состав скипового агломерата доменного цеха

Периоды работы	Фракция агломерата, мм					
	0-5	5-10	10-25	25-40	40-60	> 60
Усредненные данные до мероприятия	12,4	24,3	27,5	18, 5	10,3	7
Усредненные данные после стабилизации гранулометрического состава агломерата	10,5	38	31,5	11,5	5,5	3

Из таблицы 2 видно, что после упрочнения бил роторной дробилки твердым сплавом, фракция агломерата менее 5 мм уменьшилась на 15,32 %, а фракция, определяющая ровный ход доменной печи и обеспечивающая улучшение газопроницаемости шихты, увеличилась на 34,17 %:

В результате стабилизации гранулометрического состава агломерата, за счет упрочнения бил роторной дробилки ТН 20, в доменном цехе получилось [7]:

а) увеличение производительности $\Delta P_{ГАЗ.ПР}$ вследствие улучшения газопроницаемости шихты за счет стабилизации гранулометрического состава агломерата и уменьшения мелочи в шихте на 1,9 %;

б) сокращение расхода кокса при уменьшении в шихте агломерата фракции менее 5 мм $\Delta H_{РАСХ.КОКС}$ на 0,95 %;

в) снижение стоимости агломерата на 0,15 % за счет упрочнения звездочек роторной дробилки, износостойкость которых возросла в 12 раз.

$\Delta З^{ст.\ агл}_{общ} = 964{,}83 \cdot 0{,}15 \cdot 1{,}495 \cdot 4648000/100 = 10\ 002\ 255{,}6$ руб.

Таким образом, стабилизация гранулометрического состава агломерата, улучшая ход доменной печи, обеспечила снижение себестоимости тонны чугуна на 0,44 % или за усредненный период – на 10,57 руб./т. Снижение себестоимости чугуна получено в результате:

- снижения цены агломерата на 0,15 %, за счет увеличения срока службы звездочек роторных дробилок агломерата, что дает снижение себестоимости чугуна на 2,15 руб./т или 0,09 %;

- сокращения расхода кокса на 0,95 % , что приводит к снижению себестоимости чугуна на 4,64 руб./т или 0,19 %;
- увеличения производительности доменных печей на 1,9 %, что дает 3,78 руб./т или 0,16 % экономии себестоимости.

Таблица 3 – Прирост прибыли и рентабельности производства чугуна

Показатели	Обозначения	До упрочнения	После упрочнения
Себестоимость 1 т чугуна, руб./т	$С_{1т}$	2393	2377,35
Цена 1 т чугуна, руб./т	$Ц_{1т}$	2967	2978,5
Годовой выпуск чугуна, тыс. т/год	$V_Г$	4648	4736,3
Объем производства в оптовых ценах, тыс. руб./год	$Q_Г$	13790616	14107105
Себестоимость годового выпуска, тыс. руб.	$С_Г$	11122664	11259871
Прибыль балансовая (валовая), тыс.руб.	$П_{ВАЛ}$	2667952	2847234
Доля прибыли в стоимости валовой продукции, %	$\alpha_{ПР}$	19,3	20,18
Стоимость производственных фондов, тыс. руб.	К	5057371	5057371
Среднегодовая стоимость капитала, тыс. руб.	ОК	2029535	2029535
Норматив оборотных средств, тыс. руб.	ОС	3027836	3027836
Рентабельность продукции,	R	52,75	56,30
Абсолютный прирост прибыли, тыс. руб.	$\Delta П_{абс}$		179282
Относительный прирост прибыли, %	$\Delta П$ %		6,72

Наиболее интенсивным фактором, влияющим на снижение себестоимости 1 т чугуна, является стабилизация гранулометрического состава агломерата, приводящая к улучшению газопроницаемости шихты, экономии расхода кокса и росту выхода годного чугуна, а также дальнейшее снижение цены агломерата. Общий экономический эффект ($Э_{общ}$) от стабилизации гранулометрического состава агломерата в условном году составил:

$$Э_{общ} = \Delta З^{ст.\ агл}_{общ} + \Delta З^{кокс}_{общ} + УЗ^{1т}_{усл.пост} \cdot \Delta V_{ЧУГ} =$$

$$= 10002255{,}6 + 21590076 + 202{,}57 \cdot 88312 = 49481693{,}44 \text{ руб./год;}$$

Использование в дальнейших металлургических переделах более качественного чугуна с низкой себестоимостью приведет к снижению затрат как в сталеплавильном производстве, так и при производстве готового проката.

Выводы. Таким образом, весьма важным этапом инновационной деятельности является поиск кардинальных взаимосвязей и взаимозависимостей между показателями технического уровня металлургических процессов, качества применяемых новшеств с условиями их производства и эксплуатации, и с экономической эффективностью. Дело в том, что в отдельности решить проблему качества и экономической эффективности новой техники и технологии

невозможно. Наиболее целесообразно применить обобщенную модель (или в простейшем варианте блок-схему), которая выявляет воздействие показателей технического уровня на обобщающие технико-экономические показатели по всем металлургическим переделам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедический словарь по металлургии. Т.1 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. – 468 с.

2. Технико-экономические расчеты по организации, планированию и управлению металлургическим предприятием / И.Н. Иванов, Б.Н. Бельгольский, И. С. Соломахин // Под ред. И.Н. Иванова. – М.: Металлургия, 1993. – 443 с.

3. Борискин И.К. Разработка основ технологии и внедрения комплекса интенсивных способов и устройств получения стабилизированного агломерата: Диссерт. … д-ра техн. наук. М.: МИСиС, 1987. – 444 с.

4. Быстров В.А. Основы электрошлаковых технологий упрочнения композиционными сплавами деталей, работающих при высокотемпературном износе. Диссерт. … д-ра техн. наук. Барнаул. АГТУ им. И.И. Ползунова, 2003. – 304 с.

5. Быстров В.А. Стабилизация гранулометрического состава агломерата путем упрочнения бил роторных дробилок / В.А. Быстров, И.К. Борискин, В.И. Верёвкин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1994. – № 4. – С. 6– 9.

6. Быстров В.А. Электрошлаковые технологии упрочнения КМ деталей металлургического оборудования / В.А. Быстров, В.И. Верёвкин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 6. – С. 28 – 32.

7. Быстров В.А. Экономическая эффективность инноваций, направленных на повышение долговечности сменного металлургического оборудования / В.А. Быстров, Н.И. Новиков, Д.А. Лубяной // Современное предпринимательство: Под общ. ред. О.И. Кирикова. Книга 18. – Воронеж: ВГПУ. – 2007. – 320 с.

УДК 621.926.22

А.Г. Никитин, К.В. Тагильцев-Галета

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

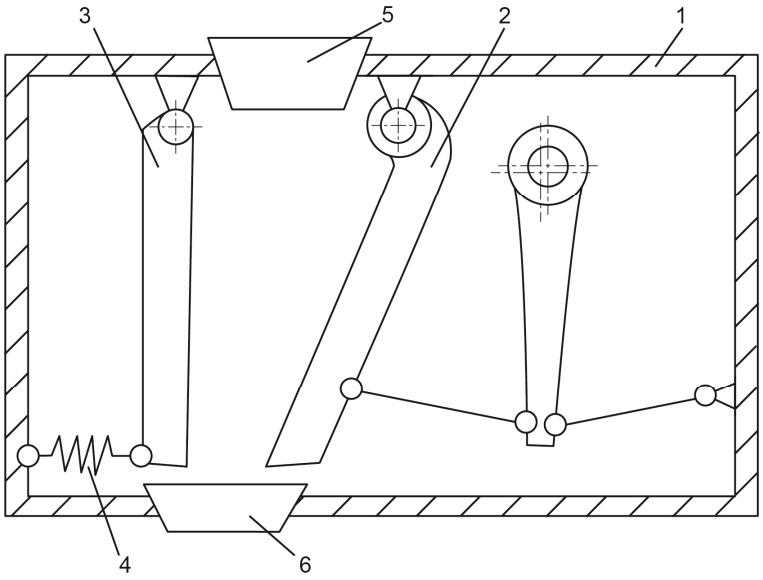
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАЛИЧИЯ НЕДРОБИМОГО МАТЕРИАЛА В КАМЕРЕ ДРОБЛЕНИЯ ДРОБИЛКИ С ПРОСТЫМ ДВИЖЕНИЕМ ЩЕКИ

Разработана математическая модель идентификации наличия недробимого материала в камере дробления дробилки с простым движением щеки, позволяющая разработать автоматизированную систему управления процессом удаления недробимого куска из камеры дробления без остановки работы дробилки.

A mathematical model for identifying the presence of tramp material into the crushing chamber grinder with a simple movement of jaw, allowing an automated process control system tramp remove pieces from the crushing chamber without stopping the crusher.

Дробилки вообще, и щековые в частности, используются в составе дробильно-сортировочных комплексов, которые включают в себя питатель, предварительные грохоты, дробильное отделение и грохоты для разделения фракций продукта дробления. Дробильно-сортировочный процесс является непрерывным, поэтому остановка одного элемента ведет к остановке всего комплекса. Аварийный выход из строя щековой дробилки может быть вызван в том числе и попаданием в камеру дробления недробимого материала. Для предотвращения подобных аварий и длительной остановке дробилки используют различные предохранительные устройства. Например, применяется распорная плита с ослабленным сечением, однако они часто ломаются без видимых перегрузок, а не только при попадании в камеру дробления недробимых предметов [1]. Также используются пружинные предохранители. На рисунке 1 изображена щековая дробилка с простым движением щеки с типичной конструкцией пружинного предохранителя, подпирающего неприводную щеку. Предполагается, что при попадании в камеру дробления недробимого материала неприводная щека отжимается, недробимый кусок проваливается и дробилка продолжает работать в номинальном режиме.

Для проверки данного предположения была составлена математическая модель работы щековой дробилки с простым движением щеки при попадании в камеру дробления недробимого куска произвольного размера в пределах от максимального до минимального по высоте камеры дробления.



1 – корпус дробилки; 2 – приводная щека; 3 – неприводная щека; 4 – предохранительная пружина; 5 – загрузочное окно; 6 – разгрузочное окно

Рисунок 1 – Общий вид дробилки с простым движением щеки

В процессе работы в номинальном режиме приводная щека АВ (рисунок 2) совершает качательное движение сначала от одного крайнего начального положения, характеризующегося углом $\alpha_н$, в сторону неприводной щеки DC (рабочий прямой ход), до другого крайнего конечного положения, характеризующегося углом $\alpha_к$, а затем в противоположную сторону (холостой обратный ход). Принимается, что неприводная щека расположена вертикально.

Пусть в камеру дробления попал недробимый кусок, имеющий поперечный размер СВ, тогда под действием привода щека АВ при рабочем ходе будет воздействовать на неприводную щеку через недробимый кусок, представляющий собой в данном случае жесткую связь, и отжимать ее на угол β, в крайнем положении соответствующий углу $\alpha_к$. При обратном ходе приводной щеки неприводная щека под действием предохранительной пружины (на рисунке 2 условно не показанной) будет двигаться в сторону первоначального вертикального положения, а недробимый кусок оказывается в заклиненном положении, не имея возможности перемещаться вниз.

В последующем цикл качания щек с заклиненным между ними недробимым предметом повторяется, следовательно, возникает аварийная ситуация, приводящая в дальнейшем к заваливанию дробилки без осуществления процесса дробления.

Для предотвращения заваливания дробилки из-за попадания в камеру дробления недробимого материала необходимо идентифицировать его наличие в камере дробления на первых «заклиненных» качаниях с целью своевременной остановки дробилки и извлечения недробимого куска.

Так как пружина имеет линейную характеристику (зависимость деформации пружины от действующей на неё силы) [2], а её предельное значение определяется из условия действия номинальной силы, необходимой для разрушения дробимого материала, то при работе дробилки в номинальном режиме неприводная щека постоянно отклоняется на некоторый угол, который при попадании в камеру дробления недробимого куска достигает своего максимального значения β.

Таким образом, задача идентификации наличия недробимого предмета в камере дробления сводится к фиксации момента, когда угол отклонения неприводной щеки достигнет своего максимума в зависимости от поперечного размера недробимого куска.

Рассмотрим два крайних положения щек при заклинивании (рисунок 2). Очевидно, что CB=C'B', AB=AB', DC=DC'. Тогда косинус угла β будет равен отношению высоты четырехугольника AB'C'D к DC'. Высота четырехугольника AB'C'D равна произведению стороны AB' на косинус угла $\alpha_к$:

$$\cos\beta = AB' \cdot \frac{\cos\alpha_к}{DC'} \text{ или } \cos\beta = AB \cdot \frac{\cos\alpha_к}{DC}.$$

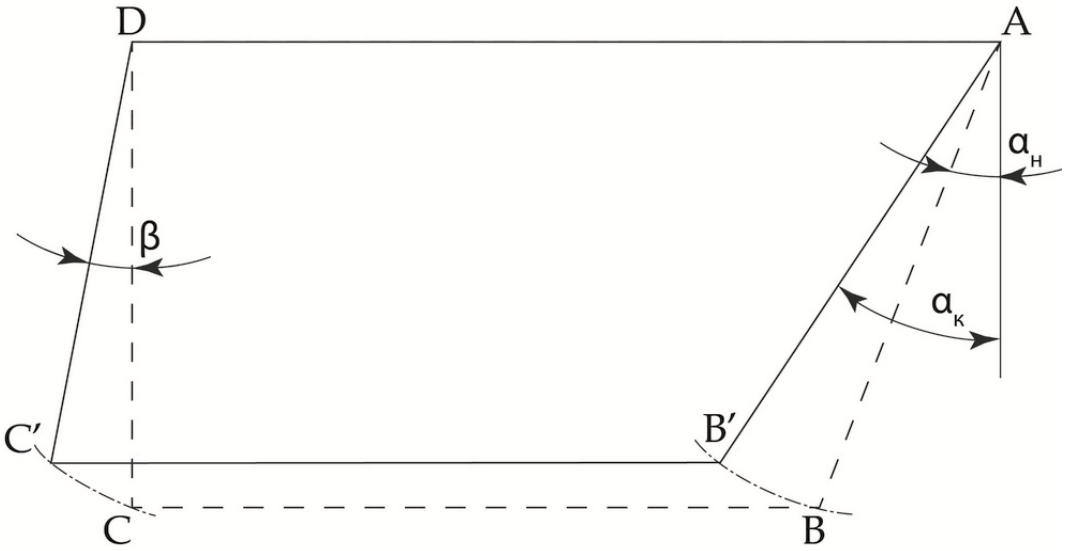


Рисунок 2 – Расчетная схема

Из прямоугольной трапеции ABCD:

$DC = AB \cdot \cos\alpha_н$,

тогда:

$$\cos\beta = \frac{\cos\alpha_к}{\cos\alpha_н}.$$

Из полученного выражения следует, что максимальное значение угла β зависит только от значений углов, характеризующих крайние положения приводной щеки и не зависит от поперечного размера недробимого куска.

Таким образом, отклонение щеки два и более раз на угол β является признаком идентификации нахождения в камере дробления недробимого материала.

Из анализа полученной математической модели работы щековой дробилки с простым движением щеки при попадании в камеру дробления недробимого предмета (аварийная ситуация) следует, что конструкция пружинного предохранителя выполняет функцию предотвращения аварийного выхода из строя дробилки из-за поломок элементов конструкции при попадании в камеру дробления недробимого материала, однако не позволяет удалить недробимый кусок, что приводит к «заваливанию» дробилки и ее остановке, чаще всего вручную оператором, для удаления недробимого предмета, что является весьма трудоемкой операцией.

Литературный обзор показал, что в настоящее время не существует конструкций предохранительных устройств щековых дробилок, позволяющих не только предохранять дробилки от поломок при попадании в камеру дробления недробимого материала, но и удалять его без остановки работы дробилки, то есть задача решения данной проблемы является актуальной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клушанцев Б.В. Дробилки. Конструкция, расчет, особенности эксплуатации / Б.В. Клушанцев, А.И. Косарев, Ю.А. Муйземнек. – М.: Машиностроение, 1990. – 320 с.

2. Орлов П.И. Основы конструирования. Т.2. / П.И. Орлов – М.: Машиностроение, 1988. – 544 с.

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 661.665

И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ БОР–УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА ПРИ СИНТЕЗЕ В ПЛАЗМЕННОМ ПОТОКЕ

В статье представлены результаты исследования плазмометаллургического синтеза борида и карбида хрома с использованием азота в качестве газа–теплоносителя, а также приведены основные технологические параметры и оптимальные режимы для их производства.

In the article the outcomes of research of plasmometallurgical synthesis of boride and carbide chromium using nitrogen as a carrier gas, and are the main process parameters and optimum conditions for their production.

Приоритетные направления современного машиностроения требуют материалов, способных длительно работать в условиях одновременного воздействия высоких температур, значительных нагрузок, агрессивных сред. В этой связи постоянно повышается роль и значение синтетических высокотемпературных сверхтвёрдых соединений – карбидов, боридов, нитридов, оксидов и их композиций. В их числе соединения хрома – борид Cr_3B_2 и карбид Cr_3C_2 – твёрдые, износостойкие, химически инертные материалы, востребованные для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок безвольфрамовых твёрдых сплавов. Дальнейшие перспективы расширения применения борида и карбида хрома связаны с производством их в виде нанопорошков. Введение в обращение борида и карбида хрома в наносостоянии открывает новые направления их применения, в том числе для гальваники, поверхностного и объёмного модифицирования металлических сплавов и полимеров. Всё это свидетельствует о необходимости дальнейшего развития отечественной технологической базы бор – углеродсодержащих соединений хрома.

Авторами проведено комплексное исследование процессов плазменного синтеза борида и карбида хрома с использованием азота в качестве газа–теплоносителя, порошкообразного хрома марки ПХ–1М, метана (природного газа) и порошка бора аморфного марки В – 96 , включающие термодинамику боридо – и карбидообразования, сам синтез и идентификацию получаемых продуктов.

При термодинамическом анализе боридо- и карбидообразующих систем равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным» методом с использованием программы компьютер-

ного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA», имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. В системах Cr–B–H –N 100 %-ный выход диборида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:B, 3-кратном избытке водорода, обеспечивающего «газификацию» бора, при температуре 2150 – 2800 К. В системе Cr–C–H–N 100 % – ный выход карбида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:C и температуре 2000 – 2200 К. Образование борида и карбида предположительно может происходить с участием хрома конденсированного и соответственно циановодорода и бороводорода состава BH_2 по механизму «пар – расплав – кристалл».

При экспериментальных исследованиях, проводимых в вертикальном трёхструйном плазменном реакторе мощностью 150 кВт, подробно описанных в работе [1], установлено, что продуктами борирования и карбидизации хрома в области температур (2800 – 2000) К и (2200 – 2000) К соответственно являются борид состава CrB_2 и карбонитрид состава $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$. Для исследуемых процессов получены математические модели, описывающие зависимости содержания в продуктах синтеза борида $[CrB_2]$ и карбонитрида $[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2]$ хрома (в % масс.) от основных параметров

$$[CrB_2] = -413{,}53 + 0{,}09695 \cdot T_0 + 2{,}8\,[B] + 0{,}1736\{H_2\} - 0{,}00058\,T_0[B] \quad (1)$$

$$[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2] = -66{,}12 + 0{,}03\,T_0 - 0{,}42\,\{H_2\} - 0{,}14\,\{N\} - 0{,}00002 \cdot T_0\{N\} \quad (2)$$

(в уравнениях 1, 2 T_0 – начальная температура плазменного потока (5000 – 5400 К); [B]– бор в шихте (100 – 125 % от стехиометрически необходимого); $\{H_2\}$ – количество вводимого в реактор водорода (0 – 5% об. от объёма плазмообразующего газа) ; {N}– количество атомарного азота, вводимого в плазменных поток в виде аммиака, (0 – 25 % от стехиометрически необходимого для связывания углерода метана в циановодород). Зависимости содержания борида и карбонитрида хрома в продуктах синтеза от управляющих параметров представлены на рисунках 1 и 2 соответсвенно.

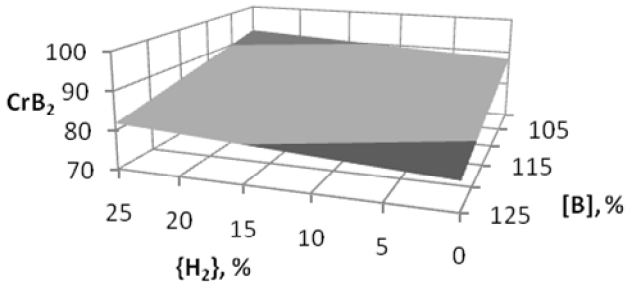


Рисунок 1 – Зависимость содержания борида хрома в продуктах синтеза от управляющих параметров при T_0 = 5400 К.

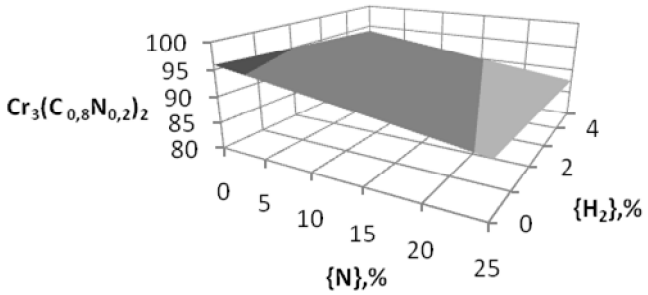


Рисунок 2 – Зависимость содержания карбонитрида хрома в продуктах синтеза от управляющих параметров при T_0 = 5400 К

Продуктами плазменного синтеза в области температур 5400 – (2500 – 2000) К являются диборид CrB_2 и карбонитрид $[Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2]$, однозначно идентифицируемые рентгеновским методом. Рентгенограммы синтезированных продуктов приведены на рисунке 3, вид дифракционных максимумов на которых свидетельствует о низкой аморфизации полученных порошков.

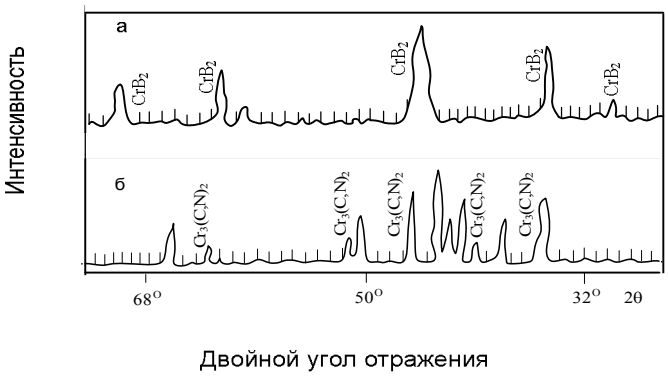
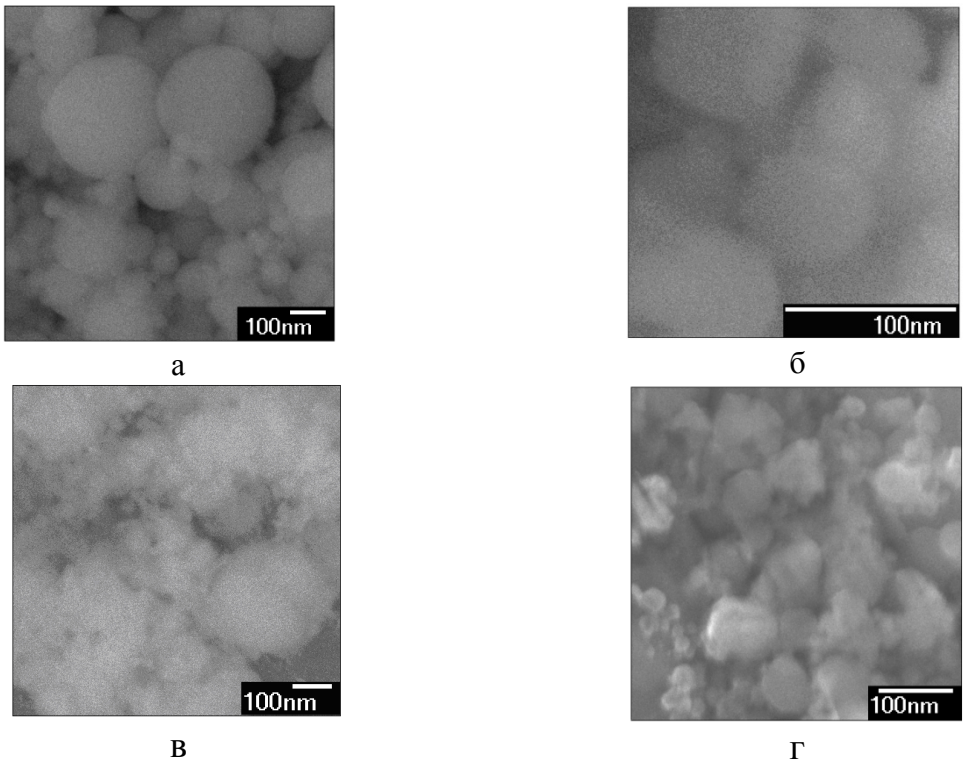


Рисунок 3 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм борида (а) и карбонитрида (б) хрома

Сопоставление периодов кристаллических решёток борида и карбонитрида с соответствующими для порошков стандартной гранулометрии позволяет выявить их уменьшение на 0,0002 – 0,0004 нм. Содержание в продуктах синтеза борида CrB2 составляет 91,90 – 94,00, карбонитрида – 91,80 – 93,45 % масс. Микрофотографии нанопорошков борида и карбонитрида, полученные методом растровой электронной микроскопии с использованием подготовленных препаратов, приведены на рисунке 4. Нанопорошки диборида и карбонитридов хрома представлены агрегатами шарообразной или близкой к ней формы размером от 600 до 150 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого размерного диапазона – от 20 до 80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности.

Наноуровень и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты борирования или науглероживания микрокапель хрома, образующихся при объёмной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и кристаллизации, а присутствие в исследуемых объектах агрегатов различ-

ного объёма указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путём их коагуляции.



а б в г

Рисунок 4 – Микрофотографии борида (а, б) и карбонитрида (в, г) хрома (а, в – ансамбль частиц и агрегатов; б, г – отдельные частицы).

Экспериментально подтверждённая возможность достижения за крайне ограниченное время пребывания в плазменном потоке реакционных смесей высоких степеней борирования и карбидизации даёт полное основание предполагать возможность реализации этих процессов по принципиально иным механизмам, существенно отличающимся от механизма традиционных твёрдофазных взаимодействий, сводящихся при синтезе борида и карбида хрома к последовательной трансформации кристаллических структур в направлении повышения содержания связанных бора и углерода.

$$Cr_2B \rightarrow Cr_5B_3 \rightarrow CrB \rightarrow Cr_3B_4 \rightarrow CrB_2 \quad (3)$$

$$Cr_{23}C_6 \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_3C_2 \quad (4)$$

Косвенным подтверждением подобного предположения является также установленная выше зависимость степени борирования и карбидизации от состава газовой фазы, нехарактерное для традиционной технологии сочетание управляющих воздействий, а также результаты исследования фазового и химического состава продуктов синтеза, их дисперсности и морфологии. Однако подобная интерпретация даёт лишь гипотетические представления о процессах боридо – и карбидообразования, описываемые реакциями типа (5–8), требующими для своего углубления прямых экспериментальных исследований или моделирования достаточно высокого уровня.

$$Cr_{\text{расплав}} + B_nH_{m\ \text{газ}} \rightarrow [Cr–B]_{\text{расплав}} + H_2 \quad (5)$$

$$[Cr–B]_{\text{расплав}} \rightarrow CrB_{2\ \text{твёрдое}} \quad (6)$$

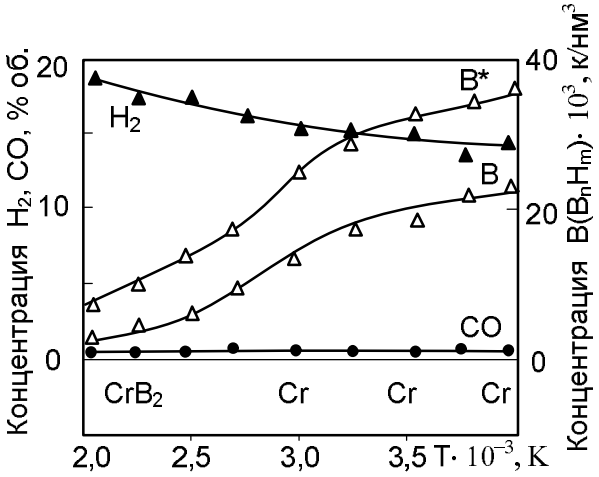
$$Cr_{\text{расплав}} + HCN_{\text{газ}} \rightarrow [Cr–C–N]_{\text{расплав}} + H_2 + N_2 \quad (7)$$

$$[Cr–C–N]_{\text{расплав}} \rightarrow Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_{2\ \text{твёрдое}} \quad (8)$$

Однако ввиду наложения таких известных ограничений, как сверхвысокие температуры, высокие скорости движения реакционных смесей и обусловленные этим малые времена их пребывания в реакторе, малые объёмы реакционных зон – постановка и проведение экспериментальных исследований крайне затруднены. Из известных средств диагностики в настоящее время лишь зондовая позволяет реализовать традиционную методику исследования подобных процессов, предполагающую изучение температурной зависимости состава газовой фазы и твёрдых продуктов синтеза. Несмотря на такой существенный недостаток, как практически неконтролируемое внесение в высокотемпературный поток локальных возмущений, вызванных интенсивным охлаждением зондов, и значительную трудоёмкость исследований, обусловленную неизотермичностью по сечению и связанную с этим необходимость использования усреднённых данных, можно, интерпретируя результаты зондирования в сочетании с изученными термодинамическими и кинетическими закономерностями исследуемых процессов, получить достаточно обширную для анализа и обсуждения экспериментальную информацию и выявить некоторые каналы развития процессов боридо – и карбидообразования. Естественно, что формируемые с помощью подобных методов исследования представления об изучаемых процессах не являются единственными и по мере совершенствования методики и экспериментальных средств диагностики они будут и расширяться, и углубляться.

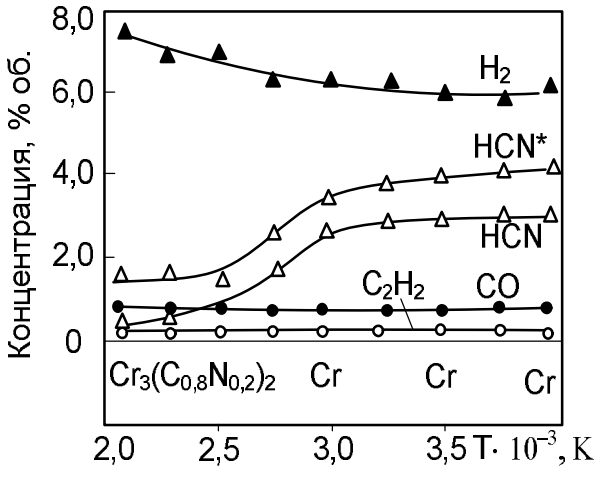
Исследование температурной зависимости состава газообразных и твёрдых продуктов синтеза основывалось на зондовом отборе проб конденсата и газовой фазы из различных зон реактора. Отбор проб осуществлялся металлическим интенсивно охлаждаемым (расход воды 0,045 кг/с) зондом, выполненным в виде трубки с внутренним диаметром 0,003 м и длиной 0,5 м, соединённым с консольно–вакуумным насосом КВН – 8, создающим разрежение 10 – 20 кПа. При этом конденсированные продукты синтеза улавливались на фильтре из стальной сетки саржевого плетения марки С – 120, а газообразные отбирались в пипетку. Фильтр и пипетка устанавливались между зондом и вакуумным насосом. При зондировании реактора скорость закалки продуктов синтеза составляла $10^4 – 10^5$ град/с. Отбор проб проводился с интервалом 250 °. Температура продуктов синтеза в различных зонах реактора принималась равной среднемассовой температуре потока. При каждой температуре пробы отбирались из центральной зоны плазменного потока, т.е. по оси реактора, трижды с интервалом 10 мин., а результаты количественных определений усреднялись. Твёрдые продукты синтеза исследовались рентгеновским методом и о соотношении фаз судили по относительной интенсивности характерных линий. Состав газообразных продуктов синтеза исследовался с помощью хроматографического анализа. Концентрация в газовой фазе бора, связанного в бороводороды, определялась пропусканием отобранных для анализа газовых проб через поглотитель, содержащий этиловый спирт.

Состав газообразных и твёрдых продуктов синтеза исследовался в интервале температур 2000 – 4000 К при массовом соотношении хром/бор «на борид CrB_2» и хром/метан «на карбид Cr_3C_2». Температурные зависимости состава газообразных и фазового состава твёрдых продуктов синтеза борида и карбонитрида хрома приведены на рисунке 5. Кривые B* и HCN* соответствуют 1,5 – кратному избытку бора и углерода. Характер изменения концентраций B* и HCN* с температурой свидетельствует об устойчивости бороводородов и циановодорода в достаточно широком интервале температур. Основываясь на полученных результатах и морфологических особенностях наноразмерных порошков борида и карбонитрида хрома, осаждаемых в виде частиц шаровидной формы, процессы синтеза этих соединений можно представить в виде обобщённых гипотетических схем, приведённых на рисунке 6.



а

$\bar{a} \pm \Delta a$	Температура, К			
	2000	2500	3000	4000
H_2	19,86±0,82	17,62±0,71	16,21±0,68	15,21±0,61
B	4,16±0,18	6,72 ±0,29	13,82±0,41	14,31±0,92
B*	8,25±0,46	14,18±0,52	26,01±0,97	37,01±1,02
CO	0,92±0,04	0,93±0,05	0,94±0,04	0,91±0,04



б

$\bar{a} \pm \Delta a$	Температура, К			
	2000	2500	3000	4000
H_2	7,84±0,36	7,11±0,32	6,82±0,31	6,21±0,26
HCN	0,52±0,02	1,12±0,04	2,94±0,10	3,13±0,17
HCN*	1,67±0,08	1,85±0,09	4,05±0,21	4,26±0,22
CO	1,01±0 05	0,92±0,04	0,94±0,05	0,91±0,04
C_2H_2	0,48±0,04	0,40±0,05	0,36±0,04	0,33±0,02

Рисунок 5 –Температурная зависимость состава газообразных и фазового состава твёрдых продуктов взаимодействия хрома с бором (а) и метаном (б) в потоке азотной плазмы ($\bar{a} \pm \Delta a$ – средние арифметические значения и доверительные интервалы концентраций

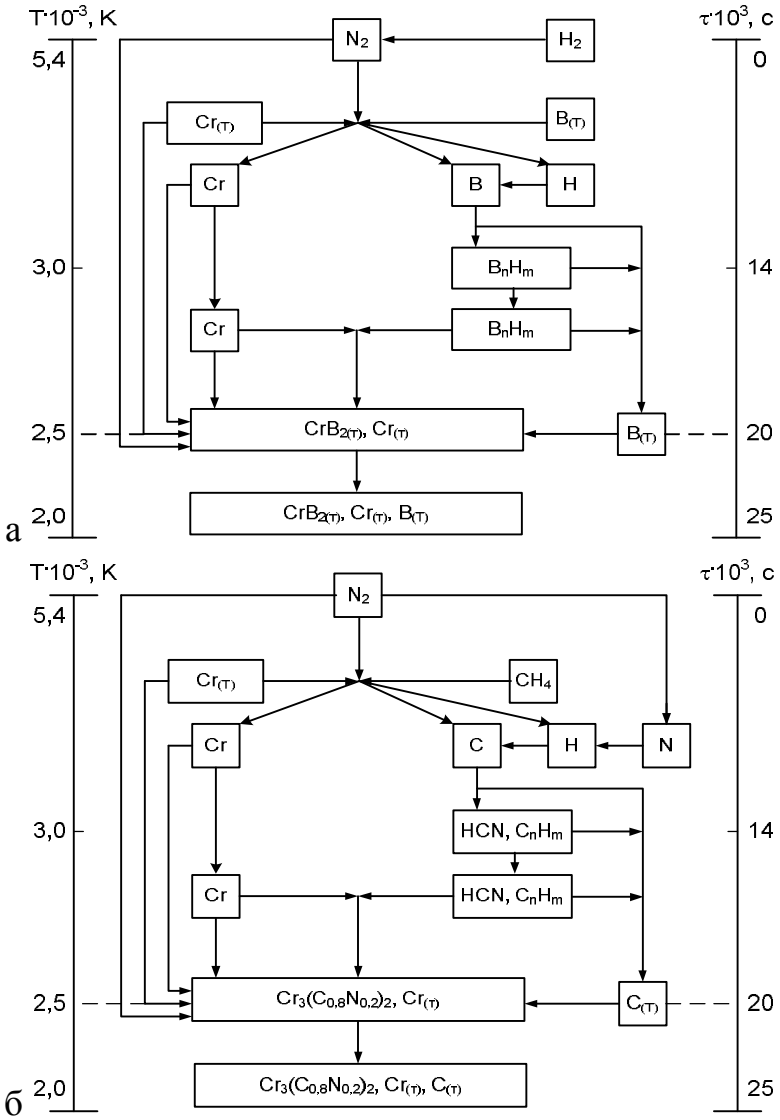


Рисунок 6 – Предполагаемые схемы взаимодействия хрома с бором (а) и метаном (б) в потоке азотной плазмы

Для анализа представляется целесообразным выделение в плазменном потоке пространственно разделённых зон, отличающихся по температурным условиям и, следовательно, по типу процессов, получающих в них преимущественное развитие.

В первой, наиболее высокотемпературной зоне, ограниченной сверху начальной температурой плазменного потока, протекают следующие обеспечивающие формирование реакционной смеси необходимого состава процессы: испарение хрома и бора, пиролиз метана, «газификация» углерода в циановодород, бора в бороводороды.

Во второй, более низкотемпературной зоне, ограниченной температурным интервалом 2800 – 2000 К, внутри которого происходит значительное снижение концентрации, основного поставщика бора-бороводородов и основного карбидизатора – цианистого водорода, с достаточно большой вероятностью можно предполагать протекание процессов образования борида и карбонитрида хрома при кристаллизации расплавов хром-бор и хром-углерод,

образующихся при борировании бороводородами и науглероживании циановодородом металлического аэрозоля, формирующегося при объёмной конденсации паров хрома. Наряду с этим в рассматриваемой зоне на поверхности сформировавшихся наночастиц борида и карбонитрида хрома активно протекают сорбционные процессы, приводящие к поверхностному насыщению их технологическими газами и газообразными продуктами синтеза.

Выводы. Для условий азотного плазменного потока исследованы особенности образования борида и карбонитрида хрома, выявлен и описан одноканальный механизм процессов с участием парообразного хрома, продуктов его конденсации, боро- и циановодородов, реализуемый по схеме «пар – расплав – кристалл». Определены температурные зоны, в которых происходят процессы формирования газообразных хром-бор- и хром-углеродсодержащих реакционных смесей, боридо- и карбонитридообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В., Ширяева Л.С. // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 2011. – № 8. – С. 27 – 32.

УДК 661.665

И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОРАЗМЕРНОГО БОРИДА ХРОМА CRB_2

Разработаны научные и технологические основы плазменного синтеза борида хрома, включающие выбор и реализацию оптимального технологического варианта производства борида хрома, его физико-химическую аттестацию и определение технико-экономических показателей производства.

The scientific and technological bases of plasma synthesis of chromium boride, including the selection and implementation of optimal technological options for the production of chromium boride, its physical and chemical validation and definition of technical and economic parameters of the production, are developed.

Диборид хрома CrB_2 – твердый и износостойкий, жаропрочный и химически инертный материал – востребован в технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих

добавок твердых сплавов. Анализ современного состояния отечественного и мирового производства и применения борида хрома показывает, что можно выделить три группы способов его получения, основанных на борировании хрома или продуктов карбидотермического (карботермического) восстановления оксида хрома (смеси оксидов хрома и бора) в неокислительной атмосфере (вакуум, инертная среда), продуктов магниетермического восстановления соединений хрома, хрома или его соединений в газофазных хром-бор-водородсодержащих смесях. Борид хрома, полученный способами первой группы, применяется в порошковой металлургии, второй – для напыления и наплавки защитных покрытий, третьей – в композиционных материалах. Дальнейшие перспективы применения борида хрома связаны с производством его в наносостоянии: модифицирование сплавов, композиционные гальванические покрытия и другие сферы. Разработанная и освоенная в 80-х годах в рамках комплексной научно-технической программы государственного значения «Сибирь» под руководством академика РАН М.Ф. Жукова и профессора Г.В. Галевского технология плазмометаллургического синтеза относится к третьей группе способов получения борида хрома и реализуется с использованием трёхструйного прямоточного плазменного реактора мощностью до 50 кВт и азота в качестве плазмообразующего газа. Реализация предлагаемой плазмометаллургической технологии в полной мере делает её экологически безопасной, обеспечивающей получение борида хрома в виде нанопорошков с размером частиц 30 – 40 нм. Наряду с достоинствами в данной технологии имеются такие недостатки, как использование не самого концентрированного по хрому сырья – оксида хрома Cr_2O_3, а также лабораторный уровень реализуемых технологических и конструкторских решений.

Целью работы является создание научных и технологических основ промышленного варианта плазменного синтеза борида хрома CrB_2 и его физико-химическая аттестация, для достижения которой ставились и решались следующие задачи: проведение анализа современного состояния производства и применения борида хрома; определение характеристик промышленного трёхструйного плазменного реактора; модельно-математическое исследование взаимодействия сырьевого и плазменного потоков; прогнозирование основных технологических показателей плазмометаллургического производства борида хрома на основе результатов моделирования и выбор оптимального технологического варианта; реализация промышленной плазмометаллургической технологии производства борида хрома, его физико-химическая аттестация и определение технико-экономических показателей.

В Сибирском государственном индустриальном университете (СибГИУ) накоплен значительный опыт исследования и эксплуатации плазмотехнологических комплексов на основе трёхструйного прямоточного плазменного реактора с работающими на азоте электродуговыми плазмотронами и применения их для синтеза тугоплавких карбидов, боридов, их композиций, обобщённый в работе [1]. Однако описанные в [1] результаты получены для лабораторного плазменного реактора мощностью 30 – 50 кВт, не содержат

проектно-технологических предложений и рекомендаций по выходу на промышленный уровень и полной информации о его теплотехнических и технологических характеристиках. В связи с этим для экспериментального исследования плазменного синтеза борида хрома на базе НПФ «Полимет» создан промышленный плазмотехнологический комплекс, превосходящий известные лабораторные и опытно-промышленные варианты по мощности в 4 – 5 раз, ресурсу работы в 3 – 4 раза, производительности в 2,5 – 3,5 раза. Для этого проведена модернизация практически всех систем комплекса – от плазмотронов до фильтров для улавливания нанопорошков. Усовершенствованные конструкции плазмотронов, камеры смешения реактора, рукавных фильтров защищены патентами РФ № 66877, 107440, 108319.

Плазмотехнологический комплекс включает трехструйный реактор и системы электро-, газо-, водоснабжения и вентиляции, контрольно-измерительных приборов и автоматики, дозирования шихтовых материалов, улавливания нанодисперсных продуктов и обезвреживания отходящих технологических газов.

Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя газа (плазмотрона) ЭДП-104АМ конструкции СибГИУ мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Плазмотроны ЭДП-104АМ работают на постоянном токе при следующих параметрах электрической дуги: напряжение дуги до 250 В, ток до 200 А. Стабилизация электрической дуги – газовихревая за счёт тангенциального ввода плазмообразующего газа через специальное закруточное кольцо. Аноды плазмотронов выполнены медными водоохлаждаемыми с внутренним диаметром 0,008 м с практически неограниченным при наличии охлаждения и эксплуатации в камере смешения с углом наклона плазменных струй 30° ресурсом работы. Катоды плазмотронов состоят из медных водоохлаждаемых корпусов и катодных вставок из торированного вольфрама (для снижения работы выхода электронов) диаметром 0,003 м с ресурсом работы 100 – 120 часов. Включение плазмотронов осуществляется с помощью осциллятора. Тепловой КПД плазмотрона мощностью 50 кВт при минимальном расходе плазмообразующего газа составляет 50 – 52 %. В отличие от базовой модели в плазмотронах ЭДП-104АМ в качестве плазмообразующего газа может использоваться азот технической чистоты с содержанием кислорода до 1,5 – 2,0 % об., что в настоящее время соответствует реальному составу поставляемого технического азота. Электропитание плазмотронов осуществляется от тиристорного преобразовательного агрегата серии АТ4–750/600.

Конструкция камеры смешения, разработанная в СибГИУ, обеспечивает эффективные ввод в реактор высокодисперсного сырья, перемешивание его с плазменным потоком и практически неограниченный ресурс работы анодов плазмотронов. Камера смешения соединена с секционированным водоохлаждаемым каналом, имеющим внутренний диаметр 0,054 м. Подача высокодисперсного сырья в камеру смешения осуществляется с помощью водоохлаждаемой фурмы. Для снижения радиального градиента температуры в

пристеночной зоне канал реактора может быть футерован изнутри высокотемпературным теплоизоляционным материалом.

Для дозирования порошкообразного сырья применяется дозатор смешанного электромеханического и газовихревого типа периодического действия со съёмным цилиндром – приёмником порошкообразного сырья конструкции КБ ИХТТиМ СО РАН.

Система улавливания включает осадительную камеру, где улавливается до 10 % нанопорошка, и температура технологических газов снижается до 873 К, и два работающих поочерёдно рукавных фильтра (улавливающих до 85 % нанопорошков) конструкции СибГИУ. Фильтры выполнены с водоохлаждаемым корпусом и регенерацией фильтрующего рукава обратной продувкой сжатым газом (азотом). Диаметр рукава составляет 0,5 м, длина – 2,5 м.

Исследование теплотехнических, ресурсных и технологических характеристик трехструйного прямоточного вертикального реактора с внутренним каналом 0,054 м мощностью 150 кВт показало, что среднемассовая температура плазменного потока на длине реактора 12 калибров изменяется в пределах (5500 ÷ 2650) К для нефутерованного канала и (5500 ÷ 3200) К при теплоизоляции его цилиндром из диоксида циркония толщиной 0,005 м. При этом температура внутренней поверхности стенки изменяется в пределах (800 ÷ 350) К и (1900 ÷ 850) К соответственно. Удельная электрическая мощность достигает 1214 МВт/м^3, что значительно превышает этот показатель для традиционного электротермического оборудования (обычно около 0,2 МВт/м^3). Расчетный ресурс работы электродов составляет для медного анода 4700, вольфрамового катода 111 часов. Прогнозируемое загрязнение борида хрома продуктами эрозии электродов составляет 0,0001 % меди и 0,00002 % вольфрама. По совокупности характеристик трехструйный плазменный реактор мощностью 150 кВт может быть отнесен к высокоэффективному, надежно работающему современному электротермическому оборудованию.

Экспериментальному исследованию предшествовало модельно-математическое исследование взаимодействия сырьевого и плазменного потоков, включающее проведение термодинамического и кинетического анализов. В связи с использованием в процессах синтеза в качестве хромсодержащего сырья – хрома, оксида Cr_2O_3 и трихлорида $CrCl_3$, углерод- и борсодержащего сырья – метана и бора, плазмообразующего газа – азота объектами исследования являлись системы B–H–N, Cr–O–C–B–H–N, Cr–Cl–B–H–N, Cr–B–H–N.

Термодинамический анализ процессов синтеза проведен с целью прогнозирования оптимальных параметров получения борида хрома (соотношения компонентов и температуры), определения для квазиравновесных условий, исключающих присутствие конденсированного бора, показателей процесса (степени превращения сырья в борид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы боридообразования газофазных реакций, обеспечивающих в условиях плазменных технологий эффективную переработку дисперсного сырья. Необходимые для анализа соста-

вы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным» методом, основанном на совместном решении уравнений закона действующих масс, материального баланса, суммарного числа молей газовой смеси, существования конденсированной фазы, закона Дальтона с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA» (ИХТТиМ СО РАН), имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем [2]. При расчетах рассматривалась область температур 1000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. Термодинамический анализ выбранных технологических вариантов показал, что в системах Cr:B:O:C:H:N и Cr:B:H:N 100 %-ный выход борида хрома CrB_2 возможен при стехиометрическом соотношении Cr:B, 3-х кратном избытке водорода, обеспечивающего «газификацию» бора, при температуре 2150 – 2800 К. В системе Cr – B – Cl – H – N 100%-ный выход борида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:B, 6-кратном избытке водорода для восстановления $CrCl_3$ до Cr и «газификации» бора при температуре 2150 – 2800 К. Образование борида хрома возможно по предполагаемому механизму «пар – расплав – кристалл» с участием бороводорода состава BH_2, что позволяет прогнозировать возможность достижения высокого выхода борида хрома в реальных условиях синтеза.

Многовариантное модельно-математическое исследование макрокинетических параметров испарения дисперсного хром- и борсодержащего сырья проведено с использованием усовершенствованной математической модели взаимодействия плазменного и сырьевого потоков А.Л. Моссэ – И.С. Бурова – Г.В. Галевского, основанной на совместном решении уравнений движения частиц сырья, межкомпонентного теплообмена, теплообмена плазменного потока со стенками реактора и учитывающей влияние на интенсивность теплообмена дисперсного сырья и искусственной теплоизоляции канала [3].

Для взаимодействия дисперсного хром- и борсодержащего сырья с высоконагретым потоком газа в плазменном реакторе рассчитана степень испарения сырья для синтеза борида хрома в зависимости от энергетических параметров реактора, крупности, скорости ввода в плазменный поток и массовой расходной концентрации. При подводимой к реактору мощности 75 кВт 100 %-ная степень испарения для частиц хрома крупностью 10…30 мкм достигается при массовой расходной концентрации 0,14…0,12 кг порошка хрома / кг газа-теплоносителя. Для оксида хрома (III), хлорида хрома (III) и бора эти показатели составляют соответственно 5…20 мкм и 0,14…0,10 кг/кг, 30…70 мкм и 0,16…0,14 кг/кг, 1…3 мкм и 0,12…0,11 кг/кг. Время полного испарения частиц исследуемых порошков в размерных пределах 5 – 20 мкм не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ с, а соответствующая длина пути – $2 \cdot 10^{-2}$ м. На основании полученных результатов выбраны сырьевые материалы для синтеза борида хрома: хром металлический марки ПХ-1М (ТУ 14-1-1474-75, изм.), оксид хрома (Cr_2O_3) металлургический марки ОХМ-0 (ГОСТ 2912-79, изм.), хром треххлористый (ТУ 6-09-02-269-77, изм.), бор аморфный марки В96.

Результаты модельно-математического исследования позволили спрогнозировать технологические показатели плазменного синтеза борида хрома для различного хромсодержащего сырья (таблица 1). При расчёте показателей учитывались потери сырья в реакторе в количестве 4 % и потери продуктов синтеза в системе улавливания в количестве 5 %. Можно видеть, что наиболее перспективным технологическим вариантом является борирование хрома в азотно-водородном плазменном потоке.

Таблица 1 – Прогнозируемые технологические показатели плазменного синтеза борида хрома

Показатели процесса	Технологические варианты		
	Борирование хрома (вариант 1)	Борирование продуктов восстановления $CrCl_3$ водородом (вариант 2)	Борирование продуктов восстановления Cr_2O_3 метаном (вариант 3)
Мощность реактора, кВт	150	150	150
Начальная температура плазменного потока, К	5400	5400	5400
Температура закалки продуктов синтеза, К	2800	2800	2800
Массовая расходная концентрация, кг сырья / кг газа – теплоносителя	0,12	0,14	0,12
Степень превращения сырья	0,96	0,96	0,96
Выход борида хрома, %	93,0	91,9	93,0
Производительность по бориду хрома, кг/ч	3,69	1,74	2,76
Интенсивность производства, кг/ч·м^3	1477	696	1104
Расход хромсодержащего сырья, кг/кг	0,81	2,83	1,18
Расход бора, кг/кг	0,35	0,35	0,35
Расход метана, кг/кг	–	–	0,32
Расход водорода, кг/кг	–	0,58	–
Расход газа – теплоносителя (азот), кг/кг	8,78	18,6	11,74
Расход эл. энергии кВт·ч/кг	40,65	86,21	54,35

Технологические исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента, что позволило найти зависимость содержания в продуктах синтеза борида хрома от определяющих факторов в виде следующих уравнений:

$$[CrB_2]_1 = -413{,}53 + 0{,}09695\cdot T_0 + 2{,}283\cdot[B] + 0{,}1736\cdot\{H_2\} - 0{,}00058\cdot T_0[B], \quad (1)$$

$$[CrB_2]_2 = -3{,}171 + 0{,}015\cdot T_0 + 0{,}016\cdot[H_2] - 0{,}056\cdot[B], \quad (2)$$

$$[CrB_2]_3 = -66{,}74 + 0{,}03\cdot T_0 + 0{,}002\cdot T_3 - 0{,}064\cdot[CH_4] - 0{,}2\cdot[B] + 0{,}073\cdot\{H_2\}, \quad (3)$$

где $[CrB_2]_1$, $[CrB_2]_2$, $[CrB_2]_3$ – содержание борида хрома в продуктах синтеза трех технологических вариантов, % масс.; T_0 и $T_з$ – начальная температура плазменного потока и температура закалки, К; [B] – содержание бора в шихте, % от стехиометрически необходимого для получения CrB_2; $[CH_4]$ – количество подаваемого метана, % от стехиометрически необходимого для восстановления оксида хрома до хрома; $[H_2]$ – количество подаваемого восстановителя, % от стехиометрически необходимого для восстановления трихлорида хрома до хрома; $\{H_2\}$ – концентрация водорода в плазмообразующем газе, % об.

Зависимости содержания борида хрома в продуктах синтеза от управляющих параметров для различных вариантов синтеза представлены графически на рисунках 1 – 3. При этом размер формирующихся в плазменном потоке частиц борида хрома, рассчитанный по величине удельной поверхности, пропорционален среднемассовой температуре потока в степени – 0,471 (уравнение)

$$d = (2{,}30 \pm 0{,}04)\cdot 10^{-6}\, T^{(-0{,}471 \pm 0{,}105)}. \qquad (4)$$

Оптимальные значения технологических параметров для варианта 1, а также основные характеристики синтезируемого при этих условиях борида хрома, полученные при пятикратном дублировании, приведены в таблице 2.

Для комплексной физико-химической аттестации продуктов синтеза методами рентгеновского и химического анализов исследовались кристаллическая решётка, фазовый и химический составы, а методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии – дисперсность и морфология частиц. Установлено, что продуктом плазменного синтеза является борид хрома состава CrB_2. Рентгенограмма продукта синтеза приведена на рисунке 4. На рентгенограмме отсутствуют не связанные в CrB_2 бор и хром.

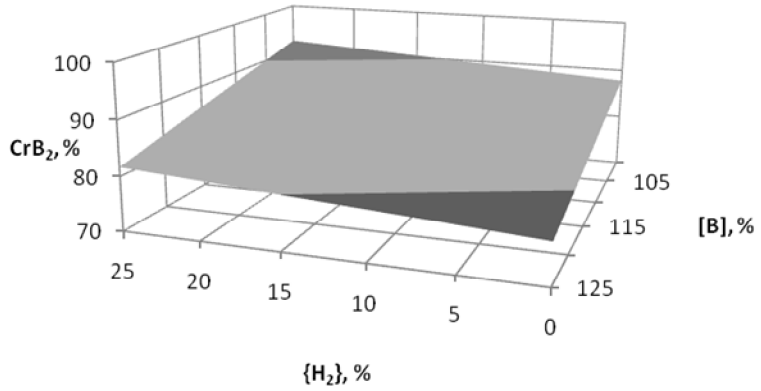


Рисунок 1 – Зависимость содержания борида хрома в продуктах синтеза от содержания бора в шихте и водорода в плазменном потоке (вариант 1, T_0 = 5400 К)

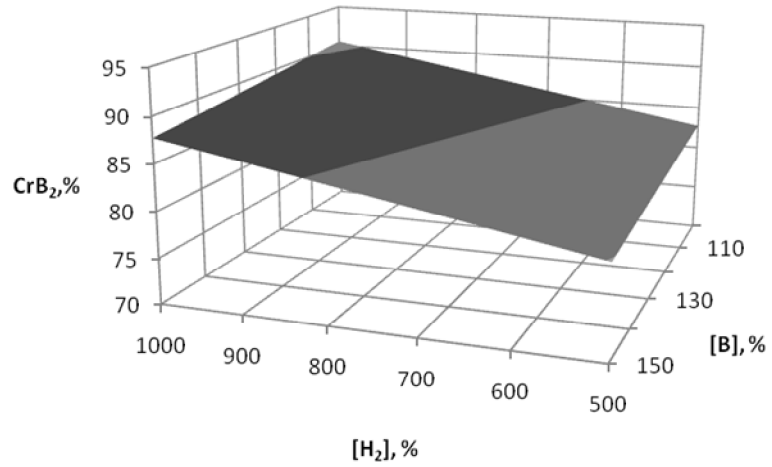


Рисунок 2 – Зависимость содержания борида хрома в продуктах синтеза от содержания бора в шихте и водорода в плазменном потоке (вариант 2, T_0 = 5400 К)

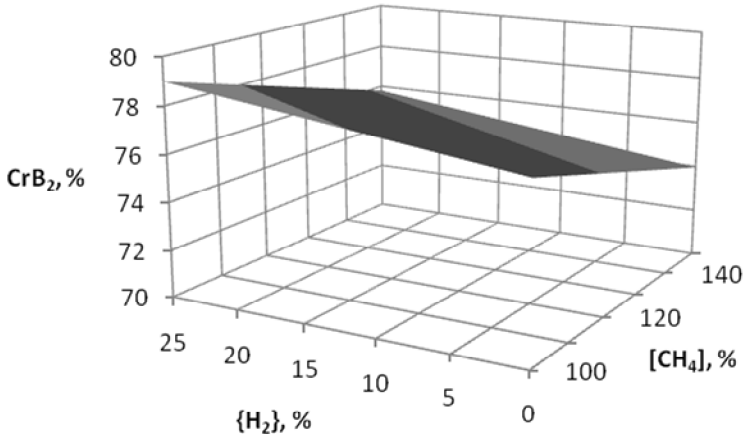


Рисунок 3 – Зависимость содержания борида хрома в продуктах синтеза от количества восстановителя (метана) и содержания водорода в плазменном потоке (вариант 3, T_0 = 5400 К, $T_з$ = 2400 К, [B] = 112,5 %)

Содержание в продуктах синтеза борида хрома CrB_2 составляет 91,2 – 93,1 % масс. Бориду хрома CrB_2 сопутствуют примеси свободных бора и хрома, кислорода и азота. Микрофотографии нанопорошка борида хрома приведены на рисунках 5 и 6. Нанопорошок борида хрома представлен агрегатами шарообразной или близкой к ней формы размером от 500 до 130 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого размерного диапазона – от 25 до 75 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности. Наноуровень и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты борирования микрокапель хрома, образующихся при объёмной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и кристаллизации, а присутствие в исследуемых объектах агрегатов различного объёма указывает на высокую

вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путём их коагуляции.

Таблица 2 – Оптимальные значения параметров синтеза борида хрома в промышленном реакторе мощностью 150 кВт и его основные характеристики (вариант 1)

Параметры синтеза и характеристики борида хрома	Значение
Состав газа – теплоносителя, % об. – азот – водород – метан	 74,5 25,0 0,5
Состав хром-борсодержащей шихты, % масс. – хрома – бора	 65,0 35,0
Массовая расходная концентрация шихты, кг/кг газа – теплоносителя	0,12
Начальная температура плазменного потока, К	н.м. 5400
Температура закалки, К	2000÷2800
Фазовый состав	CrB_2
Химический состав, % масс. – CrB_2 – хром свободный – бор свободный – кислород – азот	 91,21–93,12 2,99–1,88 1,80–1,10 3,29–3,16 0,71–0,74
Выход борида хрома, % масс.	92,0
Удельная поверхность, $м^2/кг$	34000–36000
Размер* частиц, нм	25–30
Форма частиц	Шаровидная
Окисленность нанопорошка борида хрома**$\times 10^7$, кг $O_2/м^2$	9,23
Производительность, кг/ч	3,52
Интенсивность, $кг/ч \cdot м^3$	1453
Примечание: * – рассчитывался по величине удельной поверхности; ** – определялась после выдержки на воздухе в течение 24 ч.	

Оценка экономической эффективности плазмометаллургического производства борида хрома показывает, что при объеме производства 4,2 т борида хрома в год (в расчете на 1 реактор) и себестоимости 4083 тыс. руб./т отпускная цена составляет 317 долл. США/кг, что свидетельствует о его конкурентоспособности на мировом рынке нанопорошковых материалов. В настоящее время ведущими зарубежными производителями нанопорошков боридов, среди которых научно-производственные фирмы «Nanostructured & Amorphous Materials. Inc.» (США), «Tokyo Tekko Co» (Япония), «Hefei Nanotechnology & Development htd. Co» (Китай), «Neomat Co» (Латвия), «Plasma Chem Gmbh» (Германия) установлен диапазон цен на нанопорошки боридов в пределах 400 – 2000 долл. США/кг. Срок окупаемости капиталовложений составляет 2 года, что подтверждает экономическую и технологическую целесообразность организации производства нанопорошка борида

хрома. При этом одной из наиболее предпочтительных сфер применения борида хрома является технология композиционных гальванических покрытий [4 – 5].

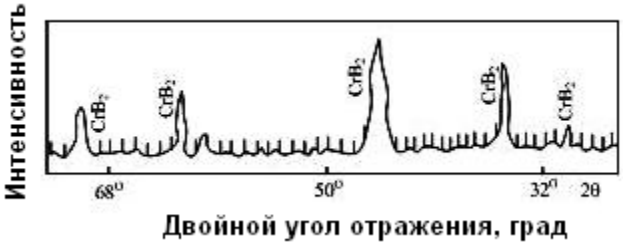
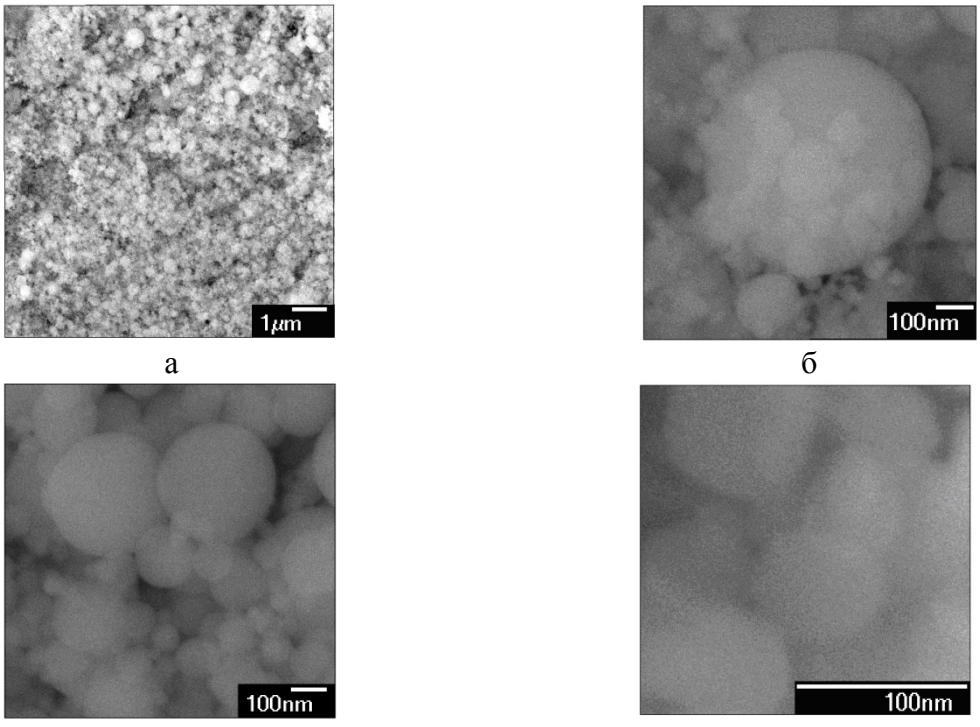


Рисунок 4 – Фрагмент рентгеновской дифрактограммы борида хрома CrB_2



Рисунок 5 – Микрофотография нанопорошка борида хрома – ПЭМ



а б в г

Рисунок 6 – Микрофотография нанопорошка борида хрома – РЭМ:
а – внешний вид; б – морфологическая картина агрегата; в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Выводы. На основании проведенных модельно-математических и технологических исследований определены оптимальные значения параметров плазменного синтеза борида хрома и его физико-химические характеристики. Установлено, что при борировании порошка хрома в условиях азотно-водородного плазменного потока в области температур 5400 – 2000 К может быть получен борид хрома состава CrB_2 в виде нанопорошка с размером частиц 25 – 75 нм. Исследованы фазовый и химический составы, дисперсность, морфология и окисленность продуктов синтеза. Определены такие основные технико-экономические показатели предлагаемой технологии, как производительность, интенсивность, себестоимость, отпускная цена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руднева В.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии / В.В. Руднева. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 387 с.

2. Ноздрин И.В. Моделирование высокотемпературных химических равновесий в хром-борсодержащих системах / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии: Труды 3-й Всероссийской научно-практической конференции. – Нов-цк: СибГИУ, 2011. – С. 60 – 64.

3. Ноздрин И.В. Компьютерное моделирование режимов эффективной переработки в плазменном реакторе хромсодержащего дисперсного сырья / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева // Системы автоматизации в образовании, науке и производстве: Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции. – Нов-цк: СибГИУ, 2011. – С. 464 – 467.

4. 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.

5. Агеев В.Е. Восстановление и упрочнение деталей машин композиционными гальваническими покрытиями / В.Е. Агеев, Р.А. Латыпов. – Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. ак., 2011. – 75 с.

УДК 661.665

И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА БОР-УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Исследованы порошкообразное сырье (хром, его оксид и хлорид) и продукты плазменного синтеза бор-углеродсодержащих соединений хрома (карбонитрид и диборид) с использованием просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Powdered raw materials (chrome, its oxide and chloride), and products of the plasma synthesis of boron-carbon-containing compounds of chromium (carbonitride and diboride) using transmission and scanning electron microscopy are investigated.

Введение

В системах хром – бор и хром – углерод известны 9 соединений. Однако лишь два из них – борид CrB_2 и карбид Cr_3C_2 – достаточно востребованы в составе высокотемпературных, сверхтвердых, износостойких материалов порошковой металлургии, напыления и наплавки защитных покрытий. Синтез этих соединений в наносостоянии открывает новые перспективы их использования, в т.ч. в технологии композиционных гальванических покрытий, модифицировании металлических и неметаллических материалов. Сопоставление различных способов получения нанопорошков металлов и их соединений с бором и углеродом свидетельствует о том, что для достижения наноуровня в первую очередь востребованы технологии, основанные на применении высококонцентрированных энергетических потоков для газификации сырья и формировании целевого продукта при конденсации из газовой фазы. Среди подобных технологий плазменный способ, обеспечивая результаты, качественно сопоставимые с достигаемыми, например, при лазерном и электронно-лучевом воздействиях, отличается сравнительной простотой реализации и является из данной группы наиболее изученным и конкурентоспособным. Действительно, в течение последних 10 лет все фирмы, заявившие о себе как потенциальных поставщиках нанопорошков металлов и их соединений с объемом реализации более 1 т, осуществляют их производство на основе плазмоструйных процессов.

Процессы плазменного синтеза условно можно подразделить на три стадии: эволюция исходного сырья, включая его движение в потоке газа-теплоносителя, нагрев и фазовые переходы (плавление и испарение); химиче-

ские реакции, т.е. сам синтез; формирование дисперсного продукта, включающее конденсацию, коалесценцию, коагуляцию и кристаллизацию. Схематично плазменный синтез бор - углеродсодержащих соединений хрома может быть описан следующим образом:

$$Cr(П) + CH_4(Г) + N_2(ПЛ) \rightarrow Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(НП) + C(НП) + N_2(Г) + H_2(Г) \quad (1)$$

$$Cr_2O_3(П) + CH_4(Г) + N_2(ПЛ) \rightarrow Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(НП) + C(НП) + N_2(Г) + H_2(Г) + CO(Г) \quad (2)$$

$$CrCl_3(П) + CH_4(Г) + (N_2 + H_2)(ПЛ) \rightarrow Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2(НП) + C(НП) + N_2(Г) + H_2(Г) + HCl(Г) \quad (3)$$

$$(Cr + B)(П) + (N_2 + H_2)(ПЛ) \rightarrow CrB_2(НП) + B(НП) + N_2(Г) + H_2(Г) \quad (4)$$

$$(Cr_2O_3 + B)(П) + CH_4(Г) + (N_2 + H_2)(ПЛ) \rightarrow CrB_2(НП) + B(НП) + C(НП) + N_2(Г) + H_2(Г) + CO(Г) \quad (5)$$

$$(CrCl_3 + B)(П) + (N_2 + H_2)(ПЛ) \rightarrow CrB_2(НП) + B(НП) + N_2(Г) + H_2(Г) + HCl(Г) \quad (6)$$

где П, НП, ПЛ, Г – порошок, нанопорошок, плазма, газ соответственно.

Первая стадия в случае использования дисперсного сырья является лимитирующей и определяет в связи с этим количественный выход целевого продукта. При скорости плазменного потока 60 – 65 м/с и начальной удельной энтальпии 7,5 – 8,5 МДж/кг время пребывания дисперсного сырья при температурах перехода его в паровую фазу, как правило, не превышает 1 – 2 миллисекунд, а соответствующая длина пути – $(2 – 3) \cdot 10^{-2}$ м. Все это предопределяет необходимость использования высокодисперсного сырья известного гранулометрического состава. Наличие информации о распределении частиц сырья по размерам позволяет провести модельно-математическое исследование взаимодействия плазменного и сырьевого потоков и с достаточной для технологического уровня достоверностью прогнозировать гидродинамические и энергетические условия его эффективной «газификации». Однако технические условия на различные виды сырья содержат достаточно полную информацию о химическом составе и весьма ограниченную информацию о его крупности. Так, например, в технической документации на порошок хрома марки ПХ1М приводится только размер частиц (основная фракция) менее 125 мкм, а техническая документация на оксид хрома металлургический марки ОХМ-0, трихлорид хрома (ТУ 6-09-02-585-95, изм. и доп.), бор аморфный марки В99 вообще не содержит информации о крупности порошков. Все это обусловливает необходимость исследования гранулометрического состава порошкообразного хром-борсодержащего сырья методом электронной микроскопии.

Вторая и третья стадии плазменного синтеза определяют фазовый и химический составы целевых продуктов и их дисперсность. Продуктами плазменного синтеза, реализуемого в вариантах 1 – 6, являются карбонитрид хрома состава $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ и борид хрома CrB_2, получаемые в виде нанопорошков. Им сопутствуют в несвязанном, т.е. свободном виде примеси бора и углерода, также осаждаемые в наносостоянии. В процессе аттестации нанопорошков целевых продуктов необходимо подтвердить их характеристики, которые определяют основные физико-химические свойства и важны для оцен-

ки условий эффективного применения. Знание подобных характеристик также важно и для нанопорошков примесей, поскольку предопределяет эффективность поиска способов их удаления. В то же время нанопорошки являются сложными объектами для изучения и аттестации. Это связано с малыми размерами частиц, спецификой многих их физических свойств, формированием метастабильных и неизвестных до сих пор фаз, высокой реакционной способностью и т.д. В нанопорошках также образуются агрегаты, прочность которых, в зависимости от условий получения может быть настолько высокой, что разделение их на исходные частицы требует принятия особых мер или разработки специальных методик. Поэтому многие способы исследования и аттестации крупнокристаллических материалов неприменимы для нанопорошков и зачастую требуют существенных изменений и доработок.

Важнейшими характеристиками нанопорошков являются размер частиц и их морфология. К размерным параметрам нанопорошков можно отнести величину удельной поверхности, определяющую средние величины размеров частиц, агрегатов, и области когерентного рассеяния (ОКР), а также гранулометрический состав частиц. При этом для определения среднего размера частиц и исследования их морфологии прямыми и наиболее наглядными являются методы электронной микроскопии [1–4]. В настоящее время электронные микроскопы дают разрешение 1 – 10 нм, а в новейших конструкциях оно достигает 0,2 нм. Оснащение таких приборов рядом приставок для элементного, фазового, структурного анализов способствовало их превращению в чрезвычайно гибкие аналитические инструменты, обеспечивающие различные потребности физико-химического исследования.

В настоящее время используются просвечивающие, растровые, зондовые и другие виды электронных микроскопов.

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) позволяет получить в проходящих электронных лучах изображение изучаемого объекта в светлом и темном полях, а также электронограммы. Этот метод успешно используется для визуализации частиц малых размеров. При работе с ПЭМ главным требованием к образцам является их прозрачность для электронов. Поэтому наноматериалы изучаются в виде тонких пленок, фольги, срезов толщиной от 1 до 10 мкм. Нанопорошки обычно исследуют путем нанесения на аморфную углеродную пленку – подложку или углеродную сетку. Одним из важнейших направлений развития этого метода анализа является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), ставшая в последние годы одним из основных способов получения новых знаний о структуре наноматериалов [4].

Более эффективно изучение размерных характеристик и морфологии нанопорошков с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). При этом поверхность исследуемого образца облучается тонко сфокусированным электронным зондом диаметром 1,5 – 5,0 нм, совершающим возвратно-поступательные движения по прямой линии или развертывающимся в растр. В таком микроскопе возможно различать участки изучаемых объектов разме-

ром 5 – 10 нм. Для РЭМ характерна большая глубина резкости, что позволяет оценивать поверхность и приповерхностную структуру массивных тел, глубоко протравленные образцы, поверхности разломов, дендритные и фрактальные структуры. Этим методом успешно изучаются порошковые материалы (морфология частиц, их средний размер и в ряде случаев – их распределение по размерам).

Отмеченные выше исследовательские возможности электронной микроскопии, как правило, реализуются при преодолении определенных методических трудностей.

Во-первых, это образование нанопорошками слишком прочных агрегатов, разрушение которых (дезагрегация) является весьма трудоемкой задачей и часто не дает желаемого результата. Для дезагрегации обычно применяют специальные установки – диспергаторы, в которых суспензия изучаемого материала подвергается воздействию ультразвука. Однако ряд порошков, например металлов, не могут быть достаточно надежно диспергированы таким способом.

Во-вторых, это разрушающее действие электронного пучка на нанопорошок в ходе эксперимента. Так, под действием энергии электронов возможны разогрев и плавление объекта исследования, что может привести к фазовым превращениям и коагуляции частиц порошка. Наряду с этим нанопорошки обладают повышенной летучестью, что требует специального закрепления этих материалов, поскольку в высоком вакууме они могут засорять рабочие части самого микроскопа.

В-третьих, с точки зрения аттестации нанопорошков микроскопический анализ имеет существенный недостаток – локальность, т.е. получение информации об очень ограниченном количестве вещества. В связи с этим для получения корректных результатов по среднему размеру частиц нанопорошка необходимо собрать статистические данные, что чрезвычайно трудоемко ввиду локальности анализа. Однако, несмотря на отмеченные недостатки и методические ограничения, в настоящее время электронная микроскопия является мощным инструментом научных исследований, единственным прямым методом изучения размерных характеристик вещества и «критерием истинности» для всех разрабатываемых косвенных методов измерения и расчета размера нанопорошков.

Цель и объекты исследования

Целью настоящей работы является определение гранулометрического состава порошкообразного сырья – бора, хрома, его оксида (III) и хлорида (III), формы, размера частиц и дисперсного состава нанопорошков борида и карбонитрида хрома и сопутствующих им основных примесей – свободных, т.е. несвязанных в целевые продукты пиролитических бора и углерода с помощью ПЭМ и РЭМ, оценка склонности нанопорошков к агрегированию.

В качестве объектов исследования использовались порошки хрома марки ПХ1М, его оксида (III) марки ОХМ-0 и хлорида (III) (ТУ 6-09-02-585-95,

изм. и доп.), бора марки В99, нанопорошки борида CrB_2 и карбонитрида $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ хрома различных технологических вариантов синтеза, пиролитических бора и углерода, выделенных флотацией, микропорошки борида CrB_2 (ОАО «КМК «Сибэлектросталь») и карбида Cr_3C_2 (ОАО «ТУЛАЧЕРМЕТ»).

При этом изучались образцы CrB_2 и $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$, полученные в плазменном азотно-водородном потоке борированием хрома (обр. 1), продуктов восстановления оксида хрома метаном (2), продуктов восстановления хлорида хрома водородом (3), карбидизацией хрома (4), продуктов восстановления его оксида (5) и хлорида метаном (6). Все продукты синтеза однофазны и содержат 92 – 94 % масс. CrB_2 и $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$, 1,0 – 1,5 % масс. свободных бора и углерода.

Методика исследования

Исследование порошков осуществлялось методами ПЭМ и РЭМ.

В первом случае исследования проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа EF/4-M/P «Karl Zeiss» (Германия) с ускоряющим напряжением 65 кВ. При проведении экспериментов подтверждены отмеченные в ряде работ трудности приготовления препаратов из нанопорошков, образующих благодаря когезионным силам достаточно прочные вторичные агрегаты, не разрушаемые традиционными методами, например, диспергированием в вязкой среде (раствор нитроцеллюлозы в амилацетате). Положительные результаты были получены при реализации следующей методики. Навеска порошка массой 0,1 г смешивалась с 500 мл 50 %-ного раствора этилового спирта и обрабатывалась ультразвуком в диспергаторе ЗДН-1 в течение 15-30 мин. Капля полученной суспензии наносилась на угольную подложку толщиной 0,025-0,25 мкм и высушивалась при температуре 323 К. При работе с нанодисперсными порошками использовалось увеличение до 40000$^{\times}$.

Во втором случае опыты проводились на растровом электронном микроскопе JSM-6700 F с ускоряющим напряжением 0,5–30 кВ и разрешением 0,1 нм при 15 кВ и 0,22 нм при 1 кВ. Приготовление препаратов осуществлялось следующим образом. На предварительно прокатанную из индия пластину размером 10×8×1 мм напылялся нанопорошок, вдавливался нанесенный слой, и остатки удалялись обдувом поверхности. Далее исследовались частицы, импрегнированные в металлическую матрицу. При исследовании нанопорошков увеличение составляло до 300000$^{\times}$.

Анализ гранулометрического состава порошковых проб проводился методом статистического обсчета микрофотографий. При построении гистограмм для получения воспроизводимости результатов с точностью 5 % к расчету принималось не менее 600 частиц. При этом средний размер частиц определялся как математическое ожидание распределения.

Результаты исследований

При исследовании образцов порошкообразного сырья методом ПЭМ на микрофотографиях наблюдается достаточно отчетливая картина, представленная ансамблем частиц шаровидной формы с возможностью измерения линейных размеров (рисунок 1). Порошок хрома (рисунок 1, а) представлен в основном частицами шаровидной или эллипсообразной формы с линейными размерами от 2 до 10 мкм. Для порошка оксида хрома наиболее характерны частицы шаровидной формы размерного диапазона от 1 до 3 мкм (рисунок 1, б). Частицы порошка хлорида хрома в определенной степени наследуют форму и размер частиц порошка хрома, используемого для хлорирования, легко истираются с образованием микропорошка, представленного частицами разнообразной, но геометрически неправильной формы различного размера – от 0, 5 до 13 мкм. Порошок бора отличается от остального сырья значительно более высоким уровнем дисперсности и некоторой склонностью к агрегированию (рисунок 1, г). Так, частицы порошка бора преобладающей шаровидной формы широкого размерного диапазона – от 50 до 250 нм – могут образовывать агрегаты размером от 250 до 400 нм, содержащие до 10 частиц.

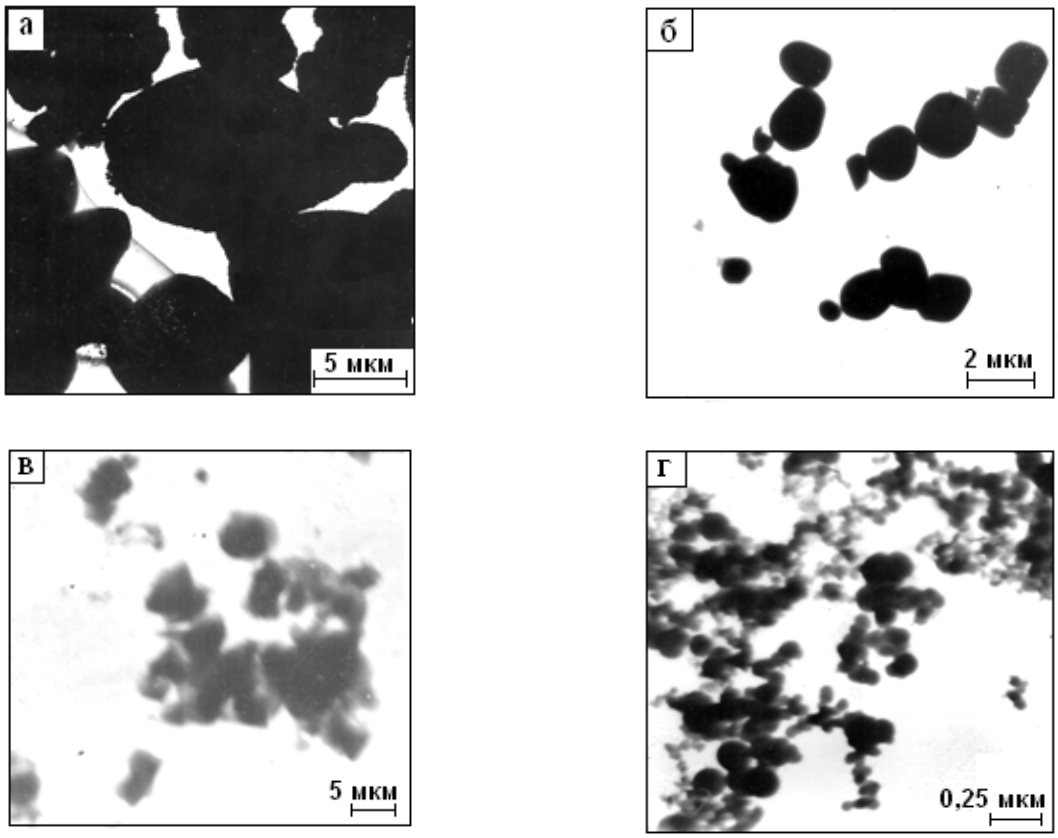


Рисунок 1 – Микрофотографии порошкообразного сырья для синтеза борида и карбонитрида хрома: порошки хрома (а), его оксида (б) и хлорида (в), бора (г)

Дисперсный состав порошкообразного сырья представлен на рисунке 2. Порошок хрома имеет средний размер частиц 5 мкм (рисунок 2, а), а 750 исследованных частиц укладываются в размерный диапазон 2 – 10 мкм, причем доля частиц фракции +2 – 5 мкм составляет 47,4 %, а фракции + 5 – 10 мкм – 52,6 %. Порошок оксида хрома при обследовании массива из 1030 частиц характеризуется размерным диапазоном 0,5 – 4 мкм, средним размером частиц 2,1 мкм (рисунок 2, б) и следующим распределением их по фракциям: + 0,5 – 2 мкм – 49,3 %, + 2 – 4 мкм – 50,7 %. Порошок хлорида хрома по сравнению с порошками хрома и его оксида состоит из более крупных частиц размером 1,5 – 13,5 мкм, имеющих средний размер 6,2 мкм (рисунок 2, в) и распределенных для 817 частиц по основным фракциям следующим образом: + 1,5 – 7,5 мкм – 62,2 %, + 7,5 – 13 мкм – 37,8 %. Порошок бора является самым высокодисперсным из используемого сырья (рисунок 2, г): для 760 частиц установлен размерный диапазон 50 – 250 нм, средний размер 112 нм и распределение по фракциям + 50 – 125 нм – 53,2 %, + 125 – 250 нм – 46,8 %.

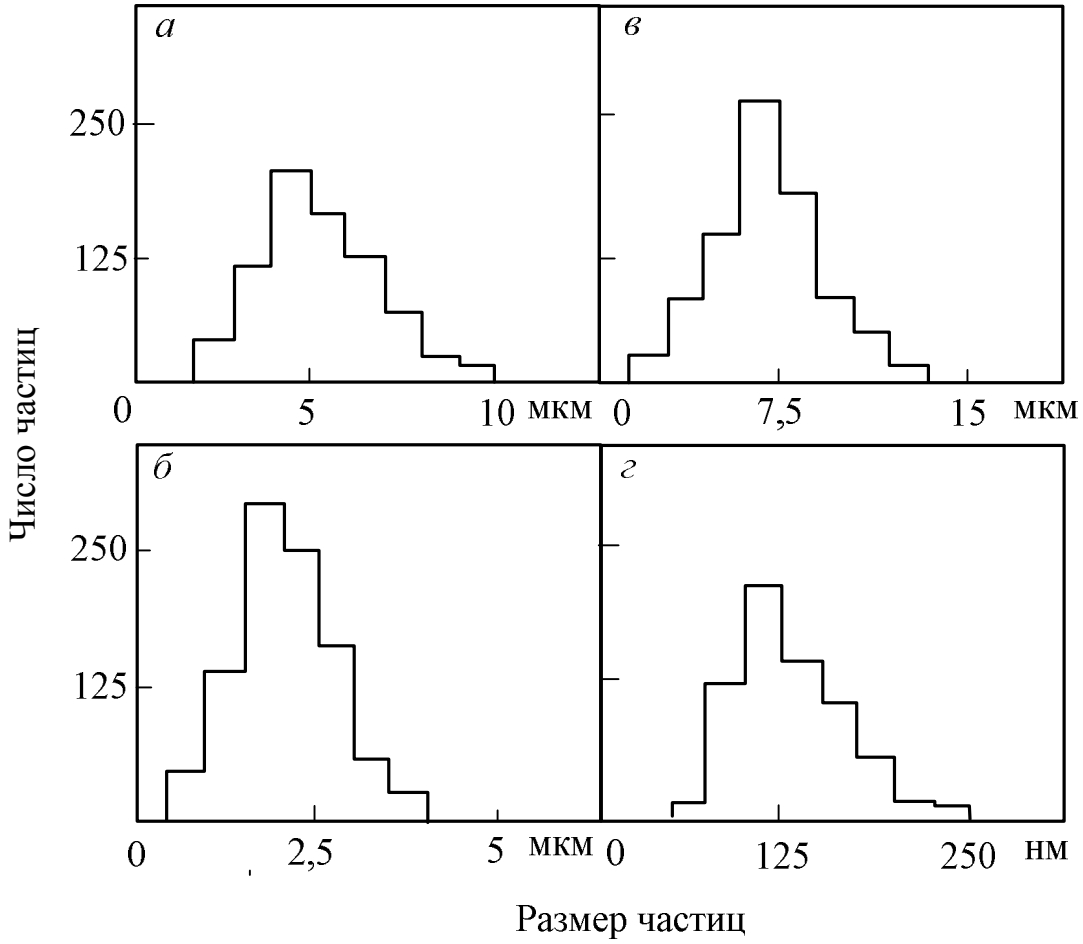


Рисунок 2 – Дисперсный состав порошкообразного сырья: порошки хрома (а), его оксида (б) и хлорида (в), бора (г)

На рисунке 3 приведены микрофотографии (ПЭМ) промышленных микропорошков карбида Cr_3C_2 и борида CrB_2. Микропорошки карбида и бо-

рида получены карботермическим восстановлением оксида и магниетермическим восстановлением хлорида в присутствии бора соответственно с последующим диспергированием продуктов восстановления в шаровой мельнице в течение 70 – 80 часов. Для обоих микропорошков характерна осколочная, геометрически неправильная форма частиц, свойственная механически измельченным материалам, а размерный диапазон составляет 1 – 5 мкм для карбида и 1 – 6 мкм для борида.

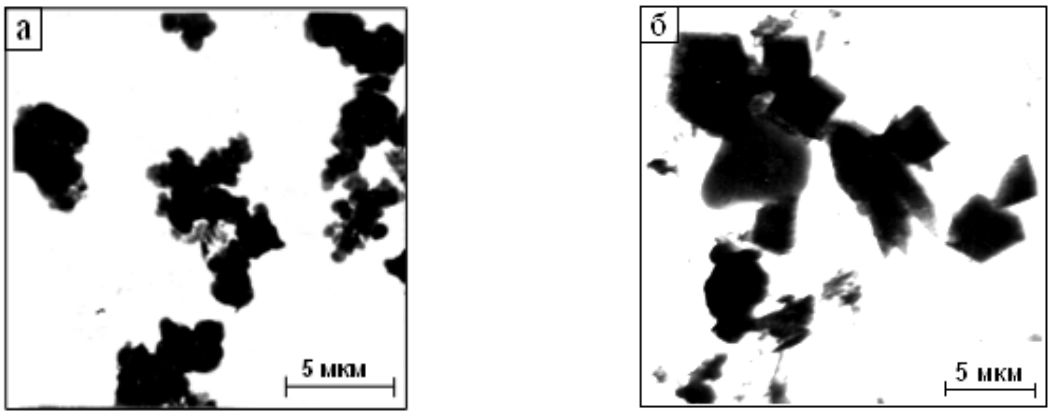


Рисунок 3 – Микрофотографии (ПЭМ) промышленных микропорошков карбида (а) и борида (б) хрома

Микрофотографии нанопорошков борида и карбонитрида хрома различных технологических вариантов синтеза, полученные с помощью ПЭМ с использованием приготовленных препаратов, приведены на рисунке 4. Можно видеть, что ПЭМ обеспечивает такие результаты как визуализация отдельных частиц, определение их размеров и констатация наноуровня, подтверждение формы частиц, близкой к шаровидной. Анализ микрофотографий также позволяет установить основной размерный диапазон наночастиц, соответствующий 20 – 50 нм для CrB_2 (1), 50 – 80 нм для CrB_2 (2, 3), 30 – 70 нм для $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ (1, 2, 3), а также построить гистограммы.

Гистограммы нанопорошков борида хрома приведены на рисунке 5. Средний и максимальный размер наночастиц борида хрома составляет, нм: для образцов 1 – 42,0 и 90, 2 – 68,9 и 130, 3 – 73,3 и 130 соответственно. Значения среднего размера наночастиц борида достаточно хорошо согласуются с размерами кристаллитов борида, определенных рентгеновским методом по ширине характеристического пика 2θ = 80,8 град, *hkl* = 201 исследуемых образцов и эталона (промышленного порошка крупностью – 40 мкм), составляющих, нм: 40,4 (1), 68,3 (2), 68,4 (3). Шаровидная форма наночастиц позволяет предположить, что процессы боридо- и карбидообразования протекают по механизму «пар – расплав – кристалл» и подобны при плазменной переработке различного хромсодержащего сырья.

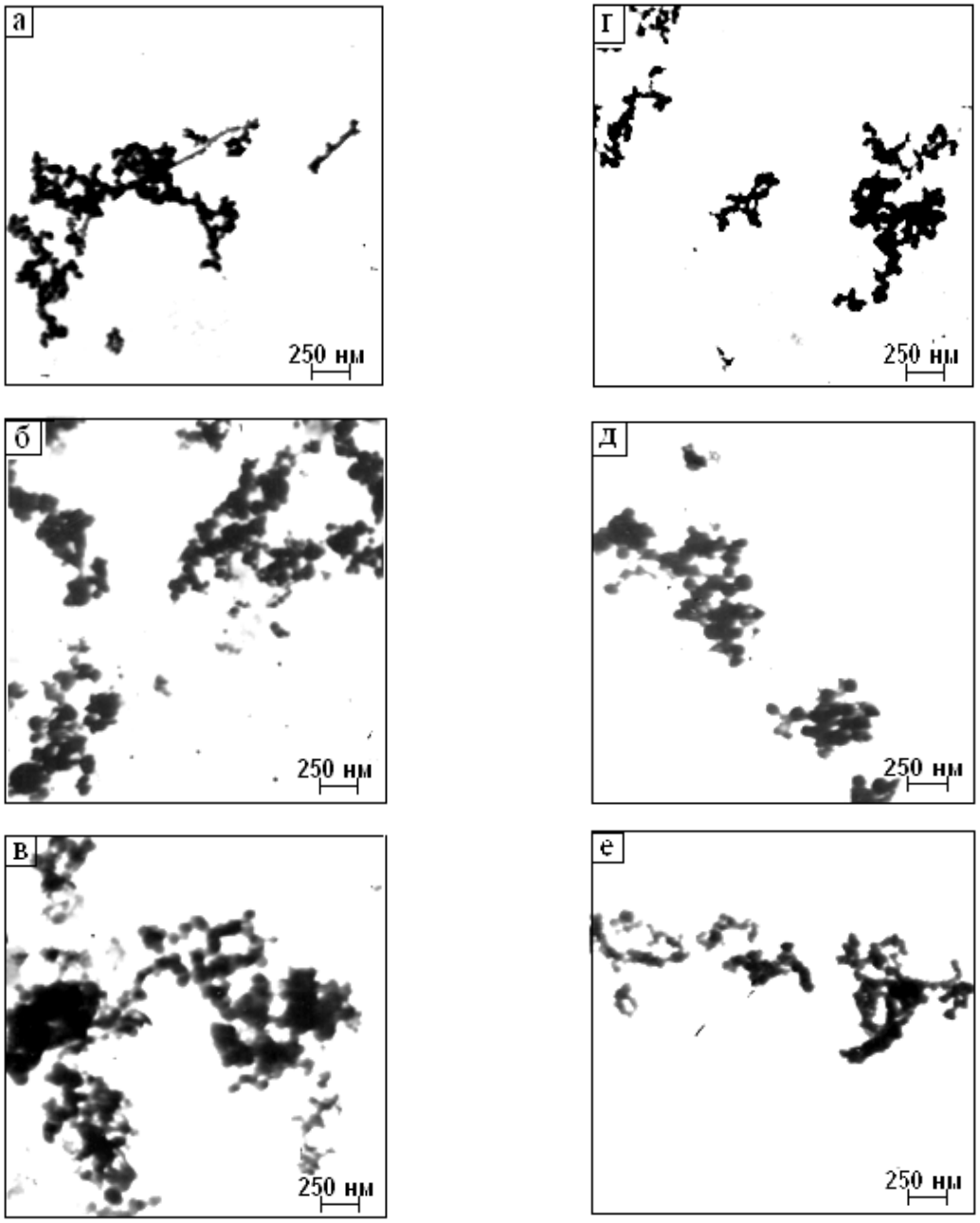


Рисунок 4 – Микрофотографии (ПЭМ) нанопорошков борида (а, б, в) и карбонитрида (г, д, е): а и г – обр. 1, б и д – 2, в и е – 3

Микрофотографии РЭМ образцов 1 нанопорошков борида и карбонитрида хрома приведены на рисунках 6 и 7, из которых следует, что оба нанопорошка после рафинирования в состоянии поставки представлены агрегатами шарообразной или близкой к ней формы различных размеров – от 150 до 500 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого размерного диапазона – от 20 до 80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности. Наноуровень и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты борирования или науглероживания микрокапель хрома, образующихся при объемной конденсации его паров, жидкокапельной коа-

лесценции и кристаллизации, а присутствие в исследуемых объектах агрегатов различного объема указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путем их коагуляции.

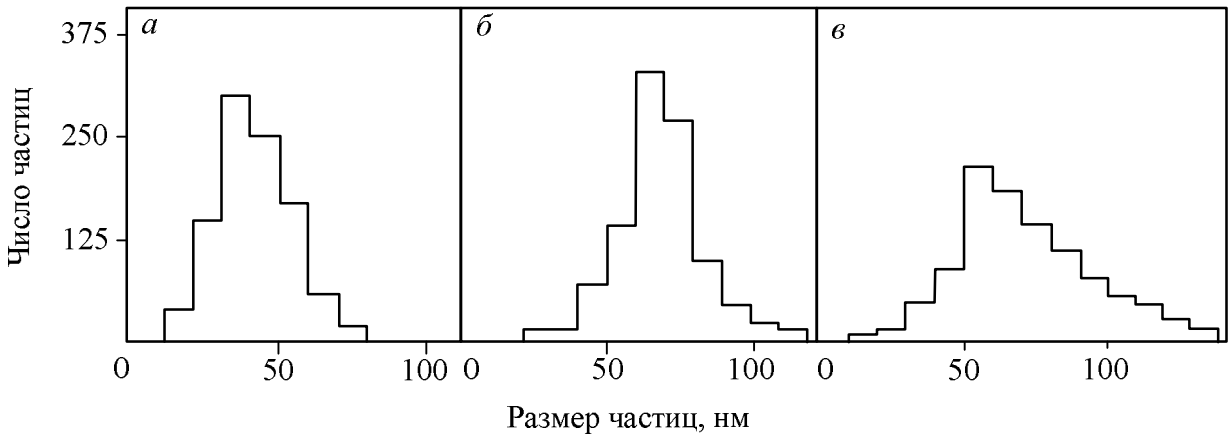


Рисунок 5 – Дисперсный состав нанопорошков борида хрома: а – обр. 1 (число частиц 738), б – 2 (965), в – 3 (1143)

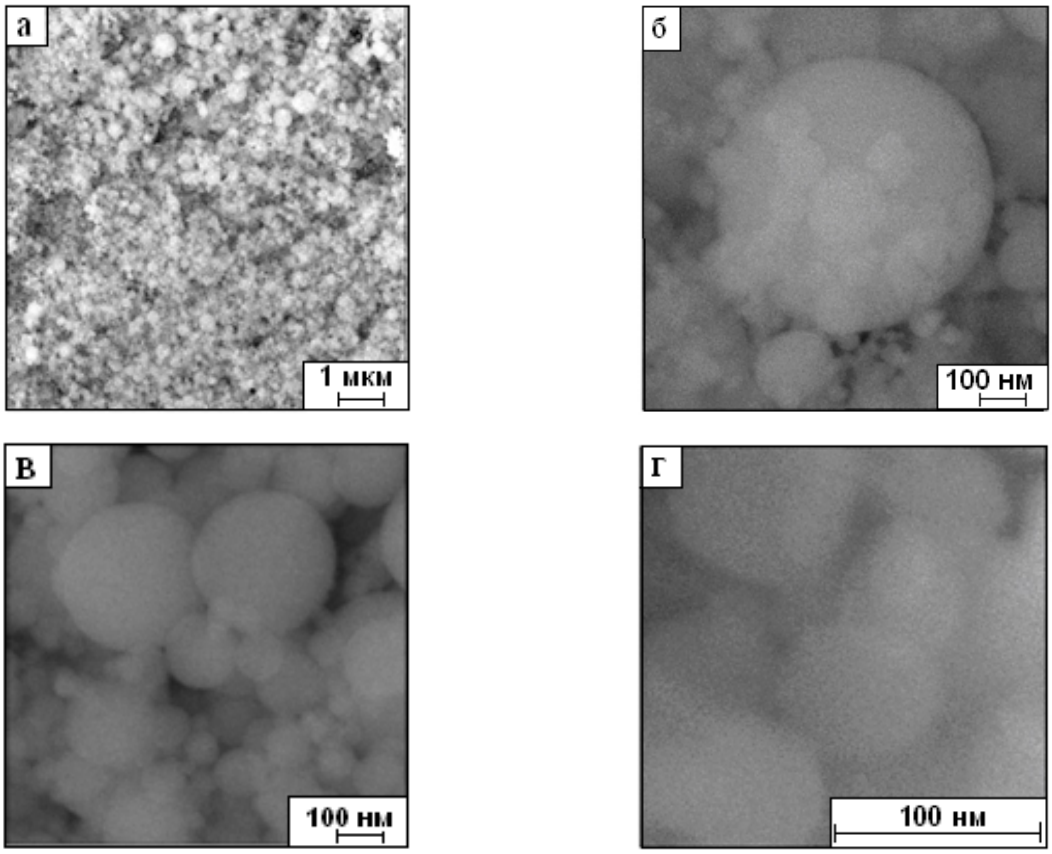


Рисунок 6 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка борида хрома (обр. 1): а – в состоянии поставки после рафинирования; б – морфологическая картина агрегата; в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Учитывая, что бориду и карбонитриду хрома в процессе плазменного синтеза, как правило сопутствует пиролитические бор и углерод, образующиеся при разложении газообразных боро- и углеводородов, особый научный и прикладной интерес представляет их электронно-микроскопические исследование. Ранее нами было установлено, что несвязанные в борид и карбонитрид бор и углерод характеризуются аморфным строением, развитой газонасыщенной поверхностью, составляющей 80000 – 120000 $м^2$/кг, и формой частиц, близкой к сферической. Из результатов исследования методом РЭМ (рисунок 8) можно видеть, что отличительной особенностью нанопорошков пиролитических бора и углерода является их способность образовывать «микроагрегаты». Так, бор и углерод в наносостоянии образуют «микроагрегаты» размером 200 – 400 нм и 150 – 200 нм, состоящие из частиц крупностью от 10 до 40 нм.

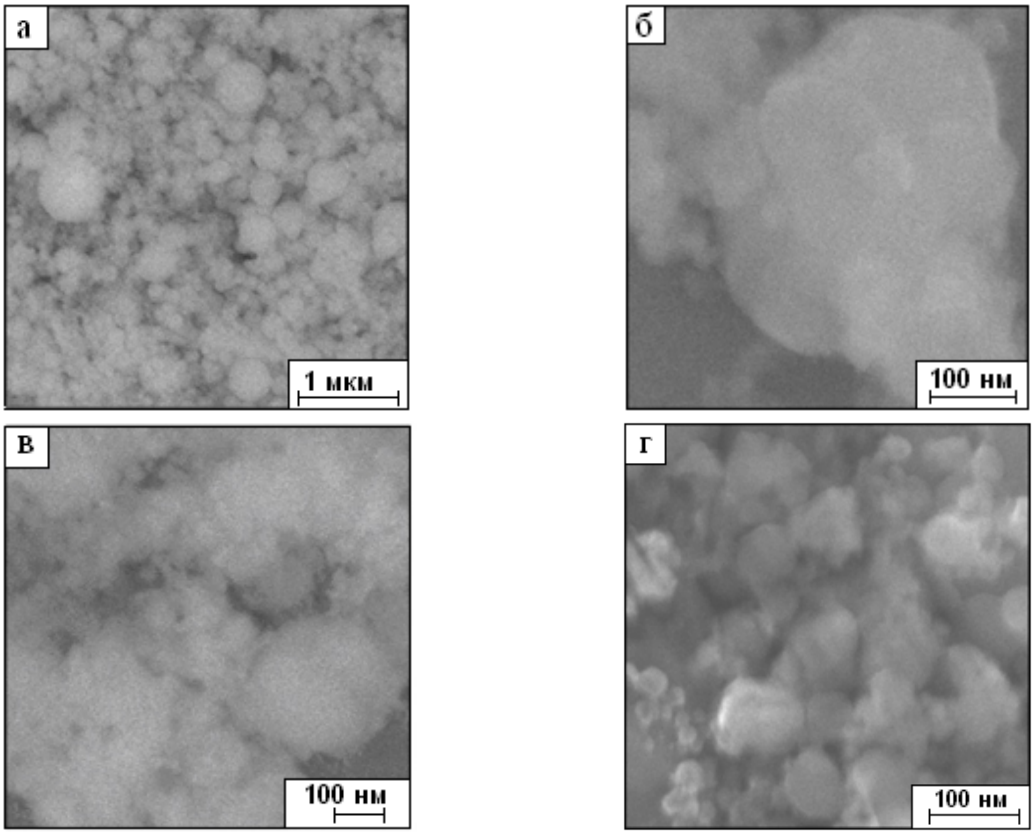


Рисунок 7 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка карбонитрида хрома (обр. 1): а – в состоянии поставки после рафинирования; б – морфологическая картина агрегата; в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

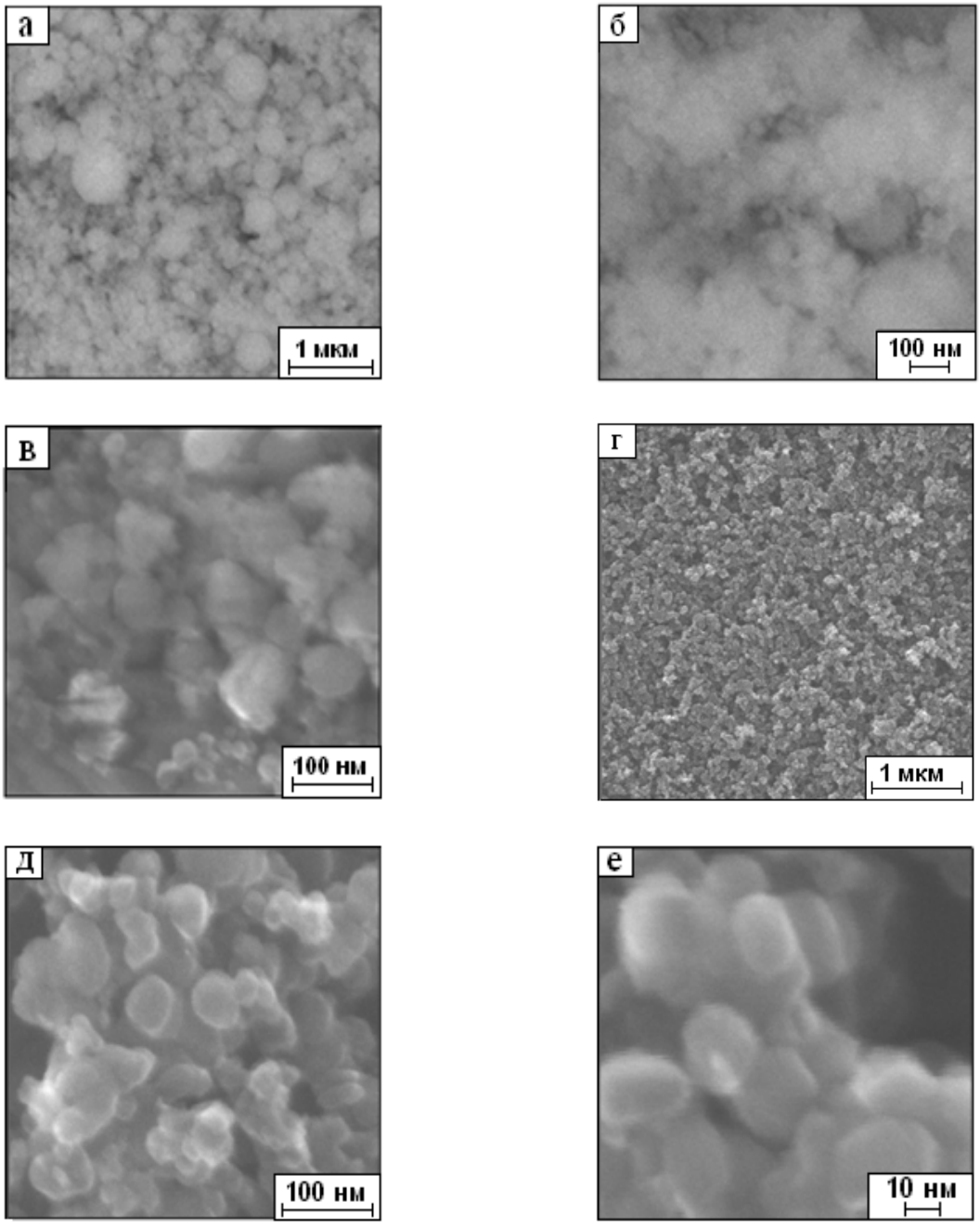


Рисунок 8 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошков пиролитических бора (а, б, в) и углерода (г, д, е): а и г – «микроагрегаты»; б и д – ансамбль частиц и «микроагрегатов», в и е – отдельные частицы

Выводы. Проведено исследование порошкообразного сырья (хрома, его оксида и хлорида, бора), микро- и нанопорошков бора и карбонитрида хрома и сопутствующих им пиролитических бора и углерода с применением просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Установлено, что метод ПЭМ при анализе порошкообразного сырья и промышленных микропорошков борида и карбида хрома обеспечивает получение полной информации о форме и размерах частиц и их дисперсном составе, а при анализе нанопорошков обеспечивает визуализацию отдельных частиц, определение их линейных размеров, подтверждение их формы, близкой к шаровидной. Метод РЭМ предоставляет возможность изучения склонности наночастиц к агрегированию, исследование ансамбля и отдельных наночастиц с уточнением размерного диапазона, позволяет однозначно констатировать геометрическую форму частиц, предложить и обсудить возможный механизм формирования наночастиц. Отличительной особенность нанопорошков пиролитического бора и углерода является их способность образовывать микроагрегаты размером 200 – 400 нм и 150 – 200 нм, состоящих из частиц крупностью от 10 до 40 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.

2. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2006. – 384 с.

3. Кларк Э.Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхард. – М.: Техносфера, 2007. – 376 с.

4. Штанский Д.В. Возможности просвечивающей микроскопии высокого разрешения для изучения наноматериалов / Д.В. Штанский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – № 10. – С. 31 – 38.

УДК 661.665

И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

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

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРОШКА КАРБОНИТРИДА ХРОМА ПРИ ХРАНЕНИИ И НАГРЕВАНИИ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Проведено исследование изменения состава, структуры и дисперсности карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах. Изучены механизмы превращения карбонитрида в карбид, взаимодействия с кислородом и влагой, укрупнения.

The changes in the composition, structure and dispersion of chromium carbonitride during storage and heating in gas media are investigated. The mechanisms of transformation from carbonitride in carbide, interaction with oxygen and moisture and aggregation are researched.

Карбонитрид хрома состава $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$, условия получения которого в наносостоянии и основные физико-химические характеристики подробно описаны в работе [1], является перспективным материалом для композиционных гальванических покрытий. Однако для эффективного применения карбонитрида в составе покрытий различного назначения необходимы сведения о поведении его нанопорошка при хранении и нагревании в нейтральных и окислительных газовых средах, ранее не исследованном. В связи с этим целью настоящей работы является исследование изменения состава, структуры и дисперсности нанопорошка карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах.

Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в аргоне, азоте и водороде

Отжиг в аргоне проводился в области температур 873 – 1373 К. При проведении исследований использовался аргон чистоты 99,9 об. % (ГОСТ 10157-73 с изм.). При температуре 873 – 1373 К лодочка с исследуемым нанопорошком (навеска 2,0000 г) нагревалась в кварцевом цилиндрическом реакторе, установленном в электрической трубчатой печи. Подъем температуры до заданной осуществлялся со скоростью 1,5 град/с. Время выдержки при каждой температуре составляло 1 ч, расход аргона – $1 \cdot 10^{-6}$ м^3/с. Аргон и образующиеся при нагревании газообразные продукты собирались в газометр. По окончанию экспериментов хроматографически определялся состав газовой смеси, а исследуемые порошки подвергались рентгеновскому, химическому, электронно-микроскопическому и в некоторых случаях термогравиметриче-

скому анализам. Также во всех опытах определялась удельная поверхность порошков. Результаты исследований приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Анализ результатов исследований показывает, что при отжиге в аргоне нанопорошка, содержащего 92,0 % масс. карбонитрида хрома, происходит:

1) переход карбонитрида в карбид Cr_3C_2;

2) уменьшение содержания в нанопорошке примесей кислорода и свободного углерода;

3) укрупнение нанопорошка.

Переход карбонитрида в карбид Cr_3C_2, слабо выраженный при 1073 К, полностью завершается при 1373 К в течение 0,5 ч. Переходу карбонитрида в карбид соответствует уменьшение содержания азота в исследуемом порошке и увеличение содержания азота в газовой фазе. Выделение из карбонитрида азота должно было бы привести к образованию дефектного по углероду карбида хрома, поскольку содержание связанного углерода в карбонитриде хрома составляет 10,6 % масс., а в карбиде хрома 13,3 % масс. Однако определение параметров решетки образующегося из карбонитрида хрома карбида, проведенное на образцах, полученных при различных температурах (1073 – 1373 К) в области углов $\theta = 23 – 33$ ° показало, что они соответствуют параметрам решетки карбида хрома стехиометрического состава (а = 0,283 нм, в = 0,550 нм, с = 0,1146 нм). При этом общее содержание углерода в карбиде хрома составляет 12,7 % масс. По-видимому, при переходе карбонитрида в карбид свободный углерод диффундирует в образующийся дефектный по углероду карбид, что и приводит к получению карбида хрома стехиометрического состава.

Таблица 1 – Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности порошка карбонитрида хрома при отжиге в аргоне

Т, К	Фазовый состав продуктов	Размер* частиц, нм	Содержание в нанопорошке O, N, $C_{своб.}$, $C_{общ.}$, % масс.				Состав газовой фазы		
			O	N	$C_{своб.}$	$C_{общ.}$	CO_2	CO	N_2
873	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	33	1,11	3,00	3,00	12,75	–	–	–
973	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	33	1,16	2,92	2,97	12,72	–	–	–
1073	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$+Cr_3C_2	33	0,8	2,00	2,84	12,60	0,01	0,10	0,38
1173	Cr_3C_2+$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	75	0,65	1,00	**	12,41	0,03	0,44	0,83
1273	Cr_3C_2+$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	94	0,54	0,50	**	12,30	0,03	0,72	0,94
1373	Cr_3C_2	122	0,45	0,35	**	12,18	0,03	1,35	1,18

* Рассчитывается по величине удельной поверхности.

** $C_{своб.}$ не определялся.

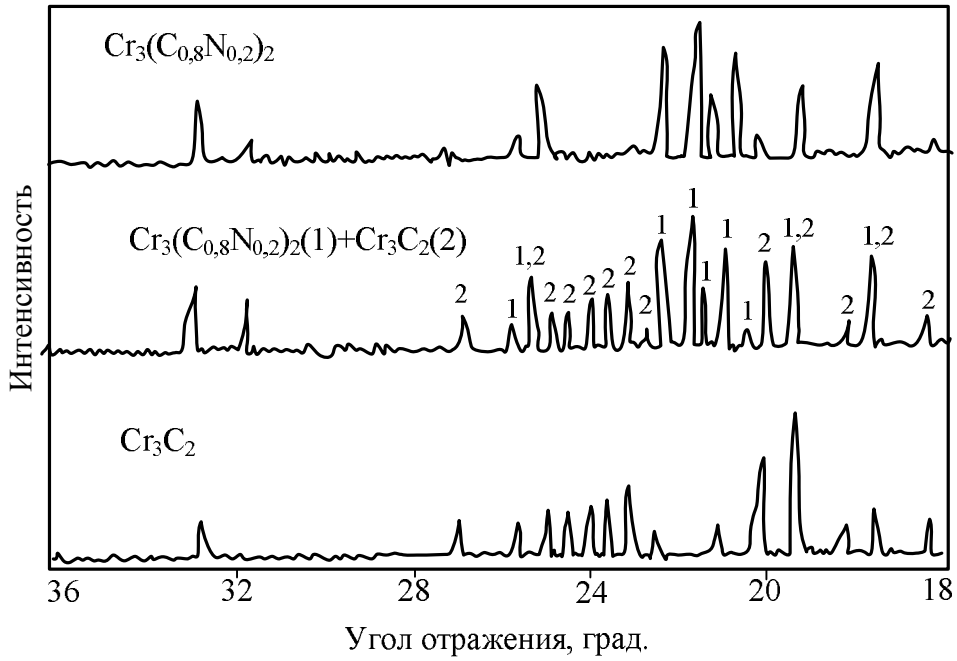


Рисунок 1 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм исходного нанопорошка карбонитрида хрома и продуктов его отжига в аргоне при температурах 1073 (смесь карбонитрида и карбида) и 1373 К (карбид хрома)

Наблюдающееся при температуре 1173 – 1373 К уменьшение содержания в нанопорошке кислорода и свободного углерода обусловлено, по-видимому, восстановлением присутствующей в нем примеси оксида, возможно Cr_2O_3, восстанавливающегося при этих температурах до летучего субоксида CrO [2]:

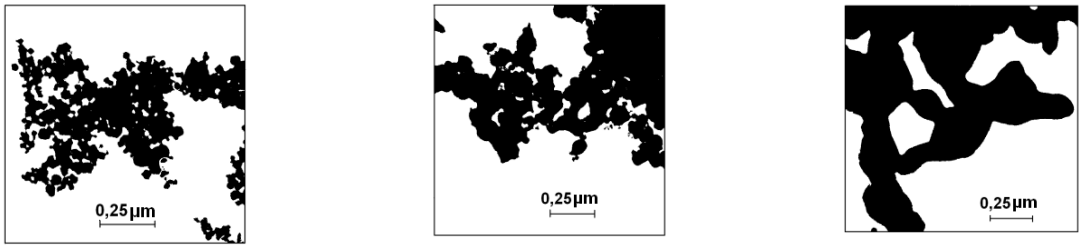
$$2Cr_2O_3 + 2C \rightarrow 4CrO_{газ} + 2CO,\ \Delta G^0_T = 0 \text{ при } T = 1091 \text{ К}. \qquad (1)$$

Восстановление оксида хрома практически полностью завершается при 1373 К в течение 0,5 ч.

Укрупнение продуктов отжига наблюдается при температуре 1173 К и выше. При этом размер и форма частиц изменяются следующим образом (рисунок 2): исходный нанопорошок – частицы каплевидной и шаровидной формы размером 33 нм; 1173 К – частицы шаровидной формы размером 75 нм; 1373 К – частицы дендритной формы размером 122 нм, т.е. размер частиц увеличивается в 3,7 раза, а форма их изменяется при исчезновении межчастичных границ. Подобный характер изменения дисперсности с температурой может быть обусловлен особым энергетическим состоянием нанодисперсных систем. Действительно, наноразмерный уровень порошка обеспечивает увеличение напряжений в кристаллической решетке, накопление линейных и точечных дефектов, а также дефектов типа границ зерен. При этом границы являются главным дефектом в нанодисперсных системах. В таких системах в отличие от обычных порошковых систем и поликристаллов отношение суммарной площади границ к их объему на 4 – 5 порядков больше, чем, например, в поликристалле с размером зерна ≈ 100 мкм. Поэтому при нагреве на-

нопорошка карбонитрида хрома укрупнение обнаруживается уже при температуре 1173 – 1273 К, т.е. при (0,54 – 0,64) от температуры плавления для Cr_3C_2. Возможность проявления такого размерного эффекта обосновывается также П.С. Кислым и М.А. Кузенковой в работе [3]. По их мнению, в результате коллективного взаимодействия наночастиц по границам раздела они могут согласованно продвигаться или поворачиваться по отношению друг к другу таким образом, что образуют агломераты зерен с малоугловыми границами. При малых углах разориентации (3 – 5 °) энергия активации относительного смещения или вращения нанодисперсных частиц (зерен) резко уменьшается и становится соизмеримой с энергией активации поверхностной диффузии единичных атомов. В результате диффузии дифракционный контраст между частицами внутри агломерата постепенно размывается и исчезает, а агломераты превращаются в монокристаллические зерна, способные в дальнейшем к обычной рекристаллизации (рисунок 3).

Таким образом, отжиг нанопорошка карбонитрида хрома в аргоне при температуре 1373 К в течение 0,5 ч позволяет получать порошок карбида хрома Cr_3C_2 фактически наноразмерного диапазона крупности с достаточно низким содержанием примесей кислорода и свободного углерода, что делает целесообразным включение его как вторую стадию в технологию получения карбида.



а б в

Рисунок 2 – Микрофотографии исходного нанопорошка карбонитрида хрома (а) и продуктов его отжига в аргоне при температурах 1173 (б) и 1373 К (в)

При исследовании отжига нанопорошка карбонитрида хрома в азоте использовался азот технической чистоты (ГОСТ 9293-74 с изм.), осушенный и очищенный от кислорода до остаточного его содержания 0,07 % об. Методика экспериментов и условия их проведения аналогичны описанным выше при проведении отжига нанопорошка в аргоне. Результаты исследований приведены в таблице 2. Можно видеть, что карбонитрид хрома при температуре 1073 – 1373 К переходит в карбид Cr_3C_2. В интервале температур 1173 – 1373 К отмечается укрупнение нанопорошка и снижение содержания в нем азота, кислорода и общего углерода. Отжиг нанопорошка карбонитрида при 1373 К в течение 0,5 ч позволяет получить карбид Cr_3C_2 в виде однофазного порошка наноразмерного уровня.

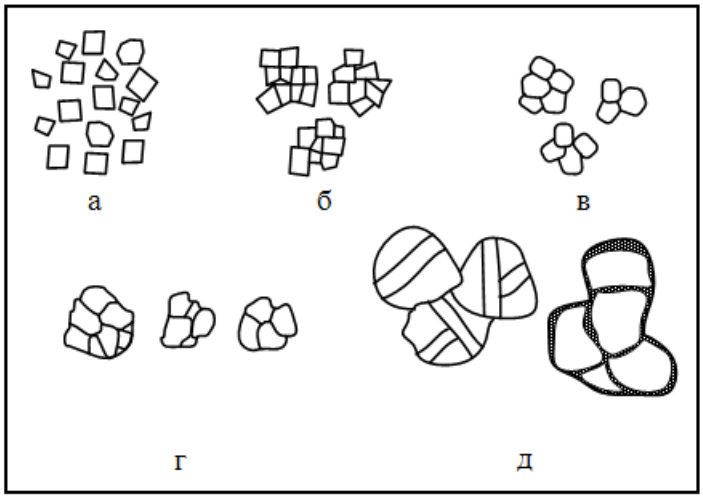


Рисунок 3 – Схематическое изображение превращений микроструктуры на различных стадиях отжига нанопорошков: а – исходные наночастицы; б – образование агрегатов; в, г – коалесценция (первичная рекристаллизация) наночастиц внутри агрегатов; д – собирательная (вторичная) рекристаллизация монокристальных зерен, образовавшихся в результате коалесценции исходных наночастиц в агрегатах с двойниковыми и политипными прослойками и зернограничными парами

Таблица 2 – Изменение химического состава, кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида хрома при отжиге в азоте

Т, К	Фазовый состав продуктов	Размер* частиц, нм	Содержание в нанопорошке O, N, $C_{своб.}$, $C_{общ.}$, % масс.			
			O	N	$C_{своб.}$	$C_{общ.}$
873	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	33	1,11	3,00	3,00	12,75
973	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	34	1,13	2,96	3,02	12,76
1073	$Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ Cr_3C_2	31	0,91	2,08	2,93	12,67
1173	Cr_3C_2 $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	78	0,69	1,13	**	12,49
1273	Cr_3C_2 $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$	92	0,52	0,62	**	12,28
1373	Cr_3C_2	118	0,50	0,29	**	12,10

* Рассчитывался по величине удельной поверхности.
** $C_{своб.}$ не определялся.

При проведении отжига нанопорошка карбонитрида хрома в водороде выбраны методика экспериментов и условия их проведения, аналогичные для подобных исследований в аргоне и азоте. Исследования показали, что при температуре 973 К и выше наблюдается интенсивное разуглероживание карбонитрида хрома, приводящее к образованию при 1273 – 1373 К карбида хрома с более низким содержанием углерода Cr_7C_3. В газовой фазе обнару-

жены N_2 и CH_4. Концентрация CH_4 монотонно возрастает во всей исследуемой области температур.

Изменение химического состава карбонитрида хрома при хранении на воздухе

Интенсивность взаимодействия нанопорошков высокотемпературных соединений с атмосферными газами зависит от их физико-химической природы, уровня дисперсности, отсутствия или наличия на поверхности газообразных продуктов синтеза и их состава, температуры и других факторов [4]. Наноразмерные порошки при контакте с воздухом преимущественно сорбируют кислород и пары воды, количество которых определяется величиной удельной поверхности материалов. Поглощение других атмосферных газов (N_2, H_2, CO_2) весьма незначительно из-за блокирования центров адсорбции атомами кислорода и экранирования поверхности частиц полислоем из молекул воды. Поэтому в нанопорошках, синтезированных в потоках низкотемпературной плазмы, при контакте с воздухом содержание кислорода может достигать 5 – 18 % масс. при начальном уровне 0,5 – 2,5 % масс. Обычно основное количество усвоенного нанопорошками кислорода находится в приповерхностной зоне в химически связанном состоянии в виде аморфных оксидов. До 20 % масс. кислорода присутствует в виде молекул воды, незначительная часть которых химически связана с поверхностью частиц. Очень небольшое количество кислорода присутствует в виде O_2.

При исследовании взаимодействия карбонитрида хрома с атмосферными газами изучались газонасыщенность и окисленность его в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов, величины удельной поверхности, продолжительности контактирования с воздухом, а также определялись количественные характеристики процессов сорбции – десорбции кислорода и кислородсодержащих газов.

Исследование газонасыщенности нанопорошка карбонитрида хрома в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов и продолжительности контактирования с воздухом проводились весовым методом на образцах двух типов:

– не контактировавших с воздухом;

– не контактировавших с воздухом и подвергнутых вакуумтермической обработке при 973 К в течение 0,5 часа для удаления монооксида углерода. Взвешивание образцов проводилось через каждые 2 часа в течение первых суток и далее через сутки. Содержание кислорода в карбонитриде определялось методом высокотемпературной экстракции. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки, полученные синтезом из хрома (КНХ-1), оксида хрома Cr_2O_3 (КНХ-2) и трихлорида хрома $CrCl_3$ (КНХ-3). Образцы синтезированы с использованием очищенных от кислорода и паров воды технологических газов и характеризуются отсутствием на рентгенограммах кислородсодержащих соединений. Образцы КНХ-3 предварительно отжигались в аргоне в течение 0,5 часа при температуре 473±5 К для удаления хлористого

водорода до остаточного количества не более 0,1 % масс., что позволило предотвратить разложение соединений при контакте с парами воды на воздухе. Для определения состава и оценки количества адсорбированных при синтезе и хранении газов образцы исследовались методами термодесорбционной масс-спектрометрии и термографии, а газообразные продукты десорбции – хроматографически. Сочетание этих методов анализа позволяет практически однозначно охарактеризовать состав продуктов термодесорбции и оценить их количество. Основные характеристики образцов приведены в таблице 3. Можно видеть, что количество адсорбированных при синтезе газов колеблется в пределах 1,6 – 2,1 % масс., а основными адсорбированными газами являются в зависимости от технологического варианта синтеза N_2, H_2, CO. Газообразные соединения со значениями масс 12 – 16, 26 – 27, 36 – 38 хроматографически не обнаруживаются, что свидетельствует о их нестабильности или содержании их в исследуемых образцах на уровне, не превышающем 0,2 % масс.

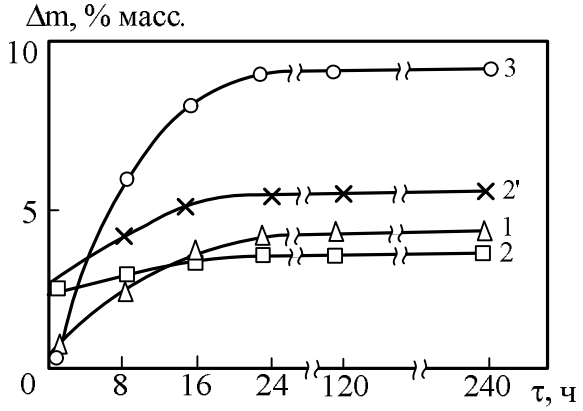
При хранении на воздухе порошки карбонитрида хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Максимальный привес образцов наблюдается в течение первых 20 – 24 часов, после чего в течение 10 суток масса образцов остается практически неизменной (таблица 3, рисунок 4). За это время в порошках значительно возрастает содержание кислорода. Однако и при таком достаточно высоком содержании кислорода его соединения с хромом на рентгенограммах не регистрируются. Из исследуемых образцов наименьшей сорбционной активностью отличается образец КНХ-2, адсорбирующий на стадии синтеза монооксид углерода, высокая пассивирующая способность которого достаточно давно используется в технологии металлических наносистем. Удаление CO с поверхности частиц КНХ-2 значительно повышает их сорбционную способность (рисунок 4, кривая 2′).

Таблица 3 – Основные характеристики образцов карбонитрида хрома на различных стадиях исследования

Характеристика	КНХ-1	КНХ-2	КНХ-3
Удельная поверхность, $м^2/кг$	32000	34000	31000
Общее содержание кислорода, % масс.	0,55*/4,11**	2,66/3,61	0,74/9,22
Молекулярные массы продуктов десорбции	2, 14, 15, 26-28*/2, 14, 16-18, 26-28**	2, 13-15, 26-28/2, 13-16, 18, 24-28	2, 13-15, 26-28, 36-38/2, 13-16, 18, 26-28, 36-38
Состав продуктов десорбции	H_2, N_2*/H_2, N_2, O_2, H_2O**	H_2, N_2, CO/ O_2, H_2O, CO, H_2, N_2	H_2, N_2/H_2, N_2, O_2, H_2O
Количество адсорбированных газов, % масс.	1,61**/6,33**	1,92/1,16	2,01/9,13
*/** – характеристики порошков до и после контактирования с воздухом.			

Исследование окисленности карбонитрида хрома в зависимости от величины его удельной поверхности и продолжительности контактирования с

воздухом проводилось на 5 образцах, характеристики которых приведены в таблице 4. Все образцы синтезированы по варианту КНХ-1 карбидизацией хрома метаном в плазменном потоке азота.



(Δm (□) = (2,66 ÷ 3,61) ± (0,05 ÷ 0,08); Δm (×) = (2,66 ÷ 5,52) ± (0,05 ÷ 0,11);
Δm (Δ) = (0,55 ÷ 4,11) ± (0,01 ÷ 0,08); Δm (○) = (0,74 ÷ 9,22) ± (0,02 ÷ 0,18))

Рисунок 4 – Увеличение массы образцов при контакте их с воздухом (1 – КНХ-1, 2 – КНХ-2, 3 – КНХ-3, 2′ –КНХ-2 вакуумтермически обработанный)

Таблица 4 – Характеристики образцов карбонитрида хрома различной дисперсности

Характеристика	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Содержание $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ в карбонитриде, % масс.	90,02	90,63	91,01	91,85	93,10
Удельная поверхность, $м^2/кг$	51000	42000	35000	27000	21000
Размер* частиц, нм	22	28	32	41	53
Содержание кислорода после синтеза, % масс.	0,88	0,78	0,54	0,61	0,56
Окисленность карбонитрида после синтеза (кг кислорода·$м^{-2}$)·10^7	1,76	1,90	1,54	2,26	2,67
Содержание кислорода после контакта с воздухом в течение 24 часов, % масс.	7,42	5,22	4,11	2,82	1,81
Окисленность карбонитрида после контакта с воздухом в течение 24 часов (кг кислорода·$м^{-2}$)·10^7	14,55	12,43	11,74	10,44	8,62
* Рассчитывается по величине удельной поверхности.					

Результаты исследований представлены в таблице 4 и на рисунке 5. Можно констатировать значительное повышение окисленности карбонитрида в первые 24 часа для всех исследуемых образцов. При этом зависимость величины окисленности от размера частиц карбонитрида описывается уравнением вида

$$a = 90(d_{\div} - 3{,}3)^{-0{,}68} + 2{,}25 \qquad (2)$$

(при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95}(3,10) = 0,128/3,7$),
где а – окисленность, кг кислорода·м$^{-2}$; $d_ч$ – размер частиц карбонитрида хрома, нм.

При увеличении размера частиц от 22 до 53 нм величина окисленности изменяется от $14,55 \cdot 10^{-7}$ до $8,62 \cdot 10^{-7}$ кг кислорода·м$^{-2}$.

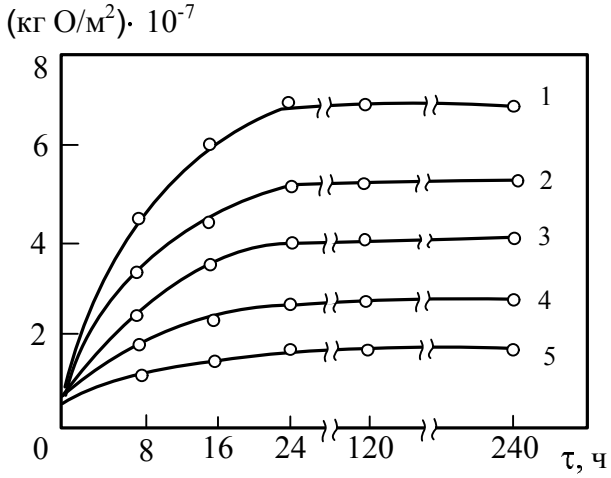


Рисунок 5 – Изменение окисленности образцов карбонитрида хрома при контакте их с воздухом ((1): (0,88 ÷ 7,42) ± (0,01 ÷ 0,15); (2): (0,78 ÷ 5,22) ± (0,01 ÷ 0,10); (3): (0,54 ÷ 4,11) ± (0,01 ÷ 0,08); (4): (0,61 ÷ 2,82) ± (0,01 ÷ 0,06); (5): (0,56 ÷ 1,81) ± (0,01 ÷ 0,04))

Исследование состава продуктов термодесорбции для образца КНХ-1 (таблица 3) показывает, что десорбция влаги происходит практически полностью при температуре 333 – 453 К. Десорбция кислорода протекает при температуре 533 – 763 К. При этом удаляется не более 50 % кислорода. Оставшееся количество, по-видимому, диффундирует вглубь частиц. Следовательно, процессы взаимодействия карбонитрида хрома с атмосферными газами можно охарактеризовать как адсорбционно-диффузионные, т.е. сопровождающиеся при определенных концентрационных и температурных условиях диффузией кислорода в объем частиц с образованием оксидных аморфных фаз.

Таким образом, при контакте с воздухом происходит интенсивная адсорбция карбонитридом хрома атмосферных газов, в первую очередь паров воды и кислорода, обусловливающая при повышении температуры возможность поверхностного окисления частиц.

Изменение химического состава карбонитрида хрома при нагревании на воздухе

Термоокислительная устойчивость синтезированных нанодисперсных порошков карбонитрида хрома исследовалась в интервале температур 298 – 1373 К. В качестве объектов исследования использовались образцы карбонитрида хрома, синтезированные по варианту КНХ-1, характеристики которых приведены в таблице 4. Исследуемые образцы подвергались рафинированию, что позволило снизить в них содержание свободных углерода и хрома до 0,3 ÷

0,5 % масс. Для предотвращения тления нанопорошков карбонитрида хрома толщина насыпного слоя при съемке дериватограмм не превышала 1 мм.

Дериватограммы нанопорошков карбонитрида хрома приведены на рисунке 6, а характеристики их термоокислительной устойчивости – в таблице 5. Для всех дериватограмм в интервале температур (542 ÷ 566) – (843 ÷ 860) К характерны значительные экзотермические эффекты окисления карбонитрида. При величине навески образцов 0,281 ÷ 0,323 г в области температур (780 ÷ 800) – (820 ÷ 840) К на дериватограммах появляется второй экзотермический эффект, обусловленный окислением свободного углерода. При уменьшении величины навески до 0,1000 г оба эффекта могут быть разделены (рисунок 6 е), но при этом окисление свободного углерода происходит в более высокотемпературном интервале – (873 – 900) К. В то же время окисление пиролитического углерода, т.е. продукта разложения метана в плазменном потоке азота, сопутствующего карбонитриду хрома в качестве «свободного», имеющего удельную поверхность 80000 $м^2$/кг (размер частиц 30 нм), происходит в интервале температур (673 – 850) К (рисунок 7).

Таким образом, анализ дериватограмм и термохимические расчеты показывают, что температура начала окисления карбонитрида хрома зависит от наноуровня и при изменении размера частиц от 22 до 53 нанометров возрастает от 542 до 566 К. Взаимодействие нанопорошков карбонитрида хрома с кислородом воздуха протекает в два этапа: окисление карбонитрида в интервале температур (542 ÷ 566) – (843 ÷ 860) К с образованием оксида и одновременным выделением свободного углерода и сгорание его в интервале температур (780 ÷ 800) – (820 ÷ 840) К. Следовательно, карбонитрид хрома по термоокислительной устойчивости близок к карбонитридам ванадия (553 ± 8 К для частиц размером 45 нм), титана (548 ± 8 К для 48 нм), циркония (560 ± 8 К для 49 нм) [5].

Таблица 5 – Характеристики термоокислительной устойчивости нанопорошков карбонитрида хрома

Размер* частиц, нм	Температура окисления, К	Состав продуктов окисления
22	(542 – 843) ± 10	Cr_2O_3
28	(548 – 847) ± 10	Cr_2O_3
32	(554 – 850) ± 10	Cr_2O_3
41	(560 – 855) ± 10	Cr_2O_3
53	(566 – 860) ± 10	Cr_2O_3
* Рассчитан по величине удельной поверхности.		

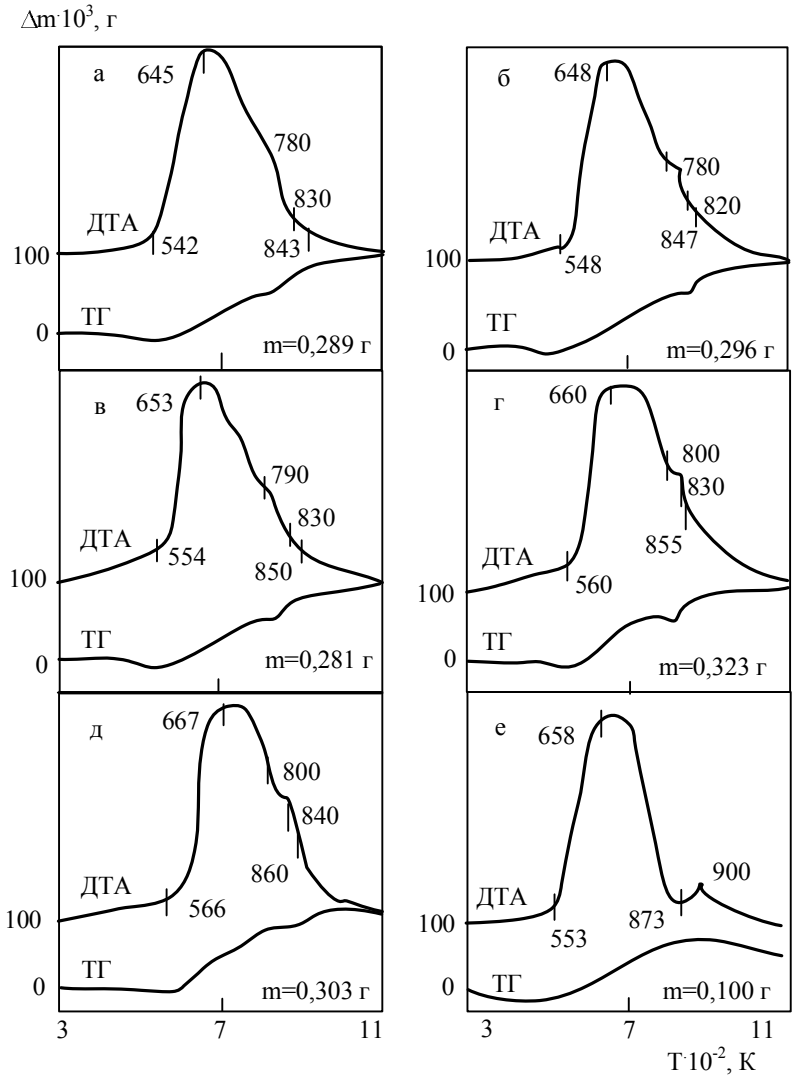


Рисунок 6 – Дериватограммы нанопорошков карбонитрида хрома с размером частиц 22 (а), 28 (б), 32 (в), 41 (г), 53 (д), 30 (е) нм

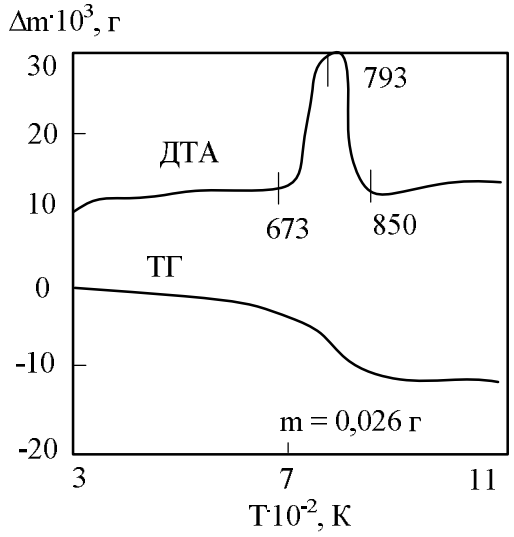


Рисунок 7 – Дериватограмма пиролитического углерода

Зависимость температуры начала окисления карбонитрида хрома на воздухе от размера частиц описывается уравнением вида

$$T_{ок} = 6{,}2\ (d_ч - 18)^{0,5} + 529{,}5 \qquad (F/F_{0,95}(3{,}10) = 0{,}331/3{,}7), \qquad (3)$$

где $T_{ок}$ – температура начала окисления, К; $d_ч$ – размер частиц, нм.

Анализ уравнения (3) показывает, что термоокислительная устойчивость карбонитридных нанопорошков изменяется значительно медленнее, чем характеристики их дисперсности. По-видимому, данное свойство карбонитрида хрома определяется факторами, более сложным образом связанными с размером частиц. Таким фактором может быть энергия возбуждения поверхностных атомов, определяемая степенью искажения кристаллических решеток при переходе на наноуровень.

Выводы. Проведено исследование изменения состава, структуры и дисперсности карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах. Установлено, что при отжиге в аргоне и азоте при температуре 1273 – 1373 К карбонитрид превращается в карбид Cr_3C_2, а при отжиге в водороде – в карбид Cr_7C_3. Превращение карбонитрида в карбид Cr_3C_2 сопровождается укрупнением нанопорошка, протекающим по механизму твердофазной коалесценции. Взаимодействие карбонитрида с атмосферными газами (кислородом и влагой) происходит по адсорбционно-диффузионному механизму и сопровождается значительным повышением окисленности в первые 24 часа. Температура начала окисления на воздухе зависит от наноуровня и при изменении размера частиц от 22 до 53 нм возрастает с 542 до 568 К. Получены размерные зависимости для окисленности и температуры начала окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. Отделение металлургии. – Новокузнецк: СибГИУ, 2012. – В. 29. – С. 94 – 102.

2. Дергунова В.С. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В.С. Дергунова. – М.: Металлургия, 1974. – 284 с.

3. Кузенкова М.А. Спекание дисперсных порошков тугоплавких соединений / М.А. Кузенкова, П.С. Кислый // Экстремальные процессы в порошковой металлургии. – Киев. ИСМ АН УССР, 1986. – С. 43 – 47.

4. Руднева В.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии / В.В. Руднева. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 387 с.

5. 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.

УДК 661.665

И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

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

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИБОРИДА ХРОМА ПРИ РАФИНИРОВАНИИ, ХРАНЕНИИ И НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ

Исследовано поведение нанопорошка диборида хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе. Определены условия эффективной очистки его от примесей бора, углерода и хрома. Изучены окисленность и взаимодействие нанопорошка с кислородом и влагой атмосферы при хранении и нагревании. Для окисленности получена аналитическая размерная зависимость.

The behavior of chromium diboride nanopowder in the refining, storage and heated in air is investigated. The conditions for effective cleaning it from the impurities of boron, carbon and chromium. Oxidation and nanopowder interaction with oxygen and atmospheric moisture during storage and heating are researched. An analytical size dependence is received for the oxidation.

Введение

Борид хрома состава CrB_2, синтезированный в наносостоянии, является востребованным материалом в технологии композиционных гальванических покрытий [1, 2]. Однако наносостояние обусловливает значительное отличие его физико-химических свойств по сравнению с боридом хрома стандартной гранулометрии и определяет необходимость их дополнительного исследования. В связи с этим целью настоящей работы является исследование изменения химического состава нанопорошка борида хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе.

Изменение химического состава борида хрома при рафинировании

В настоящее время, несмотря на разнообразие составов и вариантов получения нанопорошков синтетических высокотемпературных сверхтвердых соединений, жесткие требования со стороны потребителей обусловливают, по крайней мере, двустадийность всех известных технологий их производства, включающего получение и рафинирование, причем рафинирование зачастую предполагает сочетание гидро- и пирометаллургических операций. Гальванические композиционные покрытия как сфера применения борида хрома не является исключением и также ориентированы на использование высококаче-

ственного борида хрома. Однако исследование фазового и химического составов борида хрома, полученного из различного хромсодержащего сырья, показывает, что он содержит примеси бора, углерода и хрома.

Сопутствующий бориду хрома углерод является продуктом пиролиза метана. Содержание пиролитического углерода в бориде хрома составляет (1,74 – 2,46) % масс., что значительно превосходит допустимое для гальванических покрытий, составляющее обычно 0,4 – 0,6 % масс. Рентгеновским анализом не установлено образование углеродсодержащих фаз – карбидов бора и хрома и кристаллических модификаций углерода. Выделенные флотацией в щелочном растворе образцы углерода имеют удельную поверхность 80000 – 100000 $м^2$/кг. Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показывают (рисунок 1 а, б, в), что пиролитический углерод образует в нанопорошке «микроагрегаты» частиц размером до 100 – 150 нм, включающие 6 – 10 частиц размером 20 – 40 нм. Малый размер углеродных частиц обусловливает его относительно низкую термоокислительную устойчивость на воздухе: окисление происходит в интервале температур 673 – 793 К (рисунок 2 а). В интервале температур 333 – 523 К отмечается убыль массы образца порядка 1,0 % масс.

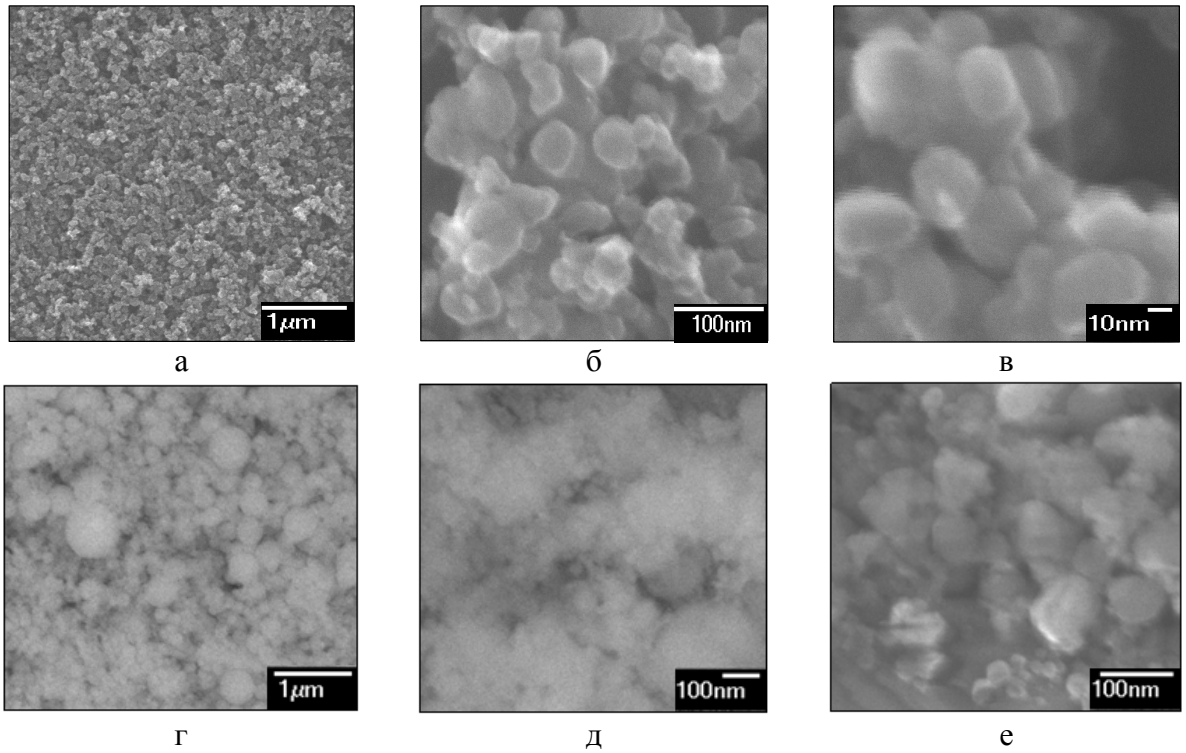


Рисунок 1 – Микрофотографии (РЭМ) нанопорошков пиролитических углерода (а, б, в) и бора (г, д, е): а, г – «микроагрегаты», б, д – ансамбль частиц и «микроагрегатов», в, е – отдельные частицы

Сопутствующий бориду хрома бор является продуктом пиролиза бороводородов. Содержание пиролитического бора в бориде хрома составляет (1,09 – 1,26) % масс., что превышает рекомендуемое в технологии гальвани-

ческих покрытий содержание – 0,3 – 0,5 % масс. Выделенные флотацией в щелочном растворе образцы бора имеют удельную поверхность 90000 – 110000 $м^2$/кг. Микрофотографии (РЭМ) нанопорошка бора приведены на рисунке 1 в, г, д. Можно видеть, что бор в наносостоянии образует, как и пиролитический углерод, «микроагрегаты» размером 200 – 400 нм, состоящие из частиц широкого размерного диапазона – от 10 до 40 нм. При нагревании на воздухе нанодисперсный порошок бора окисляется в интервале температур 553 – 873 К (рисунок 2, б).

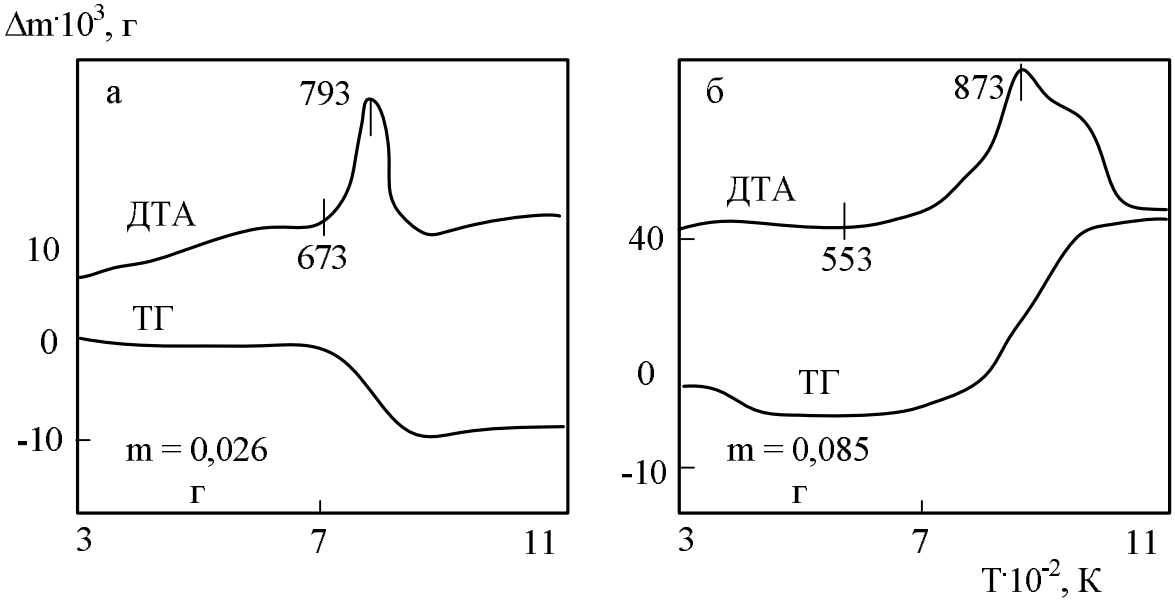
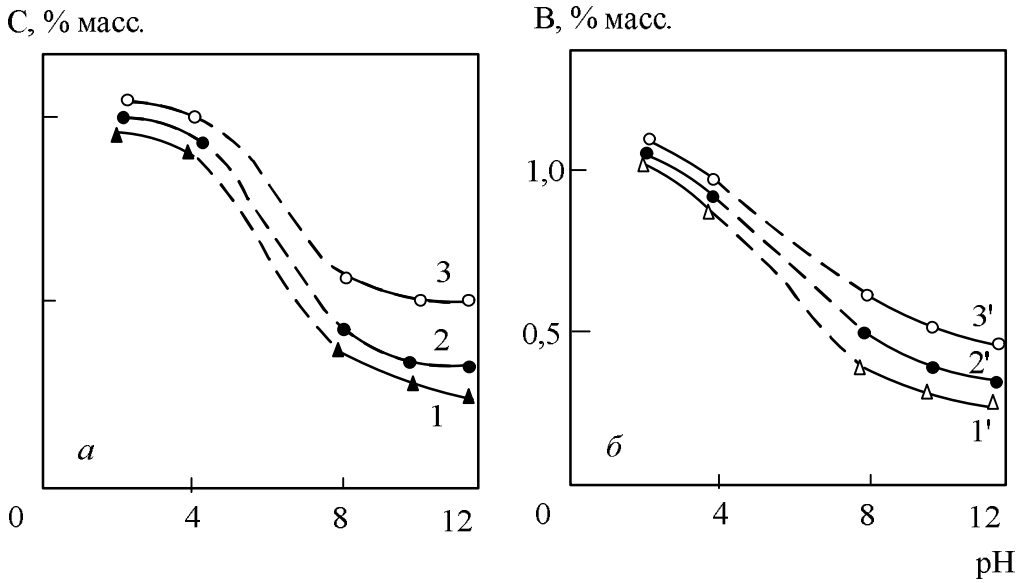


Рисунок 2 – Дериватограммы пиролитических углерода (а) и бора (б)

Таким образом, пиролитические бор и углерод вероятнее всего присутствуют в нанопорошке борида хрома в виде равномерно распределенных примесей, образующихся на стадии синтеза и не связанных в соединения, твердые растворы и не включаемых в шлаковые, футеровочные и другие материалы. При этом одинаково высокий и сопоставимый уровень дисперсности борида хрома и примесей бора и углерода затрудняют или делают практически невозможным использование приведенных в работе [3] рекомендаций по обогащению борида хрома стандартной гранулометрии традиционными химическими и физическими методами. Можно ожидать достижения положительного эффекта при низкотемпературном электроразрядном обогащении, предлагаемом авторами работы [4] для тонкодисперсных неорганических материалов. Однако применение этого способа представляется целесообразным в первую очередь для аналитических целей и получения материалов в препаративных количествах. В работе [5] отмечается частичная флотация нанодисперсного углерода в растворах электролитов – суспензий при значениях pH 2,0 – 2,2. Однако эффективность её невысока из-за низких скоростей осаждения частиц основного компонента. В связи с этим исследована возможность флотации нанодисперсных углерода и бора в более широком

интервале значений pH – от 2 до 12. В качестве исходного использовался порошок борида хрома с удельной поверхностью 31000 м^2/кг, содержащий 2,2 % масс. углерода и 1,1 % масс. бора. Для получения растворов с различной кислотностью использовались азотная кислота (ГОСТ 4461-77* (изм. 03.84, 10.90)) и гидроксид натрия (ГОСТ 4228-77* (изм. 12.79, 02.88)) и их смеси с водой. Концентрация порошка в суспензиях изменялась в пределах от 30 до 100 кг/м^3. Приготовленные суспензии в течение часа перемешивались сжатым воздухом, после чего отстаивались до получения чистого слива в течение 1,5 – 2 часов при значениях pH 8 – 12 и 18 – 24 часов при значениях pH 2 – 4. Растворы с бор- или углеродсодержащей «пеной» декантировались, а в высушенном порошке определялось содержание общего углерода или свободного бора.

Результаты исследования представлены на рисунке 3 в виде зависимости остаточного содержания углерода и бора от условий флотации: pH раствора и концентрации порошка в нем. Можно видеть, что достаточно высокий эффект, обеспечивающий фактически 3-х кратное снижение содержания примесей, достигается при флотации в щелочных средах и концентрации порошка в растворе 30 – 60 кг/м^3.



1 и 1′, 2 и 2′, 3 и 3′ - концентрация нанопорошка CrB_2 в растворе 30, 60 и 100 кг/м^3 ((1): (2,20 ÷ 0,50) ± (0,05 ÷ 0,02); (2): (2,20 ÷ 0,65) ± (0,05 ÷ 0,02); (3): (2,20 ÷ 1,00) ± (0,05 ÷ 0,03; (1′): (1,10 ÷ 0,25) ± (0,03 ÷ 0,01); (2′): (1,10 ÷ 0,35) ± (0,03 ÷ 0,01); (3′): (1,10 ÷ 0,50) ± (0,03 ÷ 0,02))

Рисунок 3 – Зависимость остаточного содержания углерода (а) и бора (б) в бориде хрома от условий флотации

Сопутствующий бориду в нанопорошке свободный хром является, повидимому, продуктом испарения исходного порошка хрома и конденсации его паров, т.е. по уровню дисперсности близок к основному компоненту. Со-

держание свободного хрома в нанопорошке борида составляет (1,65 – 2,00) % масс., что предопределяет поиск эффективных условий его удаления. Обычно для удаления из тугоплавких соединений примесей металлов и их оксидов применяют обработку соляной кислотой, смесью кислот соляной и азотной, фтористоводородной и азотной [6]. При этом наиболее эффективным является способ очистки обработкой смесью кислот азотной концентрацией 7,5 – 12,5 М и фтористоводородной концентрацией 2,0 – 3,0 М, взятых в объемном отношении 1 : (3 – 5), при кипячении в течение 2,5 – 3,0 часов.

В присутствии азотной кислоты металлические примеси и их оксиды образуют растворимые нитритные комплексы, в то время как при обработке одной фтористоводородной кислотой могут образовываться нерастворимые фториды. Обработка тугоплавких соединений смесью азотной и фтористоводородной кислот обеспечивает удаление примесей железа, марганца, никеля, хрома, меди, натрия, калия, кремния и их оксидов и рекомендуется для порошков крупностью от 5 до 200 мкм. Однако достаточно высокая растворимость нанопорошка борида хрома в смеси азотной и фтористоводородной кислот делает нецелесообразным реализацию такого варианта рафинирования. Поэтому в основу рафинирования борида от свободного хрома положена обработка осадка, образующегося после удаления примесей бора и углерода и слива раствора, соляной кислотой концентрацией не ниже 35 % при кипячении в течение 0,5 часа. Рафинирование нанопорошка борида хрома в этих условиях позволяет достичь остаточного содержания свободного хрома порядка (0,5 – 0,7) % масс.

Результаты исследований позволяют предложить технологическую схему рафинирования борида хрома, включающую последовательно реализуемые щелочную обработку (NaOH) для очистки от свободных бора и углерода и кислотную (HCl) обработку для очистки от свободного хрома. Результаты опробования технологической схемы рафинирования для борида хрома двух вариантов синтеза приведены в таблице 1. Можно видеть, что в процессе рафинирования фазовый состав борида не меняется. Удаление примесей происходит достаточно полно, что обеспечивает достижение содержания борида порядка 96 % масс. В процессе рафинирования происходит снижение удельной поверхности, что свидетельствует о потере в гидрометаллургических операциях наиболее мелких фракций. Таким образом, предлагаемая технология рафинирования обеспечивает получение борида хрома требуемого химического состава и дисперсности. Реализация технологии рафинирования возможна как на стадии производства, так и применения борида хрома.

Изменение химического состава борида хрома при хранении на воздухе

На стадии синтеза и хранения на воздухе нанопорошки борида хрома активно поглощают влагу и кислород, содержащиеся в плазмообразующем и атмосферном газах, т.е. ведут себя подобно исследованным ранее нанодисперсным системам [6].

Таблица 1 – Изменение характеристик борида хрома при рафинировании

Условия рафинирования	Содержание CrB_2 и примесей, % масс.				$S_{уд.}$, $м^2/кг$
	CrB_2	$Cr_{своб.}$	$B_{своб.}$	$C_{своб.}$	
Исходный состав CrB_2*/ CrB_2**	93,20 / 93,61	1,85 / –	2,10 / 1,89	– / 2,21	34000 / 33000
1.1 Обработка раствором NaOH (ГОСТ 4328-77* (изм. 1.12.79, 2.02.88)), ρ=1220 кг/м^3, С=20 %, Т:Ж=1:2, Т=373 К, pH=12 1.2 Отмывка дистиллированной водой (ГОСТ 6709-72* (изм. 1.10.85, 2.09.90)), Т:Ж=1:20, 3-5 раз, отстаивание, декантация	94,72 / 96,41	1,88 / –	0,52 / 0,46	– / 0,54	32000 / 32000
2.1 Обработка осадка раствором HCl (ГОСТ 3118-77* (изм. 1.02.85)), ρ=1174 кг/м^3, С=35 %, до pH=1, Т=373 К, τ= 1 ч 2.2 Отмывка дистиллированной водой (ГОСТ 6709-72* (изм. 1.10.85, 2.09.90)), Т:Ж=1:20, 3-5 раз, отстаивание, декантация 2.3 Сушка осадка при Т=423 К	95,97	0,59	0,53	–	31000
варианты синтеза: * (Cr + B) порошок + (N_2 + H_2) плазма ** (Cr_2O_3 + B) порошок + CH_4 газ + N_2 плазма					

Взаимодействие нанопорошков борида хрома с кислородом технологических газов подтверждается расчетом материального баланса по кислороду и результатами исследования состава отходящих от реактора синтеза газов, показывающих, что практически одновременно с введением в плазменный поток сырья концентрация кислорода в них снижается с 0,6 ÷ 1,4 до $(3 – 7)\cdot10^{-6}$ % об. и свидетельствующих о полном связывании кислорода плазмообразующего газа нанодисперсными продуктами синтеза. При этом содержание кислорода в нанопорошках борида, синтезированного из смесей бора с хромом (БХ-1), оксидом хрома (III) (БХ-2) и хлоридом хрома (III) (БХ-3) составляло 3,24, 1,87 и 2,98 % масс. соответственно. Однако на рентгенограммах образцов, даже подвергнутых вакуумному отжигу при остаточном давлении (0,3 ÷ 0,7) Па при температуре 1173 К в течение 24 часов, кислородные соединения хрома и бора обнаружены не были. Синтез нанопорошков борида в специально подготовленных технологических газах – осушенных от влаги и очищенных от кислорода до остаточного содержания $(2 – 7)\cdot10^{-3}$ % об. на хромо-никелевом катализаторе при температуре 773 – 873 К или содержащих углеводороды, способствуют снижению содержания кислорода в нанопорошках всех вариантов синтеза до 0,52 – 0,82 % масс.

При исследовании взаимодействия борида хрома с атмосферными газами при хранении изучались газонасыщенность и окисленность его в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов, удельной поверхности, продолжительности контактирования с воздухом, а также определялись количественные характеристики процессов сорбции – десорбции кислорода и кислородсодержащих газов.

Исследование газонасыщенности нанопорошка борида хрома в зависимости от состава сорбированных на поверхности частиц газов и продолжительности контактирования с воздухом проводились весовым методом на образцах двух типов:

– не контактировавших с воздухом;

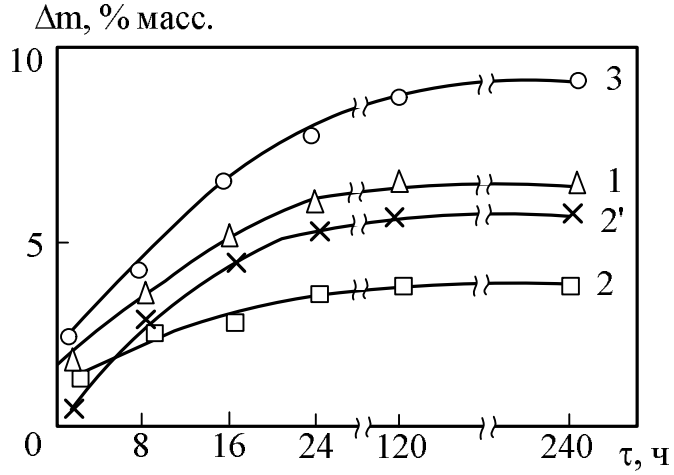
– не контактировавших с воздухом и подвергнутых вакуумтермической обработке при 973 К в течение 0,5 часа для удаления монооксида углерода. Взвешивание образцов проводилось через каждые 2 часа в течение первых суток и далее через сутки. Содержание кислорода в бориде определялось методом высокотемпературной экстракции. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки БХ1–3, синтезированные с использованием очищенных от кислорода и паров воды технологических газов и характеризующиеся отсутствием на рентгенограммах кислородсодержащих соединений. Образцы БХ-3 предварительно отжигались в аргоне в течение 0,5 часа при температуре 473±5 К для удаления хлористого водорода до остаточного количества не более 0,1 % масс., что позволило предотвратить разложение соединений при контакте с парами воды на воздухе. Для определения состава и оценки количества адсорбированных при синтезе и хранении газов образцы исследовались методами термодесорбционной масс-спектрометрии и термографии, а газообразные продукты десорбции – хроматографически. Сочетание этих методов анализа позволяет практически однозначно охарактеризовать состав продуктов термодесорбции и оценить их количество. Основные характеристики образцов приведены в таблице 2.

Можно видеть, что количество адсорбированных при синтезе газов колеблется в пределах 1,7 – 2,1 % масс., а основными адсорбированными газами являются в зависимости от технологического варианта синтеза N_2, H_2, CO. Газообразные соединения со значениями масс 12 – 18, 26 – 28, 36 – 38 хроматографически не обнаруживаются, что свидетельствует о их нстабильности или содержании их в исследуемых образцах на уровне, не превышающем 0,2 % масс.

Таблица 2 – Основные характеристики образцов борида хрома на различных стадиях исследования

Характеристика	БХ-1	БХ-2	БХ-3
Удельная поверхность, $м^2$/кг	34000	33000	31000
Общее содержание кислорода, % масс.	0,64*/4,03**	2,26/3,18	0,69/8,27
Молекулярные массы продуктов десорбции	2, 12, 13-28*/2, 12, 13, 16, 28**	2, 13-16, 26-28/2, 13-16, 18, 26-28	2, 12, 13, 28, 36-38/2, 12, 13, 16, 18, 36-38
Состав продуктов десорбции	H_2, N_2*/H_2, N_2, O_2, H_2O**	H_2, N_2, CO/ O_2, H_2O, CO, H_2, N_2	H_2, N_2/H_2, N_2, O_2, H_2O
Количество адсорбированных газов, % масс.	1,74**/6,62**	1,69/3,39	0,13/9,51
*/** – характеристики порошков до и после контактирования с воздухом.			

При хранении на воздухе порошки борида хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Максимальный привес образцов наблюдается в течение первых 18 – 24 часов, после чего в течение 10 суток масса образцов остается практически неизменной (рисунок 4). За это время в порошках значительно возрастает содержание кислорода. Однако и при таком достаточно высоком содержании кислорода его соединения с хромом и бором на рентгенограммах не регистрируются. Из исследуемых образцов наименьшей сорбционной активностью отличается образец БХ-2, адсорбирующий на стадии синтеза монооксид углерода, высокая пассивирующая способность которого достаточно давно используется в технологии металлических наносистем. Удаление CO с поверхности частиц БХ-2 значительно повышает их сорбционную способность (рисунок 4, кривая 2′).



(Δm (□) = (1,69 ÷ 3,39) ± (0,04 ÷ 0,07); Δm (×) = (0,50 ÷ 5,78) ± (0,01 ÷ 0,11); Δm (Δ) = (1,74 ÷ 6,62) ± (0,05 ÷ 0,12); Δm (○) = (2,13 ÷ 9,51) ± (0,06 ÷ 0,19))

Рисунок 4 – Увеличение массы образцов при контакте их с воздухом (1 – БХ-1, 2 – БХ-2, 3 – БХ-3, 2′ –БХ-2 вакуумтермически обработанный)

Исследование окисленности борида хрома в зависимости от величины его удельной поверхности и продолжительности контактирования с воздухом проводилось на 5 образцах, характеристики которых приведены в таблице 3. Все образцы синтезированы по варианту БХ-1 борированием хрома в потоке азотно-водородной плазмы.

Результаты исследований представлены в таблице 3. Можно констатировать значительное повышение окисленности борида в первые 24 часа для всех исследуемых образцов. При этом зависимость величины окисленности от размера частиц борида описывается уравнением вида

$$a = [\lg_{0,81} (d_ч - 9) + 30,5] \cdot 10^{-7} \qquad (1)$$

(при значениях критерия Фишера $F/F_{0,95}(3,10) = 0,124/3,6$),

где a – окисленность, кг кислорода·м$^{-2}$; $d_ч$ – размер частиц борида хрома, нм.

Таблица 3 – Характеристики образцов борида хрома различной дисперсности

Характеристика	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Содержание CrB_2 в бориде, % масс.	96,08	96,73	96,01	96,88	96,25
Удельная поверхность, $м^2/кг$	52000	41000	30000	24000	18000
Размер* частиц, нм	26	33	45	56	75
Содержание кислорода после синтеза, % масс.	1,30	0,91	0,63	0,49	0,35
Окисленность борида после синтеза (кг кислорода$\cdot м^{-2}) \cdot 10^7$	2,51	2,23	2,10	1,91	1,90
Содержание кислорода после контакта с воздухом в течение 24 часов, % масс.	8,85	6,22	4,03	2,88	1,94
Окисленность борида после контакта с воздухом в течение 24 часов (кг кислорода$\cdot м^{-2}) \cdot 10^7$	17,01	15,16	13,43	12,02	10,82
* Рассчитывается по величине удельной поверхности.					

При увеличении размера частиц от 26 до 75 нм величина окисленности изменяется от $17{,}01 \cdot 10^{-7}$ до $10{,}82 \cdot 10^{-7}$ кг кислорода$\cdot м^{-2}$ поверхности.

Для определения состава и количества газов, сорбцированных нанопорошком борида, с помощью хроматографического анализа исследовались газообразные продукты термодесорбции, получаемые при нагревании образцов БХ-1 в трубчатом реакторе в токе гелия в интервале температур 323 – 1023 К, а также изучались дериватограммы образцов. Термодесорбция газов с поверхности исследуемого нанопорошка начинается при температуре 333 К и завершается при прекращении убыли массы при температуре 973 К. В продуктах термодесорбции хроматографически обнаруживается O_2 и H_2O. Присутствие N_2 и H_2, обнаруживаемых масс-спектрометрически, не отмечается, что может быть связано с низким их содержанием. До 90 % влаги удаляется в интервале температур 333 – 443 К. Максимум испарения наблюдается при 413 К, о чем свидетельствует эндотермический эффект на дериватограммах. Десорбция влаги при температурах, значительно превышающих температуру испарения, позволяет предположить наличие на поверхности наночастиц адсорбционных центров, образующих химическую связь с молекулами H_2O. Десорбция кислорода происходит в интервале температур 533 – 723 К. Однако при этом удаляется не более 50 – 60 % кислорода. Остальное количество кислорода, по-видимому, диффундирует вглубь боридных наночастиц. Следовательно, процессы взаимодействия борида хрома с атмосферными газами можно охарактеризовать как адсорбционно-диффузионные, т.е. сопровождающиеся при определенных концентрационных и температурных условиях диффузией кислорода в объем наночастиц с образованием оксидных аморфных фаз.

Таким образом, при контакте с воздухом происходит интенсивная адсорбция боридом хрома атмосферных газов, в первую очередь паров воды и кислорода, обусловливающая при повышении температуры возможность поверхностного окисления наночастиц.

Изменение химического состава борида хрома при нагревании на воздухе

Термоокислительная устойчивость синтезированных нанодисперсных порошков борида хрома исследовалась в интервале температур 298 – 1373 К методами высокотемпературной рентгенографии и термогравиметрии. В качестве объектов исследования использовались образцы борида хрома, синтезированные по трем технологическим вариантам (БХ1-3). Исследуемые образцы подвергались рафинированию, что позволило снизить в них содержание свободных бора, углерода и хрома до 0,4 ÷ 0,6 % масс. Для предотвращения тления нанопорошков борида хрома толщина насыпного слоя при съемке дериватограмм не превышала 1 мм. Для сравнения изучено также окисление на воздухе порошка борида хрома крупностью 3 – 10 мкм, полученного из хлорида хрома (III) магниетермическим способом.

Данные о термоокислительной устойчивости, полученные высокотемпературной рентгенографией, приведены на рисунке 5 в виде зависимости интенсивности характеристического пика CrB_2 (101) от температуры.

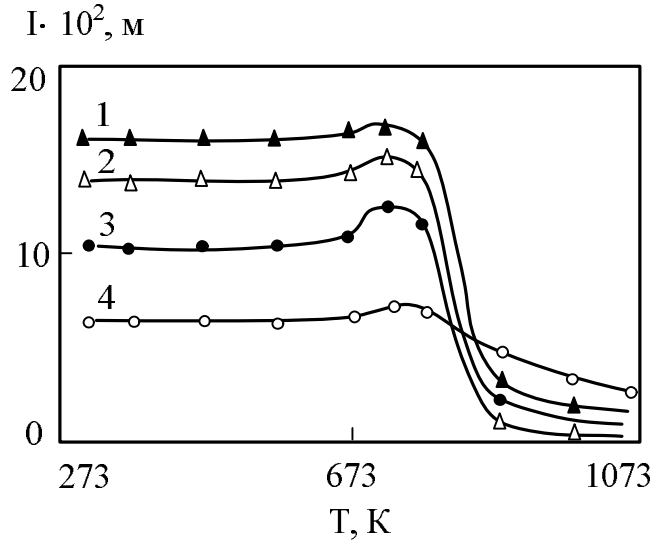


Рисунок 5 – Рентгеновская термическая характеристика борида хрома (1, 2, 3 – образцы БХ-1,2,3, 4 – борид хрома магниетермического синтеза)

При нагревании образцов до температуры 633 ± 20 К существенного изменения интенсивности пиков не отмечено. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению их интенсивности, что вызвано, по-видимому, протеканием рекристаллизационных процессов. Интенсивность основного пика борида хрома, полученного магниетермическим восстановлением, по-

вышается незначительно по сравнению с остальными образцами, что свидетельствует о большей упорядоченности его кристаллической решетки. При температуре выше 753 ± 20 К интенсивность пиков резко убывает и приближается к линии фона. Начало спада на кривой рентгеновской термической характеристики можно отнести к началу окисления борида хрома. При температуре 923 К на рентгенограммах нанопорошков присутствуют только слабые, сильно размытые рефлексы, соответствующие CrB_2. В отличие от них, на рентгенограмме борида, полученного магниетермическим синтезом, даже при 1073 К основной характеристический пик, несмотря на малую интенсивность, четко выражен. Можно предположить, что окисление данного образца по сравнению с нанодисперсными порошками в рассматриваемом интервале температур протекает менее интенсивно. Окисленные образцы покрыты пленкой зеленого цвета, характерной для оксида хрома (III). Поскольку на рентгенограммах отсутствуют пики, соответствующие Cr_2O_3, можно предположить образование его в аморфном состоянии.

Для уточнения температуры начала окисления борида хрома и определения некоторых кинетических характеристик процесса окисления проведено термографирование образцов. Полученные дериватограммы приведены на рисунке 6. Для всех нанодисперсных порошков борида хрома в интервале температур 293 – 603 К характерна убыль массы образцов, достигающая 3,5 % для борида, полученного синтезом из элементов, 2,8 % – из оксида хрома (III) и 5,1 % – из хлорида хрома (III) (рисунок 6 а, б, в), что связано с удалением сорбированных газов, причем максимальная десорбция наблюдается при 350 – 440 К. Форма и величина пика (423 ± 8 К) на линии ДТА свидетельствует об удалении в данном температурном интервале влаги. При дальнейшем нагреве образцов в интервале температур 603 – 623 К наблюдается увеличение массы образцов, а при температурах 743 ± 8 К, 873 ± 8 К (рисунок 6 б) и 793 ± 8 К (рисунок 6 а) – экзотермические эффекты. Термографирование образцов высокодисперсных углерода и бора, выделенных из нанопорошков борида хрома флотацией, показало (рисунок 2), что увеличение массы борида хрома обусловлено началом окисления свободного бора (553 ± 8 К), а экзотермические эффекты (793 ± 8 К, 873 ± 8 К) соответствуют максимумам окисления примесей углерода и бора. Эффект (743 ± 8 К) соответствует максимуму окисления свободного хрома, что подтверждается термохимическими расчетами. Температуру начала окисления борида хрома на исходных образцах установить не представляется возможным, поскольку этому препятствует наложение экзотермических эффектов окисления примесей высокодисперсных углерода, бора и хрома. Для удаления примесей образцы были отожжены на воздухе при температуре 753 ± 5 К в течение 1 часа и термографированы. На дериватограмме (рисунок 6, д) отсутствуют эффекты, соответствующие окислению примесей. Установленная по ней температура начала окисления нанодисперсного порошка CrB_2 составляет 763 ± 8 К. Окисление борида хрома является сложным многоступенчатым процессом, о чем свидетельствует нали-

чие на термограммах неидентифицированных ввиду аморфного состояния продуктов экзотермических эффектов при 913 ± 8, 963 ± 8 и 1053 ± 8 К.

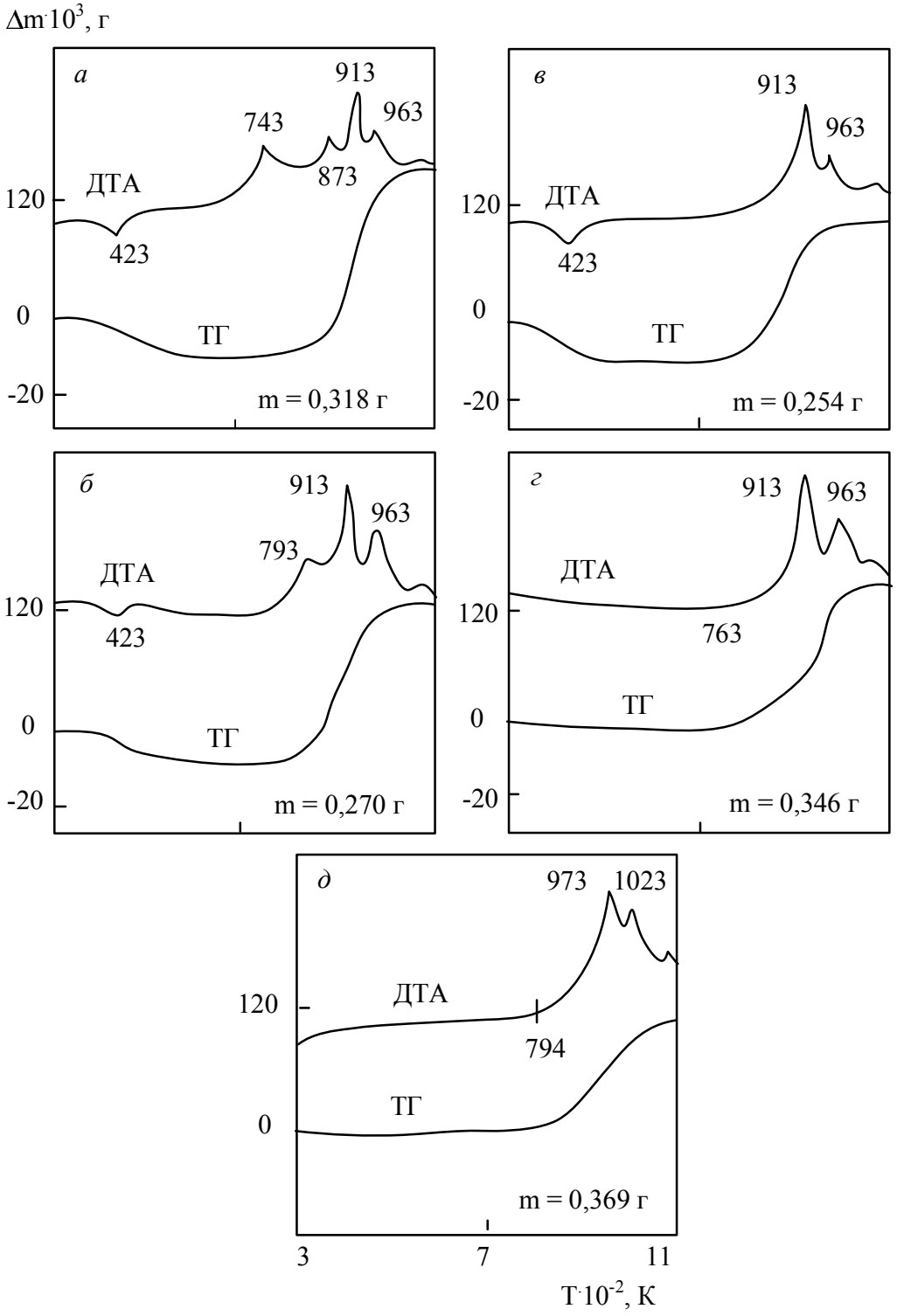


Рисунок 6 – Дериватограммы порошков борида хрома (а, б, в – образцы БХ-1,2,3, г – образец БХ-1, отожженный на воздухе при 753 К в течение 1 часа, д – борид хрома магниетермического синтеза)

Термографирование борида хрома магниетермического синтеза крупностью 3 – 10 мкм, предварительно отожженного при 753 ± 5 К в течение 1 часа, показало, что окисление его начинается при температуре 793 ± 8 К, что на 30 ° выше, чем у нанодисперсных порошков. Эффекты, соответствующие максимумам окисления CrB_2, также лежат в более высокотемпературной области (рисунок 6, д).

Таким образом, исследована термоокислительная устойчивость на воздухе нанопорошков борида хрома и сопутствующих им примесей углерода, бора и хрома. Температура начала окисления нанодиспрсных порошков CrB_2 составляет 763 ± 8 К.

Выводы. Проведено исследование изменения химического состава нанопорошка борида хрома CrB_2 при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе. Определены условия эффективного рафинирования борида хрома от свободных бора, углерода и хрома, включающие последовательно проводимые щелочную (NaOH) и кислотную обработку (HCl). Изучено взаимодействие борида хрома с атмосферными газами (кислородом и влагой), протекающее по адсорбционно-диффузионному механизму и сопровождающееся значительным повышением окисленности в первые 24 часа. Установлено, что при увеличении размера частиц от 26 до 75 нм величина окисленности изменяется от $17{,}01 \cdot 10^{-7}$ до $10{,}82 \cdot 10^{-7}$ кг кислорода $\cdot м^{-2}$ поверхности порошка. Для окисленности получена аналитическая размерная зависимость. Температура начала окисления на воздухе зависит от уровня дисперсности и составляет для нанопорошка 763, а микропорошка – 793 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрин И.В. Синтез и эволюция дисперсности боридов и карбидов ванадия и хрома в условиях плазменного потока / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 10. – С. 12 – 17.

2. Ноздрин И.В. Особенности свойств и применение нанопорошка диборида хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Заготовительные производства в машиностроении. – 2011. – № 9. – С. 46 – 48.

3. Анализ тугоплавких соединений / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургиздат, 1962. – 256 с.

4. Крапивина С.А. Низкотемпературное электроразрядное обогащение неорганических веществ и материалов / С.А. Крапивина, Е.С. Гусева // Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ и порошковой металлургии. – Рига: Зинатне, 1985. – С. 28 – 35.

5. Руднева В.В. Развитие теории и нанотехнологии электроосаждения композиционных покрытий / В.В. Руднева // Вестник РАЕН: Проблемы развития металлургии в России. – 2006. – Т. 6. – № 3. – С. 63 – 68.

6. Руднева В.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния: развитие теории и совершенствование технологии. – М.: Флинта: Наука, 2008. – 387 с.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.74

И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко, С.А. Цецорина, О.В. Махина

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

ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕХАНИЗМ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ПОРОШКОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В работе рассмотрены особенности электронного механизма влияния ультрадисперсных материалов на металлических расплавы при кристаллизации.

This paper describes the features of the electronic mechanism of the effect of ultrafine materials on metal melts during crystallization.

В работах [1, 2] была развита концепция зарождения твердой фазы из металлического расплава на основе внутренней контактной разности потенциалов (КРП) между зародышем и жидкой фазой. В предлагаемой работе концепция КРП применяется для обоснования модифицирующего влияния добавок, образующих ультрадисперсные включения (УДВ) в металлическом расплаве, и ультрадисперсных порошков (УДП), которые добавляются в расплав перед его кристаллизацией. Основное требование к УВД и УДП – они должны быть более тугоплавкими, чем металл основы, их энергия Ферми (ε_{F1}) должна быть выше энергии Ферми (ε_{F2}) расплава и твердой фазы.

Для уточнения терминологии приведем формулу для химического или электрохимического потенциала электронов на уровне Ферми:

$$\mu = \varepsilon_F^0\left(1-\frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{\varepsilon_F^0}\right), \qquad (1)$$

где ε_F^0 – энергия Ферми при T = 0 К; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

$$\varepsilon_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n_0\right)^{\frac{2}{3}}. \qquad (2)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка; m – масса электрона; $n_0 = N/V$ – количество электронов, приходящихся на один атомный объем; N – общее количество электронов в образце объемом V.

При T = 0 К $\mu = \varepsilon_F^0 = E_F$, где E_F – уровень Ферми. Поэтому функцию распределения Ферми-Дирака представляют двояко:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{\left(e^{(\varepsilon_i-\varepsilon_F)/kT}\right)+1}, \qquad (3)$$

и

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{\left(e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT}\right) + 1}, \qquad (4)$$

При воздействии внешних электрического и магнитного полей, электромагнитного излучения на систему электронов ε_i и μ изменяются. Это новое значение μ иногда называют электрохимическим потенциалом.

При абсолютном нуле температур энергия Ферми совпадает с уровнем Ферми и с химическим потенциалом электронов на уровне Ферми. На рисунке 1 показана температурная зависимость химического потенциала электронов на основе формулы (1) в зависимости от абсолютной температуры.

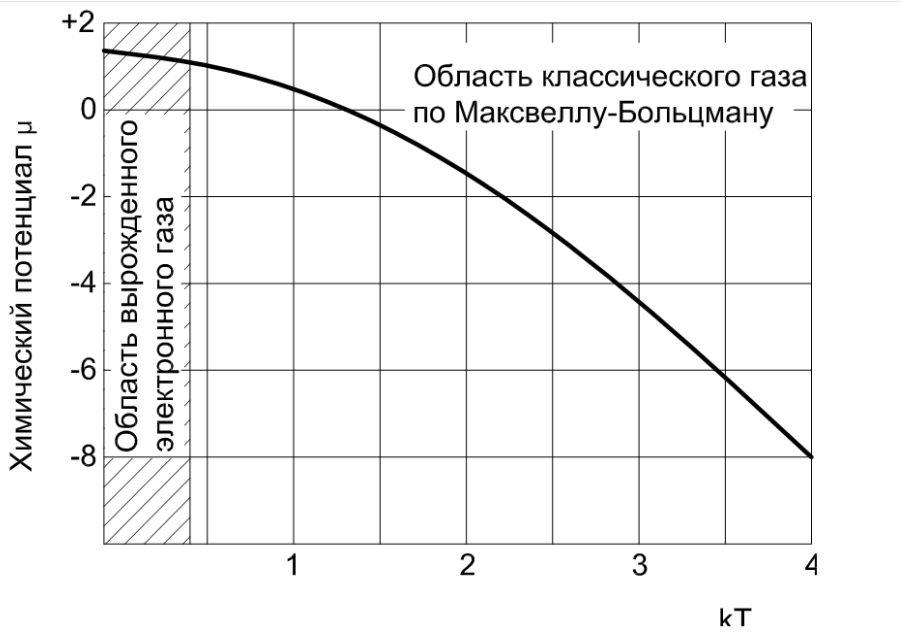


Рисунок 1 – Температурная зависимость химического потенциала (μ) невзаимодействующих фермионов (концентрация частиц $n_0 = N/V = 1{,}5$; $\mu(0) = \varepsilon_F^0 = \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} = 1{,}31$ [3])

В связи с тем, что металлургические технологии захватывают область температур до $(1–2)\cdot 10^3$ К, а температура Ферми для вырожденного электронного газа равна $T_F = 5\cdot(10^4 \div 10^5)$ К, что составляет всего (0,01 – 0,05) относительно T_F, то металлурги во всех технологических режимах «остаются» в заштрихованной области (рисунок 1), где допустима тождественность терминологий: энергия Ферми, уровень Ферми, химический потенциал электронов на уровне Ферми.

Электроны, перешедшие с поверхности УДВ (УДП) на уровень Ферми расплава, вместе с его коллективом свободных электронов будут экранировать избыточный положительный заряд включения, равный $\Delta Z^{\Delta n+}$, где Δn – число электронов, перешедших с его поверхности в расплав. Число поверхностных атомов для сферического включения равно:

$$\Delta N = \frac{4\pi r^2 \Delta r}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3\Delta r}{r}, \qquad (5)$$

где r – радиус включения; Δr – толщина поверхностного слоя, равная межатомному расстоянию.

Для оценки ΔN возьмем $\Delta r = 10^{-10}$ м и получим $\Delta N = 3 \cdot 10^3$ атомов. Если в среднем на каждый поверхностный атом приходится всего 0,1 части отданного отрицательного заряда, то положительный заряд поверхности УДВ составит величину $\Delta Z \cong 3 \cdot 10^2 |e|$.

Расчет электростатического экранирования избыточно положительно заряженной примеси в металле ведут двумя методами: Томаса-Ферми и методом диэлектрического отклика на внешнее возмущение свободного электронного газа [3]. В методе Томаса-Ферми учитывается, что электрохимический потенциал (μ) свободных электронов остается постоянным и под воздействием электростатического потенциала $\nu(r) = \frac{\Delta Z e}{r}$ со стороны УВД (УДП). Потенциал ν(r) действует и на положение уровня Ферми (ε_F), значение которого изменяется в функции распределения $f(\varepsilon_i)$ (3) и становится зависимым от координаты r, как и ν(r), то есть:

$$\mu = \varepsilon_F(\bar{r}) - e\nu(\bar{r}) \cong \frac{\hbar^2}{2m}\left[3\pi^2 \cdot n(\bar{r})\right]^{2/3} - e\nu(\bar{r}). \qquad (6)$$

Зависимость $\varepsilon_F(\bar{r})$ от $\bar{r}$ выражается через зависимость $n(\bar{r})$, то есть числа свободных электронов на атомный объем.

Так как μ=const по всему объему расплава, то имеем основное уравнение приближения Томаса-Ферми:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left[3\pi^2 n(\bar{r})\right]^{\frac{3}{2}} - e\nu(\bar{r})\right] = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n_0)^{\frac{3}{2}}. \qquad (7)$$

После разложения в ряд Тейлора (7) и дальнейших преобразований получается дифференциальное уравнение для потенциала $\nu(\bar{r})$:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)\nu(\bar{r}) = \lambda^2 \nu(\bar{r}), \qquad (8)$$

где $\lambda^2 = \frac{6\pi n_0 e^2}{\varepsilon_F^0} = \left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{4me^2}{\hbar^2} \cong \frac{4n_0^{1/3}}{a_0}$; a_0 – радиус Бора.

При последнем преобразовании учтена формула (2) для энергии Ферми.

Мы рассматриваем включения УДВ (УДП) в виде шара, поэтому уравнение (8), написанное для сферических координат, полностью соответствует нашей задаче.

Решением уравнения (8) является экранированный кулоновский потенциал:

$$\nu(\bar{r}) = \frac{\Delta Z e^2 \exp(-\lambda r)}{r}. \qquad (9)$$

На рисунке 2 показано распределение плотности экранирующих электронов вокруг включения, равное [3]:

$$\Delta\rho(r) = -\frac{1}{4\pi}\nabla^2\nu(\bar{r}) = -\frac{e^2\Delta Z}{4\pi r}\exp(-\lambda r), \qquad (10)$$

где $\Delta N = \Delta z$, ∇^2 – оператор Лапласа в сферических координатах.

Выражение (10) следует из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2\nu(\bar{r}) = -4\pi\Delta\rho(r). \qquad (11)$$

Распределение электронной плотности ρ(r) показано на рисунке 2.

Из рисунка 2 и выражения (10) следует, что чем выше равновесная плотность электронов (n_0), тем меньше длина экранирования $l=1/\lambda$ в приближении Томаса-Ферми. При этом $l = 0{,}417a_0$ при $n_0 = 3$; $l = 0{,}5a_0$ при $n_0 = 1$.

Если выразить ε_F в формуле для λ^2 через плотность электронных состояний на уровне Ферми, то есть $D(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon\big/_{\varepsilon=\varepsilon_F}} = \frac{3}{2}\frac{N}{\varepsilon_F}$ и $\varepsilon_F = \frac{3}{2}\frac{N}{D(\varepsilon_F)}$, то для λ^2 имеем:

$$\lambda^2 = 4\pi D(\varepsilon_F)e^2. \qquad (12)$$

Положительно заряженные кластеры [4] и ионы расплава электростатически притягиваются к отрицательно заряженной частице включения, образуя зародыш критического размера. Строение такого зародыша (рисунок 3) аналогично строению мицеллы в коллоидных растворах.

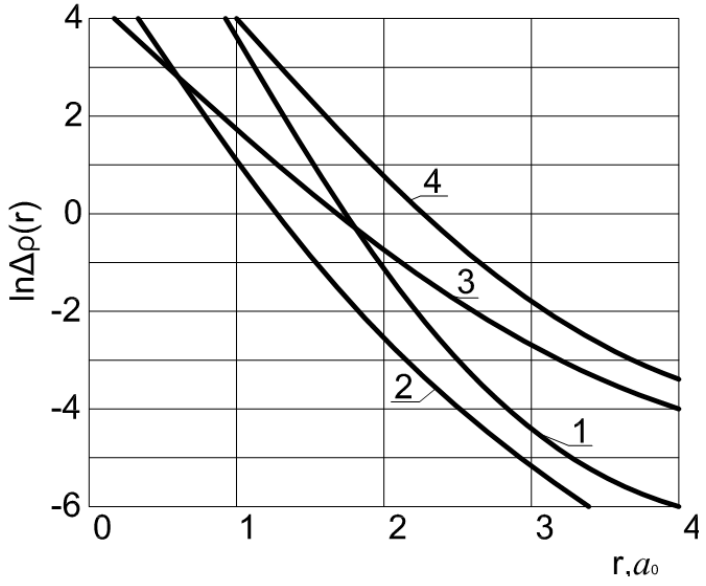


Рисунок 2 – Распределение электронной плотности вокруг УДВ (УДП) в приближении Томаса-Ферми: *1* – $\Delta N = 10^3$; *2* – $\Delta N = 10^2$ при $n_0 = 3$; *3* – $\Delta N = 10^3$; *4* – $\Delta N = 10^2$ при $n_0 = 1$.

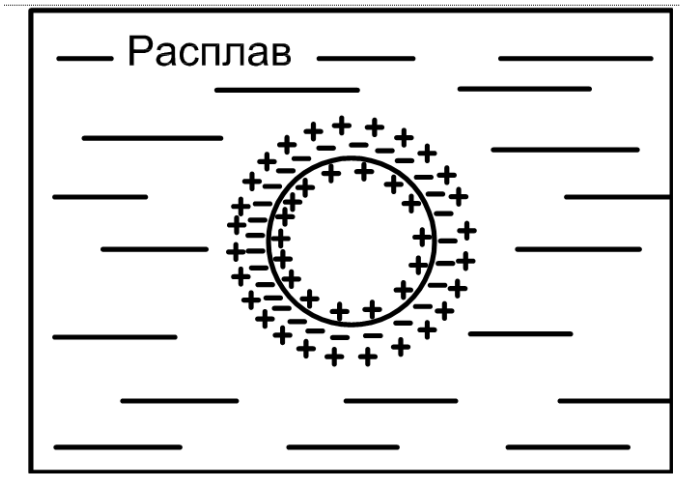


Рисунок 3 – Мицельное строение зародышевого включения на основе УДВ (УДП) в металлическом расплаве

Как правило, в металлических расплавах присутствуют ионы водорода H^+ и азота N^{+3}, обладающие большой диффузионной подвижностью, на 2 – 3 порядка выше самодиффузии ионов металла основы. За счет высокой подвижности эти ионы накапливаются на отрицательно заряженной поверхности УДВ, присоединяют на свои оболочки недостающие электроны и в виде нейтральных газов H_2 и N_2 удаляются из расплава. Известно, что при модифицировании металлических расплавов происходит их частичная дегазация.

Относительное положение уровней Ферми контактирующих металлов приводит к появлению двойного заряженного слоя за счет КРП на граничной плоскости. В отрицательно заряженный слой будут диффундировать положительно заряженные ионы, обладающие максимальной подвижностью в сравнении с другими ионами сплава.

В данную концепцию хорошо вписывается интерпретация эксперимента Л.С. Даркена [5] по диффузии углерода в легированных железных сплавах. Суть опыта заключается в следующем. В сварном образце, состоящем из двух стальных пластинок, имеющих одинаковую концентрацию углерода, но различные легирующие элементы, углерод при отжиге диффундирует через поверхность сварки и распределяется неравномерно. Если в одной из пластинок содержится кремний, а другая представляет чистый Fe–C сплав, диффузия углерода происходит из пластинки с кремнием. Выдержка 13 дней при 1050 °C показала, что равновесие при данном времени на поверхности сварки характеризуется содержанием 0,315 % C на стороне с 3,8 % Si и 0,586 % C в бескремнистом сплаве. При легировании хромом и марганцем направление диффузии обратное. Углерод поступает в пластинки, содержащие эти элементы, даже из сплава, в котором начальная концентрация углерода намного меньше. Особенно интенсивно происходит диффузия углерода из сплавов Fe–C–Si.

В работе [2] на основе исследования термоэдс Fe–Э и легированных Fe–C–Э (Э – элемент) сплавов, и данных других исследований энергетического спектра электронов в этих системах было установлено, что C, Al, Si, Cu, Co, Ni повышают уровень Ферми сплава, и наоборот, V, Cr, Mo, W, Mn понижают его уровень Ферми. При контакте за счет сварки электроны с уровня Ферми Fe–C–Si сплава перетекают на поверхность пластины из Fe–C сплава, которая заряжается отрицательно. Ионы углерода C^{+4}, как наиболее диффузионно подвижные из сплава Fe–C–Si диффундируют в сплав Fe–C. Хром и марганец понижают уровень Ферми легированного железоуглеродистого сплава, поэтому диффузия углерода в паре пластинок происходит в обратную сторону. Следует заметить по поводу эксперимента, при выдержке сваренных пластинок (t = 1050 °C) в течение года и более концентрация углерода, кремния, хрома и марганца стала бы постоянной по объему обеих пластин за счет энтропийного члена в функции свободной энергии для всей системы в целом при условии, если в пластине с Cr и Mn не образовались термодинамически устойчивые карбиды при температурах эксперимента. Физико-химическая трактовка данного явления следующая. Химический потенциал (μ_c) углерода, а следовательно, активность (a_c) в Fe–C–Si сплавах выше, чем в чистых Fe–C сплавах. Наоборот, Cr и Mn, растворяясь в Fe–C сплаве, понижают μ_c и a_c углерода.

Привлечение основ теории физики металлов к обсуждаемой проблеме вскрывает физическую сущность параметров физико-химического содержания.

Для подтверждения излагаемой концепции на природу модифицирования металлических расплавов ниже приведена в таблице.

Металлурги и литейщики широко используют сплавы на основе алюминия (с работой выхода электрона W = 4,25 эв), железа (W = 4,31 эв) и титана (W = 3,95 эв). Приведенные в таблице 1 элементы и вещества на их основе являются хорошими модификаторами этих сплавов. Модифицирующая лигатура на основе приведенных элементов должна содержать компоненты (Ca, Si, Al, Ti, Mn) которые связывают кислород и серу, растворенные в металлических расплавах, в тугоплавкие нерастворимые соединения. Атомы кислорода и серы имеют большое значение электроотрицательности (сродства к электрону) поэтому они блокируют отрицательно заряженную поверхность модифицирующих включений, имеющих работу выхода меньше (уровень Ферми выше), чем контактирующий расплав, и уменьшают их зародышеобразующую способность.

Практическая металлургия давно установила, что чем глубже раскислена сталь, тем мельче зерно в конечном продукте.

Следует отметить, что вещества с малой работой выхода, перечисленные в таблице, и не известные еще исследователям, могут адсорбироваться на поверхности инертных включений и активизировать их модифицирующую способность.

Таблица – Работа выхода электрона из элементов и соединений [6]

Элемент				Ca	Sr		Ba	Ce	Sm	Eu	Yb
Работа выхода, эв				2,7	2,35		2,49	2,7	2,7	2,5	2,6
Оксиды	CaO	TiO	SrO	Y_2O_3	BaO	Nd_2O_3	Cg_2O_3	Du_2O_3	Ho_2O_3	Lu_2O_3	ThO_2
Работа выхода, эв	1,32	2,90	1,27	2,0	1,0	2,3	2,1	2,1	2,4	2,3	1,66
Вещество	(Ca,Sr)O	(Ba,Sr)O	(Ca,Sr,Ca)O	$3BaO \cdot Al_2O_3$	$3BaO \cdot 1,5Cuo \cdot Al_2O_3$	$3BaO \cdot Se_2O_3$	$3BaO \cdot Te_2O_3$	$3BaO \cdot W_2O_3$	$(Ba, Sr) \cdot CO_2$	ScB_6	YB_6
Работа выхода, эв	1,60	1,2	1,1	1,7	1,3	2,05	1,15	1,02	1,25	2,29	1,87

Вещество	LaB_6	CbB_4	TiC	ZrC	ClC_2	HfC
Работа выхода, эв	2,56	1,46	2,35	2,1	2,49	2,04

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селянин И.Ф. Электростатическая природа образования зародыша критических размеров из расплава / И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко и др. // Сборник трудов всероссийской научно-практической конференции «Теория и практика литейных процессов». – Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2012. – С. 57 – 60.

2. Селянин И.Ф. Основы концепции проблемы модифицирования металлических расплавов / И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко и др. // Сборник трудов всероссийской научно-практической конференции «Теория и практика литейных процессов». – Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2012. – С. 3–10.

3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука. 1978. – 791 с.

4. Ершов Г.С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г.С. Ершов, В.А. Черняков. – М.: Металлургия. 1978. – 248 с.

5. Darken L.S. // Trans. AIME.: 1949. – V 180. – P. 430–433.

6. Фоменко В.С. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов / В.С. Фоменко, И.А. Подчерняева // Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Атомиздат. 1975. – 320 с.

ЭКОНОМИКА, УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОЛОГИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ

УДК 330.131

С.Г. Галевский

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

ИНВЕСТИЦИОННО-ОРИЕНТИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТИ

Представлена инвестиционно-ориентированная модель оценки несостоятельности фирмы, учитывающая интересы кредиторов и собственников.

Represented an investment-based model of evaluation of insolvency firm, taking into account the interests of creditors and owners.

Предложенные в [1] критерии позволяют оценить целесообразность введения процедуры финансового оздоровления как с точки зрения собственников, так и с точки зрения кредиторов. Иными словами, эти критерии позволяют оценить экономическую несостоятельность фирмы с точки зрения ее инвесторов. Представляется, что использование данных критериев в судебной и хозяйственной практике будет способствовать максимальному удовлетворению их интересов. В силу этого представляется необходимым предложить модель, основанную на данных критериях и позволяющую реализовать инвестиционно-ориентированный подход к оценке несостоятельности фирмы.

Поскольку целесообразность процедуры финансового оздоровления оценивается с точки зрения как кредиторов, так и собственников, то необходимо использовать два критерия:

- ФОС-критерий, оценивающий целесообразность введения финансового оздоровления с точки зрения собственников;
- ФОК-критерий, оценивающий целесообразность введения финансового оздоровления с точки зрения кредиторов.

Для каждого из этих критериев существует два граничных значения – ноль и единица. При значении больше единицы интересы какой-либо из групп инвесторов удовлетворяются полностью, от нуля до единицы - частично, менее нуля – не удовлетворяются вовсе. Частные случаи целесообразности или нецелесообразности введения процедуры финансового оздоровления в зависимости от значений критериев представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Частные случаи целесообразности введения процедуры финансового оздоровления

ФОС-критерий	ФОК-критерий		
	<0	0-1	>1
<0	1	2	3
0-1	4	5	6
>1	7	8	9

Как видно из таблицы 1, всего возможно девять частных случаев. Их характеристика представлена в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, девять частных случаев можно сгруппировать в шесть ситуаций, в зависимости от степени удовлетворения различных групп инвесторов:

- Интересы обеих групп инвесторов не удовлетворены (случай 1);
- Интересы одной из групп инвесторов не удовлетворены, второй – удовлетворены частично (случаи 2 и 4);
- Интересы одной из групп инвесторов не удовлетворены, второй – удовлетворены полностью (случаи 3 и 7);
- Интересы обеих групп инвесторов удовлетворены частично (случай 5);
- Интересы одной из групп инвесторов удовлетворены частичны, второй – удовлетворены полностью (случаи 6 и 8);
- Интересы обеих групп инвесторов удовлетворены полностью (случай 9).

Таблица 2 – Характеристика частных случаев целесообразности введения процедуры финансового оздоровления

Частный случай	В ходе процедуры финансового оздоровления интересы	
	собственников	кредиторов
1	Не удовлетворены	Не удовлетворены
2	Не удовлетворены	Удовлетворены частично
3	Не удовлетворены	Удовлетворены полностью
4	Удовлетворены частично	Не удовлетворены
5	Удовлетворены частично	Удовлетворены частично
6	Удовлетворены частично	Удовлетворены полностью
7	Удовлетворены полностью	Не удовлетворены
8	Удовлетворены полностью	Удовлетворены частично
9	Удовлетворены полностью	Удовлетворены полностью

Однако представляется, что для целей оценки состоятельности фирмы и целесообразности введения в отношении нее процедуры финансового оздоровления, то есть для целей использования предложенного подхода в судебной и хозяйственной практике, нет необходимости рассматривать все возможные случаи и ситуации по отдельности. Очевидно, что если интересы хотя бы одной из групп инвесторов не могут быть удовлетворены по результатам финансового оздоровления фирмы, то данная процедура вряд ли может быть признана нецелесообразной, и фирмы несостоятельна. Подобное имеет место, если ФОС-критерий или ФОК-критерий (или оба эти критерия) меньше нуля, то есть в случаях 1, 2, 3, 4 и 7 (первые три ситуации). Если же интересы всех групп инвесторов удовлетворены полностью, то введение процедуры финансового оздоровления целесообразно, и фирма состоятельна. Это возможно в случае, если и ФОС-критерий, и ФОК-критерий больше единицы, то есть в частном случае 9 (последняя ситуация).

Особый интерес вызывают случаи 5, 6 и 8 (четвертая и пятая ситуации). На первый взгляд, процедура финансового оздоровления в этих случаях не-

целесообразна, поскольку интересы, по крайней мере, одной из сторон не удовлетворены полностью. Однако интересы каждой из групп инвесторов удовлетворяются в этих случаях как минимум частично, и возможна ситуация, при которой подобное частичное удовлетворение требований является максимально возможным. В таком случае, сторонам целесообразно поступиться частью требований и согласиться с необходимостью финансового оздоровления для максимального удовлетворения своих интересов. Подобная ситуация возможна для собственников, когда они, например, желают сохранить свой бизнес не только из экономических соображений, или когда предприятие интегрировано в структуру принадлежащего им холдинга и ценно не только само по себе, но и как часть производственной цепочки. Для кредиторов же это возможно в случае, когда не только финансовое оздоровление, но и конкурсное производство не в состоянии полностью удовлетворить их требования, и именно финансовое оздоровление дает возможность удовлетворить их требования в большей степени, чем конкурсное производство. Соответственно, при соблюдении ряда условий в случаях 5, 6 и 8 собственникам и (или) кредиторам предпочтительнее поступиться своими интересами и согласиться с необходимостью введения процедуры финансового оздоровления. Следовательно, в этих случаях процедуру финансового оздоровления можно назвать условно-целесообразной, а фирму – условно-состоятельной.

Таким образом, для использования в судебной и хозяйственной практике можно выделить три степени состоятельности фирмы:

- состоятельна (и ФОС-критерий, и ФОК-критерий больше единицы) – процедура финансового оздоровления целесообразна, в конкурсном производстве нет необходимости;
- условно-состоятельна (и ФОС-критерий, и ФОК-критерий больше нуля, но хотя бы один из них меньше единицы) – процедура финансового оздоровления целесообразна при соблюдении ряда условий и достижении соглашения между собственниками и кредиторами, в противном случае необходимо конкурсное производство;
- несостоятельная (хотя бы один из критериев меньше нуля) - процедура финансового оздоровления нецелесообразна, необходимо введение процедуры конкурсного производства.

Следует отметить, что ФОС-методика может быть использована собственниками не только юридически несостоятельного, но и нормально функционирующего предприятия для прогнозирования экономической несостоятельности в будущем. В этом случае ожидания собственников будут равны капитализации компании на момент начала прогнозирования, данные по которой можно получить, исходя из биржевых котировок ее акций. Если же компания закрытая, или ее акции не обращаются на фондовых рынках, то ее стоимость можно определить через стоимость приобретения доли в бизнесе. Однако в данном случае следует учесть ряд немаловажных факторов, оказывающих влияние на стоимость приобретаемой доли – например, наличие или

отсутствие премии за контроль – и отразить это при помощи корректировок. Остальные параметры модели рассчитываются аналогично.

Значения целевого показателя, свидетельствующие об угрозе несостоятельности и, следовательно, при которых необходима разработка и реализация антикризисных мер, могут быть индивидуальны для каждого предприятия, основаны на специфике деятельности и профессиональном суждении его менеджмента. В таком случае их следует определять финансовой службе данного предприятия. К сожалению, отсутствие накопленной статистической базы не позволяет определить эмпирически обоснованные значения по отдельным группам предприятий (например, отраслям) или для экономики в целом. Поэтому в общем случае предлагается исходить из следующих рекомендаций.

Во-первых, при мере несостоятельности большей или равной единице, или если такое значение прогнозируется в будущем, предприятие не в состоянии в какой-либо мере оправдать ожидания собственников и, таким образом, уже является или станет экономически несостоятельным. В этом случае необходима скорейшая диагностика причин такого состояния и принятие антикризисных мер.

$$p \geq 1, \qquad (1)$$

Во-вторых, важно не только значение меры несостоятельности в конкретном периоде, но и его динамика. Устойчивый рост значений данного показателя (на сегодняшний момент или в будущем) указывает на наличие неблагоприятной тенденции и необходимость диагностики состояния предприятия. При этом, однако, необходимо обратить внимание и на абсолютное значение показателя – при низких его значениях рост в течение двух-трех периодов подряд еще не означает угрозу несостоятельности. Поэтому антикризисные меры рекомендуется принимать при соблюдении следующего неравенства:

$$p \geq 1 - 0{,}2 * (n_p - 1), \qquad (2)$$

где n_p – количество периодов, в течение которых мера несостоятельности непрерывно увеличивается.

В-третьих, особое внимание следует обратить не только на динамику меры несостоятельности, но также и на динамику накопленной прибыли. В отличие от меры несостоятельности, в значительной степени подверженной влиянию внешних факторов, накопленная прибыль в большей степени зависит от управленческих решений менеджмента предприятия, и ее устойчивое снижение свидетельствует о необходимости антикризисных мер в еще большей степени, чем устойчивое снижение меры несостоятельности. Поэтому третье условие может быть описано следующей формулой:

$$p \geq 1 - 0{,}3 * (n_g - 1), \qquad (3)$$

где n_g – количество периодов, в течение которых накопленная прибыль непрерывно снижается.

Таким образом, формулы (1), (2) и (3) представляют собой совокупность условий, при выполнении хотя бы одного из которых рекомендуется скорейшая разработка и реализация антикризисных мер во избежание наступления несостоятельности. Следует отметить, что данная методика может быть использована собственниками не только для принятия управленческих решений непосредственно в сфере финансов, но и для принятия решения о смене менеджмента предприятия или продаже бизнеса.

Аналогично, ФОК-методика может быть использована кредиторами для принятия решения о выдаче (или не выдаче) кредита нормально функционирующему предприятию. Значения ФОК-критерия кредиторы могут использоваться для оценки возможности возврата их средств в случае возможной неплатежеспособности должника. При низких значениях ФОК-критерия возможно повышение процентной ставки (то есть платы за риск) или даже отказ в выдаче кредита.

Помимо этого, как предложенные методики по отдельности, так и инвестиционно-ориентированный подход в целом может быть использован государственными органами для выработки соответствующих рекомендаций для арбитражных судов, призванных четко обозначить условия введения процедуры финансового оздоровления для несостоятельных должников. Представляется, что это несомненно позволило бы существенно повысить эффективность данной процедуры и избежать использования института банкротства в качестве инструмента враждебного поглощения.

Таким образом, ФОС-методика и ФОК-методики являются универсальными инструментами и могут быть использованы собственниками и кредиторами предприятия как после признания предприятия банкротом для оценки несостоятельности, так и задолго этого момента, для принятия управленческих решений в области финансов. Соответственно, инвестиционно-ориентированный подход к оценке несостоятельности востребован как в судебной, так и в хозяйственной практике собственниками и кредиторами предприятия, а также может быть использован государственными органами для разработки методических рекомендаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галевский С.Г. Инвестиционно-ориентированный подход к оценке несостоятельности фирмы: монография / С.Г. Галевский. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2010. – 135 с.

УДК 330.131

С.Г. Галевский

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

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ВВЕДЕНИЯ ПРОЦЕДУРЫ ФИНАНСОВОГО ОЗДОРОВЛЕНИЯ

Рассмотрены вопросы целесообразности введения процедуры финансового оздоровления с позиций кредиторов и собственников несостоятельного должника. Разработаны критерии для оценки необходимости финансового оздоровления, удовлетворяющие все заинтересованные стороны.

The questions of whether the introduction of the procedure of financial recovery from the position of creditors and owners of the insolvent debtor are considered. Criteria for assessing the need for financial recovery, acceptable to all parties concerned, are developed.

Несостоятельность (банкротство) является важнейшим институтом рыночной экономики, позволяя ей избавляться от убыточных предприятий, управляемых неэффективными собственниками. Таким образом, институт несостоятельности позволяет в полной мере реализовать в экономике принцип конкуренции естественного отбора, который в той или иной степени присущ всем сферам деятельности человека. Однако, представляется, что в данный момент процедуры банкротства далеки от совершенства именно в плане реализации принципа конкуренции. Дело в том, что из двух сторон любого дела о банкротстве – собственников предприятия-должника и его кредиторов – преимущество практически всегда на стороне кредиторов. И, хотя действующий закон о несостоятельности предусматривает нормы, защищающие права собственников предприятия-банкрота и дает им шанс сохранить свой бизнес, на практике эти нормы фактически не работают, что подтверждает крайне низкая эффективность процедуры финансового оздоровления. Поэтому представляется целесообразным разработать инвестиционно-ориентированную методику оценки несостоятельности, т.е. такую методику, которая учитывала бы интересы всех инвесторов (в широком смысле) – собственников и кредиторов.

В соответствии с действующим законодательством, собственники предприятия, признанного арбитражным судом несостоятельным, имеют шанс сохранить право собственности на него в случае успешного проведения процедуры финансового оздоровления. Однако прежде чем приступать к обоснованию целесообразности введения данной процедуры перед кредито-

рами и арбитражным судом, самим собственникам следует решить, выгодна ли данная процедура им.

На первый взгляд, собственники предприятия априори заинтересованы в процедуре финансового оздоровления, поскольку она представляет собой их единственный шанс сохранить предприятие. Однако данная процедура означает для собственников определенные затраты сил, времени и финансовых ресурсов, необходимых для подготовки плана финансового оздоровления, обоснования его перед кредиторами и реализации на практике. С другой стороны, отказавшись от прав собственности на предприятие и согласившись на незамедлительный переход к конкурсному производству, собственники получают возможность максимально быстро освободиться от бремени долгов и вновь попробовать себя в предпринимательской деятельности. В силу этого представляется необходимым разработать методику, которая позволяла бы оценить целесообразность процедуры финансового оздоровления с точки зрения собственников (ФОС-методику).

Как показал коэффициентный анализ отечественного опыта оценки несостоятельности, существующие методики ориентированы, в первую очередь, на интересы кредиторов, и уже поэтому не могут быть использованы в качестве ФОС-методики. Результирующий показатель, рассчитываемый при экспресс-анализе состояния предприятия, должен отражать способность (неспособность) предприятия обеспечить интересы собственников. Назовем данный показатель «мера несостоятельности».

Предположим, ожидания собственников в момент времени t_0, то есть на момент признания должника несостоятельным, составляют V_0, а требуемая доходность, соответствующая риску ее деятельности, оценена инвестором на уровне r. В будущем собственники (при восстановлении прибыльности и платежеспособности предприятия) могут рассчитывать на выплату дивидендов, и тогда минимальный доход инвестора равен накопленным дивидендам. Соответственно, ожидания инвестора можно разделить на подтвержденные, которые равны сумме выплаченных дивидендов, и неподтвержденные, представляющие собой разницу между суммарными ожиданиями и выплачиваемыми в каждом периоде дивидендами. С учетом выплаты дивидендов за год (период) в размере D_0, в следующем периоде инвестор рассчитывает получить доход V_1, определяемый по формуле:

$$V_1 = (V_0 - D_0) * (1 + r), \quad (1)$$

Таким образом, посредствам ряда итераций, можно рассчитать неподтвержденные ожидания инвесторов через t лет (периодов):

$$V_t = (V_{t-1} - D_{t-1}) * (1 + r), \quad (2)$$

Обеспечением интересов собственников выступают чистые активы компании, поскольку именно они отражают уровень обеспеченности вложенных собственниками средств активами организации. Их можно представить как сумму чистых активов на момент времени t_0 и накопленной к периоду t чистой прибыли. Следовательно, ожидания инвестора можно также разделить на покрытые, рав-

ные предоставляемому предприятием обеспечению, и непокрытые, представляющие собой разницу между суммарными ожиданиями и обеспечением.

Способность всякого состоятельного предприятия генерировать доход, достаточный для удовлетворения всех заинтересованных сторон означает, что предоставляемое обеспечение равно некоторой части ожиданий. При этом, инвесторам в любом случае уже будут обеспечены (и более того – выплачены) подтвержденные ожидания в полном объеме, в то время как то, в какой степени обеспечены неподтвержденные, зависит от финансового состояния предприятия и может быть выражено через показатель «мера несостоятельности». Чем меньше данный показатель, тем в большей степени предприятие способно обеспечить ожидания собственников. При нулевом значении меры несостоятельности предприятие способно полностью обеспечить не только подтвержденные, но и неподтвержденные ожидания собственников (покрытые ожидания равны суммарным ожиданиям), в то время как при мере несостоятельности, равной единице, предприятие не в состоянии обеспечить неподтвержденные обязательства. Исходя из вышесказанного, можно сформулировать следующее равенство:

$$Div_{t-1} + V_t * (1 - p_t) = S_0 + G_{t-1}, \quad (3)$$

где p_t – мера несостоятельности на период t; V_t – неподтвержденные ожидания собственников к моменту t; Div_{t-1} – накопленные к началу периода t дивиденды; S_0 – чистые активы предприятия на момент времени t_0; G_{t-1} – накопленная к началу периода t чистая прибыль.

Таким образом, левая часть тождества представляет собой взвешенные с учетом меры несостоятельности ожидания собственников на период t, а правая показывает ту величину ожиданий, которую фирма сможет к этому моменту времени обеспечить.

Тогда мера несостоятельности p может быть определена по формуле:

$$p_t = \frac{V_t + Div_{t-1} - S_0 - G_{t-1}}{V_t} = \frac{V_t - S_0 - R_{t-1}}{V_t} = 1 - \frac{S_0 + R_{t-1}}{V_t}, \quad (4)$$

где R_{t-1} – реинвестированная к началу периода t прибыль;

Числитель представляет собой ожидания собственников за вычетом обеспечения компании, то есть те ожидания собственников, которые фирма не может обеспечить, или непокрытые ожидания. Знаменатель – неподтвержденные ожидания собственников. Таким образом, мера несостоятельности показывает, какую долю неподтвержденных ожиданий составляют ожидания непокрытые, или какую часть неподтвержденных ожиданий компания к моменту времени t не может обеспечить.

Важными пороговыми значениями для меры несостоятельности являются ноль и единица. В случае, если мера несостоятельности меньше нуля – компания полностью обеспечивает ожидания собственников, и, соответственно, является полностью (абсолютно) состоятельной. Если от нуля до единицы – обеспечивает частично, и такая компания является частично состоятельной. Если же мера несостоятельности больше единицы – компания не

обеспечивает ожидания вовсе и, соответственно, такая компания является несостоятельной.

Если $V_t > S_0 + R_{t-1} > 0$, соответственно, $0 < p_t < 1$, то есть такая компания является частично состоятельной. Возможен вариант $S_0 + R_{t-1} > V_t > 0$, то есть абсолютная состоятельность компании ($p_t < 0$). Несостоятельной ($p_t > 1$) компания будет в случае, если $V_t > 0 > S_0 + R_{t-1}$. Следует отметить, что, в случае построения финансовой пирамиды, выплаты собственникам могут превышать их ожидания ($Div_{t-1} > V_{t-1}$), и тогда $V_t < 0$. Тогда $S_0 + R_{t-1} > 0$ (поскольку $S_0 > 0$, а реинвестируемая прибыль не может быть отрицательной в случае выплаты дивидендов), и $p_t > 1$, то есть компания абсолютно несостоятельна.

Рост меры несостоятельности указывает на ухудшение ситуации. Для оценки целесообразности введения процедуры финансового оздоровления удобнее рассчитывать меру состоятельности, или ФОС-критерий:

$$ФОС_t = 1 - p_t = \frac{S_0 + R_{t-1}}{V_t}, \quad (5)$$

Мера несостоятельности представляет собой отношение неисполненного обеспечения и неподтвержденных ожиданий, и показывает, какую долю неподтвержденных ожиданий компания может обеспечить к моменту времени t. Также как и для меры несостоятельности, для данного показателя пороговыми значениями являются ноль и единица. Однако в данном случае значения меньше нуля указывают на несостоятельность компании, от нуля до единицы – на частичную состоятельность, а больше единицы – на полную, или абсолютную, состоятельность.

Таким образом, если в соответствии с разработанным собственниками планом финансового оздоровления предприятие восстановит платежеспособность и его ФОС-критерий превысит единицу, то процедура финансового оздоровления целесообразна с точки зрения собственников. Если мера состоятельности больше нуля, но меньше единицы, то предприятие способно будет оправдать ожидания собственников лишь частично, и в этом случае целесообразность процедуры финансового оздоровления под вопросом. Если же ФОС-критерий по результатам составленного собственниками прогноза меньше нуля, то процедура финансового оздоровления нецелесообразна.

Следует отметить, что для расчета целевого показателя ФОС-методики предприятия необходимо оценить значения некоторого числа показателей. Поэтому представляется целесообразным изучить возможные пути проведения подобной оценки и дать рекомендации пользователям предлагаемого подхода, которые позволят им оценить исходные параметры модели с максимальной точностью и, как следствие, максимально точно рассчитать целевой показатель.

Как видно из вышеприведенных формул, для расчета меры несостоятельности (равно как и меры состоятельности) необходимо знать пять следующих параметров:

- ожидания собственников на момент начала прогнозирования, V_0;
- чистые активы компании на момент начала прогнозирования, S_0;
- накопленная чистая прибыль по периодам, вплоть до начала последнего периода прогнозирования, G_{t-1};
- накопленные дивиденды по периодам, вплоть до начала последнего периода прогнозирования, Div_{t-1};
- требуемую (ожидаемую) доходность, r.

Зная эти параметры на t периодов вперед, можно осуществить прогнозирование несостоятельности предприятия на t+1 периодов. Например, имея данные по будущим прибыли и дивидендам компании на четыре периода вперед, зная требуемую доходность инвесторов, а также их ожидания и величину чистых активов компании на момент прогнозирования, можно оценить состояние компании на пять будущих периодов.

Представляется, что оценка ожиданий собственников должна производиться самими собственниками. Во-первых, именно им по результатам этой оценке принимать решение о целесообразности или нецелесообразности (с их точки зрения) введения процедуры финансового оздоровления. Во-вторых, ожидания должны отражать их вложения в предприятие, которые им предстоит сделать, то есть затраты собственного времени на обоснование и реализацию процедуры финансового оздоровления, которые вряд ли кто-либо сможет оценить лучше собственников.

Что касается целесообразности процедуры финансового оздоровления с точки зрения кредиторов фирмы, то ключевым условием введения процедуры финансового оздоровления является возможность предприятия по результатам этой процедуры восстановить свою платежеспособность и исполнить обязательства перед кредиторами. В противном случае введение финансового оздоровления ущемляет их интересы. Не стоит забывать, однако, что излишняя осторожность при принятии решения о целесообразности (или нецелесообразности) введения данной процедуры ущемляет интересы собственников и может привести к ликвидации бизнеса, способного восстановить свою платежеспособность. В силу этого представляется необходимой разработка критерия, позволяющего реально оценить целесообразность введения процедуры финансового оздоровления с точки зрения кредиторов.

Как наглядно показал анализ нормативной базы отечественных методик оценки несостоятельности, они не могут служить разумным, обоснованным критерием при принятии решения такого рода ввиду завышенных значений нормативов по большинству показателей и несоответствия их реальной экономической ситуации в нашей стране. Соответственно, необходимо разработать новую методику, которая позволяла бы оценить целесообразность процедуры финансового оздоровления с точки зрения кредиторов (ФОК-методику).

В соответствии с действующим законодательством о банкротстве, собственники предприятия должны разработать и представить план финансового оздоровления и график погашения задолженности. Представляется, что на момент признания должника несостоятельным для исполнения обязательств к

уплате (ОУ) должник располагает лишь имеющимися на его счете денежными средствами (ДС) и может практически моментально обратить в денежные средства свои краткосрочные финансовые вложения (КФВ). Поскольку должник признан несостоятельным, то очевидно, что денежных средств и краткосрочных вложений не хватает для покрытия обязательств к уплате:

$$\frac{ДС+КФВ}{ОУ} < 1 \qquad (6)$$

Таким образом, должнику в ходе финансового оздоровления необходимо изыскать дополнительные средства, которые позволили бы исполнить обязательства, или добиться снижения обязательств (например, благодаря исполнению их части третьими лицами).

Естественным источником средств, который позволил бы предприятию восстановить платежеспособность, является чистая прибыль от обычной деятельности (а не от, например, вынужденной продажи имущества). В случае, если в ходе финансового оздоровления предприятие станет рентабельным (или если объявленный несостоятельным должник был рентабельным и до признания его банкротом, что возможно, например, в случае попытки использования банкротства в качестве инструмента враждебного поглощения), полученная им прибыль позволит покрыть (полностью или частично) требующие исполнения обязательства. Впрочем, следует отметить, что предприятие-должник может быть убыточным на протяжении всей процедуры финансового оздоровления, и покрывать обязательства к уплате за счет других источников.

В соответствии с Федеральным законом «О несостоятельности (банкротстве)», статья 109, основными мерами по восстановлению платежеспособности должника являются:

- перепрофилирование производства;
- закрытие нерентабельных производств;
- взыскание дебиторской задолженности;
- продажа части имущества должника;
- уступка прав требования должника;
- исполнение обязательств должника собственником имущества должника – унитарного предприятия, учредителями (участниками) должника либо третьим лицом или третьими лицами;
- увеличение уставного капитала должника за счет взносов участников и третьих лиц;
- размещение дополнительных обыкновенных акций должника;
- продажа предприятия должника;
- замещение активов должника;
- иные меры по восстановлению платежеспособности должника.

Представляется, что перепрофилирование производства и закрытие нерентабельных производств отразятся, в первую очередь, на прибыльности предприятия и приведут к увеличению прибыли от обычной его деятельности (или снижению убытков). Также при использовании данных мер по восстановлению платежеспособности предприятие-должник может получить дополнительные

средства за счет продажи имущества, оказавшегося ненужным в результате перепрофилирования или закрытия ряда производств. еще одним возможным источников средств для предприятия-должника является реализация дебиторской задолженности, в виде взыскания задолженности самим банкротом, или в виде уступки прав требований должника. Также возможно восстановление платежеспособности за счет привлечения дополнительных средств в уставный капитал предприятия-должника, в виде увеличение уставного капитала должника за счет взносов участников и третьих лиц или в виде размещения дополнительных обыкновенных акций должника. Помимо этого, для восстановления платежеспособности может быть использовано исполнение обязательств должника собственником имущества должника – унитарного предприятия, учредителями (участниками) должника либо третьим лицом или третьими лицами.

Следует отметить, что такие меры как продажа предприятия должника или замещение его активов (представляющее собой создание на базе имущества должника одного открытого акционерного общества или нескольких открытых акционерных обществ с последующей продажей их акций с целью накопления средств для исполнения обязательств перед должниками) могут быть использованы на стадии внешнего управления, а не финансового оздоровления, и ведут к смене собственника. Поэтому при разработке плана финансового оздоровления данные меры по восстановлению платежеспособности вряд ли могут приняты к рассмотрению.

Таким образом, основными источниками средств для восстановления платежеспособности и исполнения обязательств перед кредиторами на стадии финансового оздоровления являются:

- прибыль предприятия-должника от обычной деятельности;
- продажа части имущества предприятия-должника при перепрофилировании производства, закрытии ряда нерентабельных производств или как вынужденная мера;
- реализация дебиторской задолженности предприятия-должника, в виде взыскания задолженности самим банкротом и (или) уступки прав требований;
- увеличение уставного капитала предприятия-должника в виде увеличение уставного капитала должника за счет взносов участников и третьих лиц или в виде размещения дополнительных обыкновенных акций должника;
- исполнение обязательств должника собственником имущества должника – унитарного предприятия, учредителями (участниками) должника либо третьим лицом или третьими лицами.

Таким образом, чтобы с учетом всех источников средств предприятия-должника требования кредиторов были исполнены, должно соблюдаться следующее условие:

$$ФОК = \frac{П(У)+ПИ+РДЗ+УУК+Пр}{ОУ-ИО-(ДС+КФВ)} \geq 1, \quad (7)$$

где $ФОК$ – ФОК-критерий; $П(У)$ – прибыль (убыток) предприятия должника от обычной деятельности; $ПИ$ – доход от продажи части имущества предпри-

ятия-должника; РДЗ – доход от реализации дебиторской задолженности предприятия-должника; УУК – доход от увеличения уставного капитала предприятия-должника; Пр – прочие источники средств предприятия-должника; ОУ – обязательства к уплате; ИО – исполнения обязательств предприятия-должника; ДС – денежные средства предприятия-должника на момент признания его несостоятельным; КФВ – краткосрочные финансовые вложения предприятия-должника на момент признания его несостоятельным.

Источники средств предприятия-должника, изысканных им в ходе процедуры финансового оздоровления, должны быть больше обязательств к уплате за вычетом исполненных в ходе финансового оздоровления обязательств и денежных средств (в форме непосредственно денежных средств и вложений в высоколиквидные активы), имевшихся у должника на момент признания его несостоятельным. В таком случае предприятие будет способно исполнить свои обязательства перед кредиторами и с их точки зрения процедура финансового оздоровления будет целесообразна. В случае, если ФОК-критерий меньше единицы, но больше нуля, то должник по результатам процедуры финансового оздоровления способен будет исполнить свои обязательства перед кредиторами лишь частично. В случае же, если данное соотношение меньше нуля, что возможно при получении должником в ходе процедуры финансового оздоровления значительных убытков, превышающих доход от всех прочих источников средств, то должник не в состоянии будет исполнить свои обязательства перед кредиторами, и необходимость конкурсного производства очевидна.

Таким образом, предложенный критерий (ФОК-критерий) позволяет оценить целесообразность введения процедуры финансового оздоровления с точки зрения кредиторов. Поэтому представляется, что собрание кредиторов и арбитражный суд должны при вынесении решения о введении процедуры финансового оздоровления оценивать разработанные собственниками план финансового оздоровления и график погашения задолженности, исходя из его значений. С одной стороны, это гарантирует удовлетворение требований кредиторов в ходе процедуры финансового оздоровления, с другой – наличие четкого критерия позволит собственникам точнее и объективнее разработать план финансового оздоровления предприятия и составить график погашения задолженности.

УДК 330.131

С.Г. Галевский

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

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ БАНКРОТСТВА ПРЕДПРИЯТИЙ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО КОМПЛЕКСА

Рассмотрена проблема прогнозирования банкротства предприятий минерально-сырьевого комплекса. Выделена специфика данных предприятий с точки зрения диагностики несостоятельности и обоснована ее необходимость. Сформулированы возможные подходы к диагностике несостоятельности предприятий минерально-сырьевого комплекса.

This article explores the problem of prediction of bankruptcy of the mineral and raw complex enterprises. Specific of diagnostics of insolvency for this enterprises are allocated and its need are proved. Possible approaches to diagnostics of insolvency of the mineral and raw complex enterprises are formulated.

В 1990-х гг. в Российской Федерации, в связи с переходом к рыночной системе хозяйствования, был возрожден института несостоятельности (банкротства). Потребность в нем обусловлена самой сутью рыночной системы хозяйствования, основанной на конкуренции как проявлении принципа естественного отбора в экономике. В связи с этим для любого предприятия особый интерес вызывают подходы и методы, позволяющие диагностировать возможное приближение несостоятельности, поскольку лишь в случае ранней диагностики возможно принятие своевременных и эффективных антикризисных мер.

Представляется, что для предприятий минерально-сырьевого комплекса (МСК) эта проблема особенно актуальна. Деятельность компаний данной сферы характеризуется неустойчивостью денежных потоков, обусловленной высокой волатильностью цен на рынках минерального сырья, а также значительной капиталоемкостью [1], что означает высокие риски ведения бизнеса, как внешние, так и внутренние. В то же время, некоторые авторы отмечают, что влияние внешних и внутренних рисков на эффективность деятельности предприятий МСК учитывается недостаточно, хотя в условиях рыночной неопределенности их влияние продолжает возрастать [2]. Все это, а также как минимум неясные перспективы развития мировой экономики, кризис которой может спровоцировать обвальное падение цен на продукцию предприятий МСК, обусловливает потребность в обоснованных и достоверных методах прогнозирования банкротства.

На наличие данной потребности указывается также и статистика деятельности отечественных предприятий МСК. На первый взгляд, данная отрасль является одной из наиболее успешных отраслей российской экономики, что подтверждается рядом показателей. Так, рентабельность продаж в ней самая высокая в Российской Федерации, а рентабельность активов – одна из самых высоких. Однако, при столь высоких среднеотраслевых показателях рентабельности, данная отрасль характеризуется значительной долей убыточных предприятий [3].

Как видно по рисунку, в последние годы доля убыточных предприятий МСК стабильно превышала долю убыточных предприятий в целом по Российской Федерации на 5-10%, причем наиболее ярко эта тенденция проявилась в годы мирового финансового кризиса. В 2009 г. доля убыточных предприятий достигала 45%, т.е. почти половина предприятий данной отрасли были убыточными. Стоит также отметить, что высокая доля убыточных предприятий характерна для всех без исключения предприятий МСК, независимо от типа добываемого сырья. В этих условиях использование достоверных методов прогнозирования банкротства представляется жизненно важным как для сохранения отдельных предприятий МСК, так и для развития отрасли в целом.

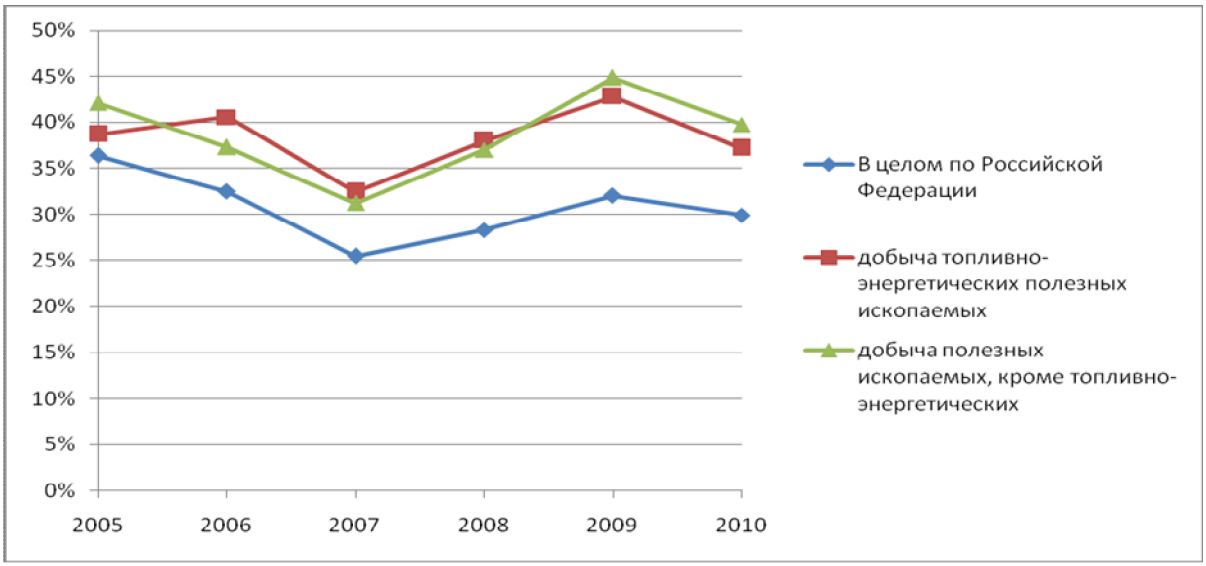


Рисунок – Доля убыточных предприятий

Одним из самых известных способов диагностики считается индекс платежеспособности Эдварда Альтмана, профессора Нью-Йоркского университета. Введенный в практику в 1968 году индекс основан на мультипликативном дискриминантном анализе отчетности 66 предприятий: с 1946 по 1965 год половина была объявлена банкротами, а половина являлась успешными. Э. Альтман изучил 22 коэффициента, выделил из них пять самых весомых и построил уравнение регрессии с выявленными эмпирическим путем, на основе статистических данных весовыми коэффициентами [4]. Данная методика была предназначена для анализа состояния крупных компаний, представлен-

ных на рынке ценных бумаг. Позднее, в 1977 году, Э. Альтман разработал подобную, но более точную семифакторную модель, а в 1983 году модифицировал свою модель для предприятий, акции которых не котируются на рынках ценных бумаг.

Однако в настоящее время большинство ученых сходится на том, что применение модели Альтмана (или других аналогичных моделях) в современных российских условиях требует значительных корректировок. Необходимость корректировок пятифакторной модели Альтмана, в первую очередь вызвана тем, что данная модель предполагает наличие биржевого, активно действующего, вторичного рынка акций, на котором определяется их цена. Четвёртый показатель Z-счёта Альтмана — отношение рыночной стоимости всех обычных и привилегированных акций акционерного общества к заёмным средствам — должен характеризовать уровень покрытия обязательств компании рыночной стоимостью её собственного капитала. Однако в настоящий момент в Российской Федерации акции лишь незначительной доли предприятий торгуются на фондовых рынках, а большая часть из торгуемых ценных бумаг характеризуется низкой ликвидностью. Таким образом, отсутствует достоверная информация о капитализации большинства предприятий. Специалисты Экспертного института Российского союза промышленников и предпринимателей предлагают руководствоваться Z-счетом без его четвертой составляющей, что, учитывая суть метода Альтмана, представляется абсурдным. Некоторые российские банковские аналитики заменяли числитель этого показателя на стоимость основных фондов и нематериальных активов. Различные способы расчета данного показателя предлагали и российские ученые. Так, М. А. Федотова рекомендует определять его как отношение общей величины активов к общей сумме заемных средств. Е.С. Стоянова считает, что отсутствие данных о курсе акций предприятия не является препятствием для применения пятифакторной модели, так как рыночную стоимость акций можно оценить как отношение суммы дивидендов к среднему уровню ссудного процента. Ю. В. Адаев предлагает при расчете по модели Альтмана заменять рыночную стоимость акций на сумму уставного и добавочного капитала, так как увеличение стоимости активов предприятия приводит либо к увеличению его уставного капитала (увеличение номинала или дополнительный выпуск акций), либо к росту добавочного капитала (повышение курсовой стоимости акций в силу роста их надежности). Однако, на наш взгляд, любой из вышеприведенных способов коррекции приводит к абсолютной искусственности и необоснованности оценок и, как следствие, искажает результаты Z-счёта.

Следует отметить, что применение прочих коэффициентов в модели Альтмана также представляет проблему для российских предприятий. К примеру, некоторые специалисты предлагают отношение нераспределенной прибыли к сумме активов принимать равным нулю, поскольку деятельность российских предприятий как акционерных только начинается.

Метод, предложенный Э. Альтманом, послужил основой для создания целого класса методик диагностики несостоятельности, таких, как методики

Р. Таффлера и Г. Тишоу, Г. Спрингейта, Дж. Фулмера, Ж. Лего и другие. Однако все вышеперечисленные модели содержат значения весовых коэффициентов и пороговых значений комплексных и частных показателей, рассчитанные на основе аналитических данных по экономике США (или других западных стран – Канады, Великобритании), преимущественно шестидесятых и семидесятых годов XX века. В связи с этим весьма спорным представляется возможность применения данных методик даже для современных экономик стран, в которых они были разработаны. Тем более они не соответствуют современной экономической ситуации и организации бизнеса в России, в том числе отличающейся системе бухгалтерского учёта, налогового законодательства и т.п. В связи с этим в 90-х гг. прошлого века были предприняты многочисленные попытки корректировки разработанных западными учеными методик с целью применения их в российских условиях хозяйствования. Но практически все предложенные отечественными авторами методики (например, Р.С. Сайфуллина и Г.Г. Кадыкова, О.П. Зайцевой и другие) базируются не на эмпирических данных, а на экспертных суждениях авторов или нормативных значениях коэффициентов, и, таким образом, не могут быть признаны в достаточной степени обоснованными, в первую очередь, из-за в свою очередь, недостаточной обоснованности весовых коэффициентов и пороговых значений итогового показателя. Кроме того, данные методики не учитывают отраслевую специфику предприятий МСК, которая, как было показано ранее, оказывает существенное влияние на риски деятельности этих компаний, и, следовательно, на риск наступления несостоятельности. Представляется, что есть несколько возможных путей решения проблемы прогнозирования банкротства предприятий МСК.

Во-первых, использование метода мультипликативного дискриминантного анализа на основе статистических данных по отечественным предприятиям МСК, что позволит в полной мере учесть как отраслевую специфику, так и специфику российских условий хозяйствования. Основное препятствие для реализации данного подхода – отсутствие обширной общедоступной информации по предприятиям-банкротам за продолжительный период времени, что затрудняет формирование качественной выборки для последующего анализа. Кроме того, значительный разрыв между успешными, высокорентабельными предприятиями и неэффективными предприятиями-банкротами, характерный для данной отрасли, также может негативно сказаться на качестве анализируемой информации, и, как следствие, на качестве полученной в результате методики.

Во-вторых, возможно построение методик, основанных на нормативах, базой для которых послужат среднеотраслевые значения по предприятиям МСК за последние годы. Однако представляется, что для крупных корпораций, отличающихся значительной диверсификацией по видам деятельности, такой подход вряд ли может быть применим. Также недостатком ориентации на среднеотраслевые значения показателей является то, что во время подъема отрасли нормативы наверняка будут завышены, во время спада – занижены.

В-третьих, с учетом недостатков количественных подходов к диагностике несостоятельности, оправданным представляется использование качественного подхода, при котором результаты диагностики зависят от мнения экспертов. Достоинством качественных методов является системный и комплексный подходы к оценке кризисных явлений, а также возможность полноценного учета специфики деятельности предприятий МСК. При этом основной недостаток заключается в том, что принятие решений в условиях многокритериальной задачи на основании качественных моделей представляет собой чрезвычайно сложный и трудоемкий процесс, эффективность результатов которого в значительной степени зависит от профессионализма проводящих диагностику экспертов. Также следует отметить субъективность и возникающую в определенных случаях проблему интерпретации полученных результатов.

Таким образом, ни один из возможных подходов к решению проблемы прогнозирования банкротства предприятий МСК не является безусловно предпочтительным, и всем свойственны определенные достоинства и недостатки. Поэтому представляются необходимыми дальнейшие исследования в данной области, причем усилия должны быть направлены не только на адаптацию западного опыта, но и на разработку принципиально новых моделей и подходов к решению этой задачи, призванных устранить трудности прогнозирования, связанные со спецификой условий хозяйствования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко Т.В. Оценка стратегической конкурентоспособности горно-химических компаний на основе ценностно-ориентированного менеджмента / Т.В. Пономаренко, Т.Р. Косовцева // Записки Горного института. – Т. 191. – С. 279–287.

2. Васильцова В.М. Управление капиталом предприятий минерально-сырьевого комплекса в условиях неопределенности / В.М. Васильцова, О.В. Слемнева // Записки Горного института. – Т. 191. – С. 236–240.

3. Российский статистический ежегодник. 2011: Стат.сб. / Росстат. – М., 2011. – 795 с.

4. Altman E.I. Financial Rations. Discriminent Analysis, and the Prediction of Corporate Bankruptcy // Journal of Finance. – September 1968. – pp. 48–55.

УДК 658:622.(075)

В.А. Быстров, Г.А. Уманец, П.К. Дьяков

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

СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ЗАТРАТАМИ НА УГОЛЬНОЙ ШАХТЕ

Предложен процесс управления затратами, основанный на анализе результатов деятельности предприятия, контроле и регулировании процесса производства и выявлении резервов по снижению затрат на добычу угля.

The managerial process by costs based on the analysis of results of activity of the enterprise, the control and adjustment of process of production and revealing of reserves on decrease in costs for coal mining is offered.

Экономическая деятельность любого предприятия, в том числе угольной шахты, связана с использованием различных ресурсов, в том числе сырья, материалов, рабочей силы, средств производства и предпринимательских способностей, что влечёт за собой возникновение различного рода затрат. Используя ресурсы, шахта добывает, а затем реализует угольную продукцию с целью получения прибыли. Степень удовлетворения интересов шахты в значительной степени зависит от результатов её хозяйственной деятельности, которые включают не просто получение доходов и прибыли от реализации продукции, но и обеспечение стабильного развития производства. Управление затратами на шахте – это сложный, многогранный процесс, который означает по своей сущности управление всей работой шахты, так как охватывает все аспекты её деятельности.

Поскольку сам процесс является всеобъемлющим и многогранным, то его необходимо рассматривать как систему, со своей структурой и особенностями взаимосвязи составляющих её элементов. Центром данной системы выступает управляющий орган, в виде группы управления затратами на угольной шахте (ГУЗ). В состав ГУЗ, целесообразно включить ведущих специалистов предприятия (например, главный экономист, главный инженер, главный механик и т. п.), поскольку они знают все особенности производственно-хозяйственной деятельности предприятия, а также факторы, которые влияют на ход производственного процесса (как внутренние, так и внешние). ГУЗ в своей деятельности основывается на принципах безопасного, но эффективного производства посредствам оптимизации уровня затрат и постоянном выявлении «узких мест». Оптимизация уровня затрат должна выражать стратегическое направление развития шахты, а устранение «узких мест» решать тактические задачи по повышению эффективности работы предприятия.

Предлагаемый процесс управления затратами на угольной шахте изображён на рисунке 1.

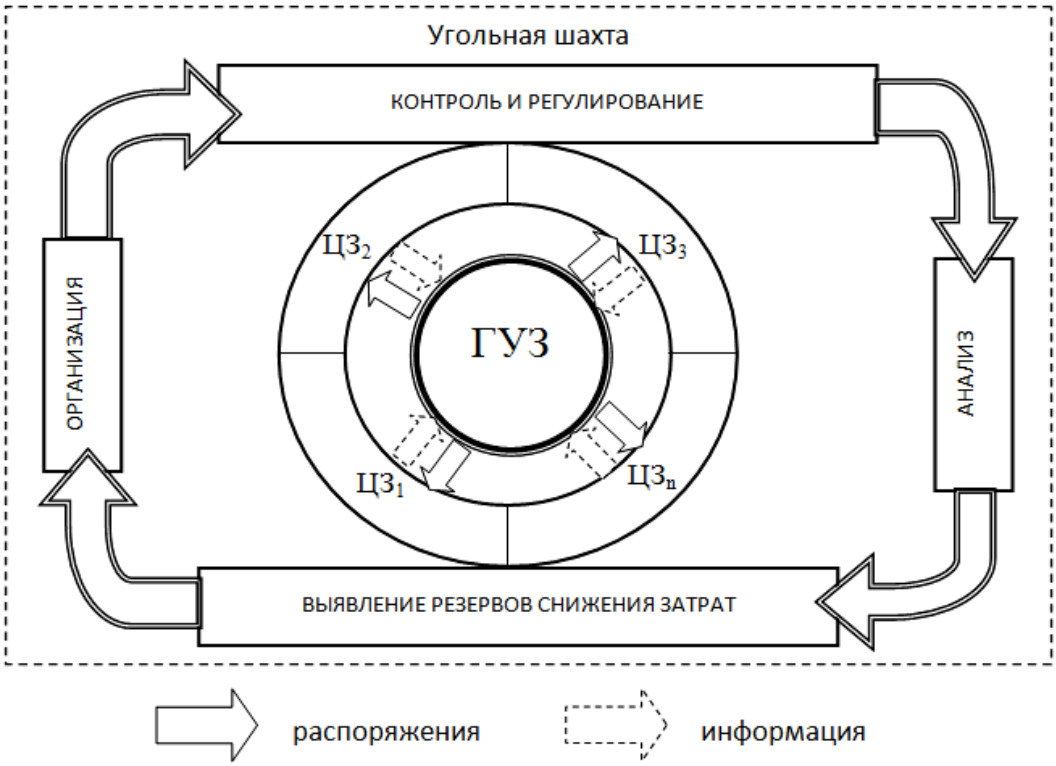


Рисунок 1 – Процесс управления затратами на угольной шахте

Сформированная на шахте группа управления затратами осуществляет свою деятельность через взаимодействие с центрами затрат (ЦЗ). Центрами затрат в разрезе угольной шахты выступают очистные и подготовительные участки, участки монтажа / демонтажа лавы и др. Сам процесс управления затратами включает в себя постоянную деятельность по организации производства, контролю и регулированию процесса производства, анализу результатов деятельности предприятия и выявлению резервов по снижению затрат на добычу и реализацию угля.

Поэтапное строение предлагаемой системы управления затратами на предприятии представляет собой алгоритм определённых действий (мероприятий) [1–3], который изображён на рисунке 2.

Первый этап по разработке и внедрению системы управления затратами на предприятии начинается с построения эффективной системы сбора, обработки и передачи данных.

Данный этап должен осуществляться финансово-экономической службой при активном сотрудничестве с производственной и кадровой службами, бухгалтерией, службой материально-технического снабжения.

Этот этап включает также разработку единой методологической базы управленческого учёта, разработку системы стимулирования сотрудников и штрафов за несоблюдение технологических и прочих требований.

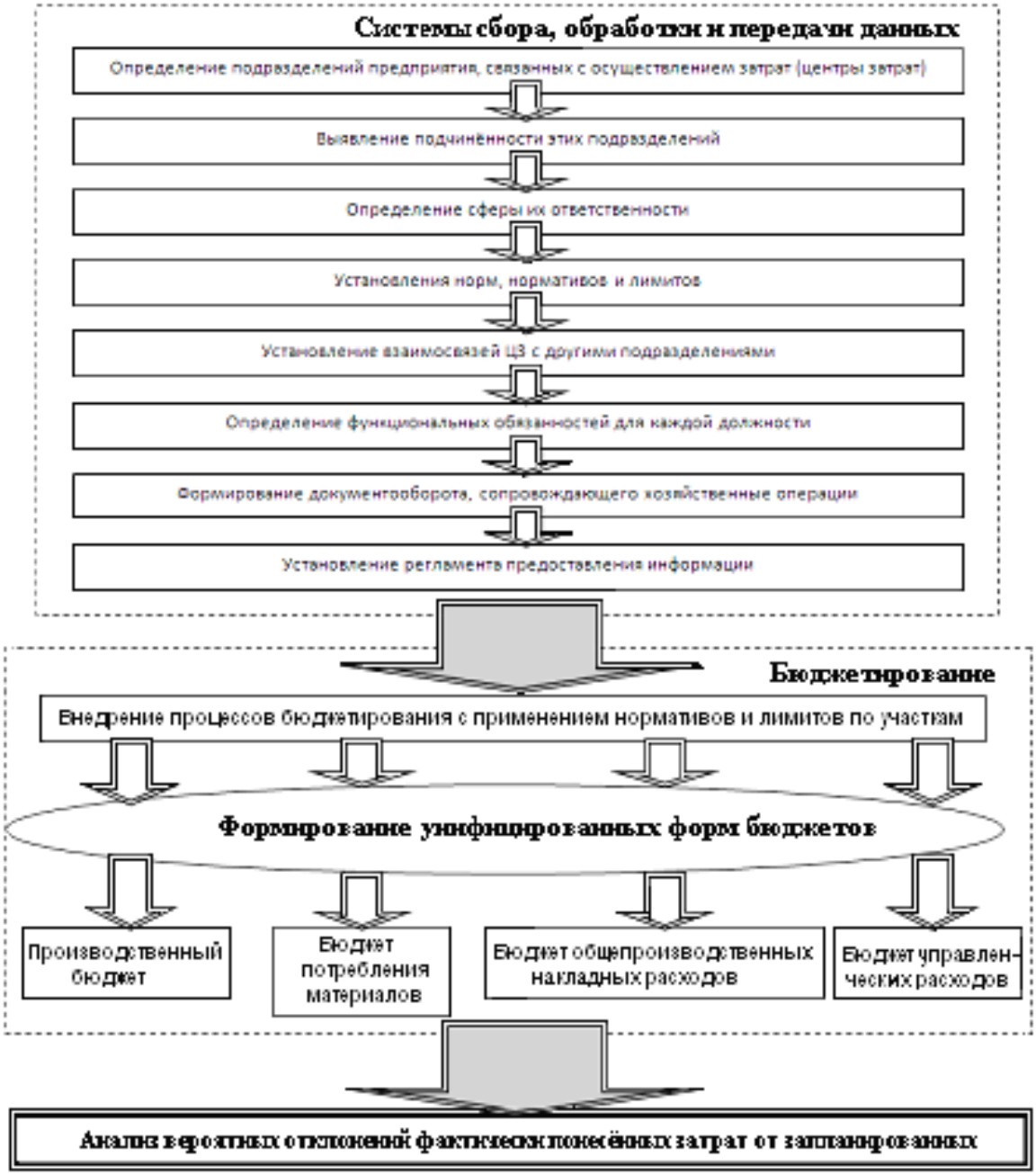


Рисунок 2 – Алгоритм формирования системы управления затратами

Второй этап – внедрение процесса бюджетирования с применением нормативов и лимитов по каждому подразделению и направлению бизнеса, с жёстким контролем исполнения бюджета на регулярной основе.

Третий этап – анализ отклонений фактически понесённых затрат от запланированных. Но прежде чем провести анализ каких-либо отклонений необходимо сначала их выявить, например, путём проведения постоянного мониторинга производимых расходов. После того, как были проанализированы отклонения с выявлением причин их возникновения, формируются выводы и разрабатываются необходимые мероприятия для оптимизации уровня затрат. Главное на этом этапе – учесть все предыдущие ошибки, просчёты, и не допустить их повторного появления. При этом важно подчеркнуть, что недоста-

точно просто составить обоснованный бюджет, который позволит оптимизировать затраты угольной шахты, необходимо создать реальные инструменты контроля его исполнения.

Задачи по управлению затратами многовариантны, они решаются на основе большого числа взаимодействующих, а подчас и противоречивых факторов, которые порождают множество различных вариантов решений и схем управления, предложенных В.Г. Лебедевым с сотрудниками в работе [2]. Применять принцип оптимума не всегда целесообразно из-за его сложности и специальных требований, поэтому при определении сферы компьютеризации необходимо задачи, относящиеся к первому классу (требующие компьютеризации), разделить на два подкласса: поддающиеся формализации и требующие оптимизации; не поддающиеся формализации и не требующие оптимизации.

Для решения оптимизационной задачи большой размерности (а задачи по управлению затратами информационноёмкие), необходимо использовать *специальные экономико-математические методы,* поэтому их наличие есть второй признак классификации. Примером задачи, требующей использование экономико-математических методов, может служить прогнозирование затрат на выпуск продукции. Методы её решения многообразны, например, имитационное моделирование экономических процессов.

В результате классификации задач управления затратами по данной методике выявлено, что большинство задач требуют компьютеризации, в меньшей мере требуют непосредственной компьютеризации задачи (функции) непосредственного принятия управляющих воздействий, так как они выполняются человеком, но на основе информации, полученной с использованием компьютеров, рассмотренных В.П. Кустарёвым в работе [4]. Предварительное определение сферы компьютеризации повысит эффективность системы за счёт более рационального использования технических средств и методов управления затратами.

Управление затратами на предприятии – часть единого процесса управления предприятием, но в частном случае её можно рассматривать как самостоятельную систему, имеющую свои специфические особенности, свой критерий управления включающий в себя экономико-правовую, организационно-техническую и информационную стороны [2].

Экономико-правовую сторону можно рассматривать как совокупность экономико-правовых методик, правил, рекомендаций, принципов организации и управления затратами, взаимоотношения управленческих и производственных служб предприятия, их права и обязанности.

Организационно-техническая сторона – это совокупность технических средств и структур (производственных и организационных).

Совокупность экономико-математических методов и средств программного обеспечения, взаимно увязанных и обеспечивающих подготовку рациональных управленческих решений, составляет *экономико-математическую сторону.*

К информационной стороне относятся связи между элементами системы: сбора, передачи, хранения, обработки и выдачи информации.

Для достижения цели функционирования управления затратами с применением компьютеров можно сформулировать следующие принципы компьютеризации при построении системы [4].

1. Системный подход к процессу управления затратами, предполагающий взаимосвязь всех расчетов по прогнозированию, планированию, учету, калькулированию и регулированию уровня затрат, связь и взаимодействие с другими подсистемами управления, и субъектами по вертикали.

2. Комплексность системы, заключающаяся в максимальном охвате компьютеризацией всех операций по формированию, сбору, передаче, накоплению, обработке, отображению и использованию информации. Все задачи (расчеты) находятся в неразрывной временной, содержательной, технической, программной и информационной связи друг с другом и представляют в своей совокупности замкнутую систему управления затратами на всех стадиях жизненного цикла, распределенную по уровням, связанную входными и выходными сетевыми информационными каналами с другими системами (подсистемами) по горизонтали и вертикали.

3. Компьютеризация должна качественно улучшить систему прогнозирования, учёта и калькулирования, изменить методологию формирования и распределения затрат на выпускаемую продукцию (в части обоснования уровня и увеличения доли затрат, прямо относимых на продукцию), обеспечивать работников управления точной и оперативной информацией о состоянии затрат и отклонениях их от плановых (нормативных), вырабатывать варианты управленческих решений с анализом результатов их реализации.

4. Методологическое, информационное, техническое и программное единство или совместимость по всем уровням управления (сетевая совместимость), с системой управления предприятием в целом, с региональными и другими системами управления.

5. Компьютеризация должна охватывать все уровни производства и управления, все места осуществления затрат с распределением управленческой информации о затратах по уровням.

6. Система управления затратами должна принимать информацию от людей, технических средств внутри системы и из других систем, передавать (вводить) их в ту или иную вычислительную систему, обрабатывать, накапливать информацию, выдавать в виде печатного документа или отображать в удобочитаемом виде.

7. Система должна функционировать оперативно, надежно, безотказно в течение заданного промежутка времени. В связи с тем, что наряду с техническими средствами, информационным обеспечением, экономико- организационными методами управления затратами в систему в качестве основного элемента включены люди – производственники и управленцы различных уровней, то погрешности в их работе также должны учитываться.

8. Управленческие функции компьютеризируются на основе наиболее рационального перераспределения функциональной нагрузки между человеком (управленцем) и техническими средствами при выполнении трудоёмких и многовариантных расчётов с выдачей рекомендаций по принятию решений, приоритет в окончательном решении остается за человеком.

Формирование и реализация экономических стратегий предприятия невозможна без согласованной с ними системы управления затратами, в которой особое значение имеет контроллинг. Динамично и непредсказуемо развивающийся рынок резко ограничивает время для принятия руководителями среднего звена и высшим менеджментом управленческих решений в области формирования себестоимости продукции, исключительно важных в данной ситуации. Растущая конкуренция требует от предприятия гибкости и оперативности отклика – контроллинга на постоянно меняющуюся экономическую ситуацию [5].

В системе управления затратами под контроллингом понимается совокупность функций, состоящая из ряда последовательных шагов, позволяющих получать, контролировать и анализировать информацию, необходимую для принятия решений по регулированию уровня издержек в целом и по отдельным направлениям их формирования. Исходя из этого, в контроллинге управления затратами ключевое значение имеет структура разделения издержек на коллекторы – информационные блоки, соответствующие определенным признакам процесса расходования ресурсов. Основой построения контроллинга затрат и инструментария их сбора и анализа должна служить иерархия этих коллекторов и их взаимная увязка. В составе указанной иерархии на первом уровне находятся затраты предприятия в целом, на втором – затраты подразделений, на третьем – затраты, распределенные по продуктам (для производственных подразделений), и, далее, затраты, распределенные в соответствии с классификацией, принятой в системе управленческого учёта и с принципами (базой) их отнесения на определенные статьи себестоимости. Контроллинг включает в себя следующие компоненты учета затрат, которые должны быть представлены на каждом уровне иерархии:

- учёт затрат по местам возникновения (МВЗ), известный в литературе как метод АВС, позволяющий эффективно контролировать косвенные затраты, а также служит промежуточным этапом для распределения затрат на продукт;
- учёт по видам затрат, определяющих издержки возникших в процессе производства и позволяет анализировать структуру этих затрат;
- учёт затрат по внутренним заказам, аналогичен учёту затрат по МВЗ с той разницей, что затраты по заказам, носят разовый характер;
- учёт результатов расходования ресурсов позволяет построить отчёт о прибылях и убытках и рассчитать рентабельность конкретного продукта;
- учёт затрат на продукт, в соответствии с выбранным методом распределения относит производственные затраты на конкретный конечный продукт.

Основой контроллинга является учёт затрат по местам возникновения, позволяющий группировать наиболее сложные с точки зрения их распределения косвенные затраты согласно различным критериям. Затраты, собранные по МВЗ, в дальнейшем распределяются на носители затрат. В целях анализа и корректности учёта МВЗ могут быть распределены по производственным функциям, по физическому нахождению, по сферам ответственности. Логика построения схем распределения затрат должна быть сформирована, исходя из экономической стратегии управления. Учёт затрат по продуктам является итогом контроллинга и служит мощным инструментом анализа, позволяющим выявить наиболее значимые виды или элементы затрат в себестоимости конечного продукта.

Выводы. Применение контроллинга в системе управления затратами позволяет объективно оценивать экономическую ситуацию и эффективно применять основные принципы, заложенные в систему управления затратами предприятия. При этом в процесс управления должны быть включены все без исключения службы, перед руководителями которых должны ставиться конкретные, понятные для них цели в области минимизации затрат, а ответственные за расходование ресурсов исполнители должны чётко и однозначно понимать свои задачи. Только в этом случае возможно принятие и реализация сбалансированных и адекватных управленческих решений по компьютеризации и стабилизации затрат предприятия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Д.А. Теория управления организационными системами / Д.А. Новиков – М. Физматлит, 2007. – 234 с.

2. Лебедев В.Г. Управление затратами на предприятии / В.Г. Лебедев, Т.Г. Дроздова, В.П. Кустарёв / Под ред. Г.А. Краюхина. – СПб: Питер, 2012. – 592 с.

3. Бурков В.Н. Как управлять организациями / В.Н. Бурков, Д.А. Новиков – М.: Синтег, 2004. – 315 с.

4. Кустарёв В.П. Методология компьютеризации управления затратами / Научно-технический Вестник информационных технологий ИТМО СПб. – № 6(82). – 2012.– С. 24 – 32.

5. Контроллинг как инструмент управления предприятием / Под ред. Н.Г. Данилочкиной – М. Аудит, 2001. – 279 с.

ПРОБЛЕМЫ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

УДК 378.37: 331.5

Л.Г. Рыбалкина

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

СПЕЦИФИКА ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ СОДЕЙСТВИЯ ТРУДОУСТРОЙСТВУ И ПРОФЕССИОНАЛЬНОМУ СТАНОВЛЕНИЮ ВЫПУСКНИКОВ РУКМЦПСТВ «КАРЬЕРА» В УСЛОВИЯХ СИСТЕМНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

В статье представлен опыт работы центра, занимающегося вопросами содействия трудоустройству и профессиональному становлению выпускников высших учебных заведений.

In the article the experience of activity of centre engaging problems of assistance search of activity and professional becoming of the graduates of higher educational establishments is shown.

В последние 2-3 года в стране, на рынках труда и образовательных услуг произошли почти эпохальные изменения. В стремительно меняющихся условиях специалистам, получившим профессиональное образование, надо находить свое место работы, и структурам, оказывающим содействие в трудоустройстве молодежи, необходимо корректировать свою деятельность с целью оказания максимальной помощи выпускникам.

Коллектив Регионального учебного консультационно-методического центра профориентации и содействия трудоустройству выпускников «Карьера», основными задачами которого является помощь в профессиональном самоопределении молодежи, содействие профессиональному становлению выпускников УПО Кемеровской области, повышение их конкурентоспособности, мобильности и социальной защищенности, в создавшихся сначала условиях кризиса рынка труда, затем посткризисной ситуации несколько видоизменил систему своей деятельности, усилив в ней акцент закрепления молодых специалистов на региональном и местном рынках труда.

В этой адаптивной модели из прежней системы работы с молодежью взято лучшее – оставлены такие апробированные формы и методы работы, как:

- обучение студентов старших курсов технологии трудоустройства и подготовки их к адаптации на рынке труда (программа учебной дисциплины «Основы планирования профессиональной деятельности», разработанная коллективом РУКМЦПСТВ «Карьера». Издан учебно-методический комплекс. Авторы являются Лауреатами Фонда развития отечественного образования);

- трудоустройство выпускников по заявкам работодателей. По-прежнему настоящим подспорьем в этом виде деятельности является информационная система содействия трудоустройству выпускников, в банке данных которой на 21 марта 2012 года зарегистрировано 603 соискателя, 468 работодателей и 1832 вакансий. В течение 2010 года сотрудники РУКМЦПСТВ «Карьера» трудоустроили 213 человек из числа выпускников и учащейся молодежи, в 2011 году – 142 человека;
- пользуется спросом у студентов старших курсов дополнительное образование по программе: «Управление персоналом: основы трудового права и делопроизводства», направленное на расширение сферы деятельности, повышение конкурентоспособности, социальной защищенности и успешное построение деловой карьеры. Это образование можно отнести к программам формирования человеческого капитала. В практике работы центра известны случаи, когда выпускники вуза делали карьеру именно после получения данного дополнительного образования, создавали свой бизнес или переходили работать в перспективную сферу – управления персоналом;
- Все более популярными не только для студентов Института экономики и менеджмента, но и для выпускников Института металлургии и материаловедения, Института горного дела и геосистем, Института информационных технологий и автоматизированных систем становятся Дни Карьеры – специфические контактные мероприятия для встречи выпускников и работодателей с определенной технологией подготовки и проведения. С 2000 по 2011 годы в мероприятиях «День Карьеры» приняли участие 438 студентов университета, использовав свой шанс заявить о себе работодателю ещё на предвыпускном этапе (Рисунок 1);



Рисунок 1 – Результативность мероприятий «День Карьеры»

- ярмарки вакансий и презентации компаний работодателей позволяют студентам не только лучше узнать рынок труда, отдельных работодате-

лей, но и оценить ситуацию трудоустройства. Так на ярмарку вакансий, организованную специалистами центра «Карьера» 30 июня 2011 года в стенах университета, собрались более 20 работодателей, представлявших как такие крупные компании, как ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат», ОАО «Евразруда», ОАО «РУСАЛ Новокузнецк», ОАО «Разрез «Березовский», так и небольшие фирмы города Новокузнецка.

Из разряда новых форм работы, появившихся в кризисный период, наиболее значимой является организация стажировки нетрудоустроившихся выпускников. Благодаря региональной целевой программе «Дополнительные мероприятия по содействию занятости населения, направленные на снижение напряженности на рынке труда Кемеровской области, на 2009 год» 82 выпускника СибГИУ смогли получить опыт работы, в соответствии со своей специальностью на 4 предприятиях Новокузнецка. В 2010 году 86 выпускников университета воспользовались программой стажировки, которую они прошли на 6 предприятиях города. Эта форма трудоустройства и профессионализации была применена и в 2011 году для поддержки 52 молодых специалистов – выпускников СибГИУ (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты стажировки выпускников СибГИУ в 2009 –2011 гг.

Год	Количество стажеров	Трудоустроены постоянно после прохождения практики	% трудоустроенных после стажировки
2009	82	39	47,5
2010	86	29	33,7
2011	52	26	51,9

Результаты стажировки налицо: почти половина стажеров устроены на постоянное место работы, они получили опыт работы в соответствии со своей специальностью, проявили свои способности, но главное – к ним были проявлены забота и внимание со стороны государственных органов и вуза.

В процессе организации стажировки активно использовались психологические методы поддержки молодежи: консультации, психодиагностическое тестирование, тренинги, «Горячая линия» в системе on-line.

Все формы и методы содействия занятости выпускников способствовали достижению высокого показателя трудоустройства выпускников СибГИУ в 2010 году. На период 20 декабря 2010 года трудоустройство выпускников составляло 98,1 % от выпуска очной формы обучения. В декабре 2011 года тот же показатель по трудоустройству выпускников 2011 года был на уровне 98,8 %.

Для оптимизации занятости и профессионального становления молодежи в мае 2010 года в РУКМЦПСТВ «Карьера» создана секция содействия трудоустройству и планированию карьеры выпускников при методическом совете СибГИУ.

С целью расширения знаний о рынке труда студенческой молодежью и формирования ею профессиональных связей с работодателем введена такая новая для центра «Карьера» форма работы, как групповые экскурсии на предприятия целевого рынка труда. Кроме того, той же цели посвящены и тематические публичные лекции работодателей местного рынка труда.

Коллектив центра «Карьера» ориентируется на запросы времени. По данным последней переписи населения очевидна тенденция оттока молодых кадров из Сибири.

Губернатор Кемеровской области А.Г. Тулеев в правительственной телеграмме НР 629 от 24.11.2010 года обозначил проблему привлечения молодых кадров в социальную сферу Кузбасса и поставил задачу перед муниципалитетами всех городов и районов организовывать целенаправленную деятельность по созданию и развитию программы поддержки молодых специалистов, чтобы молодежь *оставалась жить и работать в Кузбассе*.

Данные научных исследований специалистов регионального учебного консультационно-методического центра профориентации и содействия трудоустройству выпускников (РУКМЦПСТВ) «Карьера» констатируют, что 13 из 300 выпускников Сибирского государственного индустриального университета планируют уехать в другие страны, 17 связывают свою профессиональную деятельность с такими крупными городами нашей страны, как Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск.

В общей сложности этот показатель карьерных установок старшекурсников университета составляет 10 %. И практика подтверждает данный вывод: молодые специалисты уезжают и устраиваются в больших городах. Московские работодатели, например, охотно трудоустраивают хорошо подготовленных, профессионально организованных, креативных, целеустремленных и исполнительных выпускников вузов Сибири. Поэтому коллектив центра при создании адаптивной модели деятельности (рисунок 2) сделал особый акцент на более тесные контакты с местными и региональными работодателями.

При реализации адаптивной модели работы центра понятен ориентир на региональные программы и на такие важные документы, как «Стратегия государственной молодежной политики» (Период реализации с 2006 г. по 2016 годы), а также на Концепцию формирования и функционирования системы содействия трудоустройству выпускников учреждений профессионального образования». Кроме того, ориентироваться необходимо и на политику Правительства.

В последнее время Правительство РФ уделяет особое внимание не просто занятости выпускников УПО, но и трудоустройству их, в соответствии с полученной специальностью. По поручениям Президента РФ Пр-911 от 8 апреля 2011 года и Пр-315 от 11 мая 2011 года органы управления образованием должны ввести показатель, характеризующий трудоустройство по специальности для выпускников учреждений высшего профессионального образования в течение трех лет после окончания обучения, а для выпускников среднего и начального профессионального образования – не менее двух лет.

По данным Центра бюджетного мониторинга (Петрозаводский государственный университет), средняя величина бюджетных расходов на 1 студента приведенного контингента ВПО в 2010 году составляла 180 тысяч рублей, а в 2011 году – 200 тысяч рублей. Расходы государства велики, а отдача пока оставляет желать лучшего, так как часто новоиспеченные специалисты идут работать не по профилю подготовки, а, например, менеджерами по продажам.

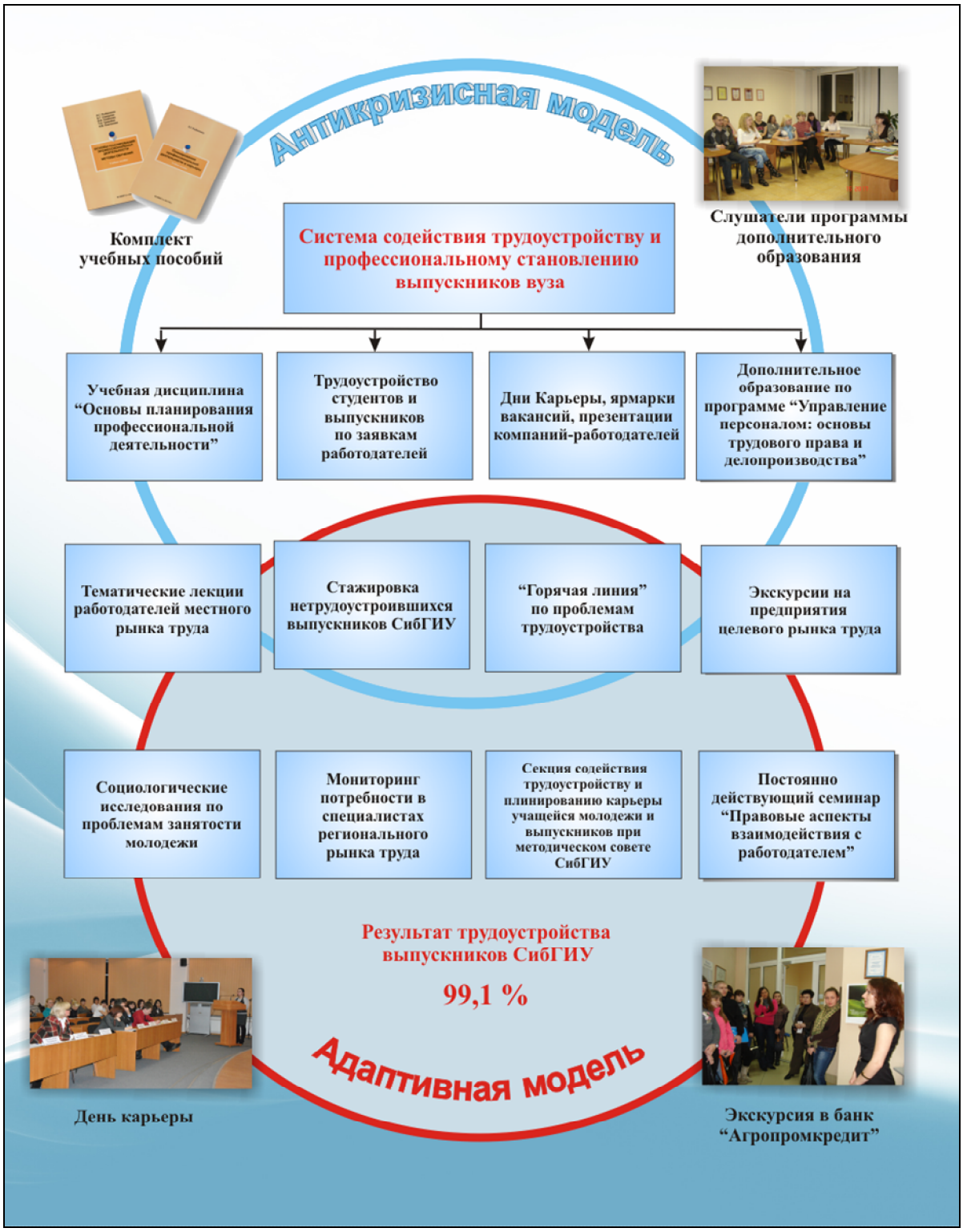


Рисунок 2 – Адаптивная модель деятельности РУКМЦПСТВ «Карьера»

Низкий уровень трудоустройства выпускников по специальности обусловлен часто дисбалансом спроса и предложения на рынке труда, иногда – несоответствующим качеством подготовки специалиста, иногда – не теми компетенциями выпускников, которых ожидает работодатель, оказывают определенное влияние и отдельные социальные факторы.

Для получения достоверных данных по трудоустройству выпускников, выявления потребности предприятий в подготовке необходимых специалистов, регулирования отношений между социальными партнерами «УПО - работодатель», принятия управленческих решений по повышению результативности профессионального образования в условиях системных изменений все большее значение приобретает комплексный мониторинг рынка труда. Двенадцатилетний опыт работы регионального учебного консультационно-методического центра профориентации и содействия трудоустройству выпускников «Карьера» (РУКМЦПСТВ «Карьера») способствовал созданию своей модели комплексного мониторинга рынка труда.

В структуре этой модели следующие составляющие (рисунок 3):

1. Мониторинг потребности предприятий в специалистах (письменные информационные запросы, анкетирование работодателей и социологические исследования на рынке труда).

2. Мониторинг трудоустройства и закрепляемости выпускников на местном и региональном рынках труда (анкетирование студентов старших курсов университета при завершении подготовки к выходу на рынок труда – учебная дисциплина «Основы планирования профессиональной деятельности» – и анкетирование выпускников перед получением Диплома, опросы работодателей, запросы в ЦЗН).

Результаты мониторинга являются основой для анализа и прогнозирования ситуации на рынке труда. Эти данные способствовали выработке рекомендаций по совершенствованию системы содействия трудоустройству молодежи, созданию предложений для управленческих решений администрации университета. Например, в разгар кризиса 2009 года на основе анализа ситуации на рынке труда по результатам социологических исследований среди работодателей было сделано предложение передать блок работ РУКМЦПСТВ «Карьера» на довузовском этапе факультету довузовской подготовки для того, чтобы активизировать работу сотрудников центра «Карьера» в направлении трудоустройства выпускников. Администрация СибГИУ приняла такое управленческое решение. Дальнейшая практика подтвердила правильность решения. Материалы мониторинга потребности предприятий металлургического профиля Кемеровской области в специалистах подготовленных в СибГИУ, а также мониторинга трудоустройства выпускников университета на данные предприятия были детально проанализированы на заседании областного координационного совета по кадровой политике. В результате проведенного анализа, реализации разработанных рекомендаций и предложений во взаимодействии Сибирского государственного индустриального университета и крупнейшего работодателя – ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» произошли значительные положительные изменения.

Модель комплексного мониторинга рынка труда, разработанная РУКМЦПСТВ «Карьера»

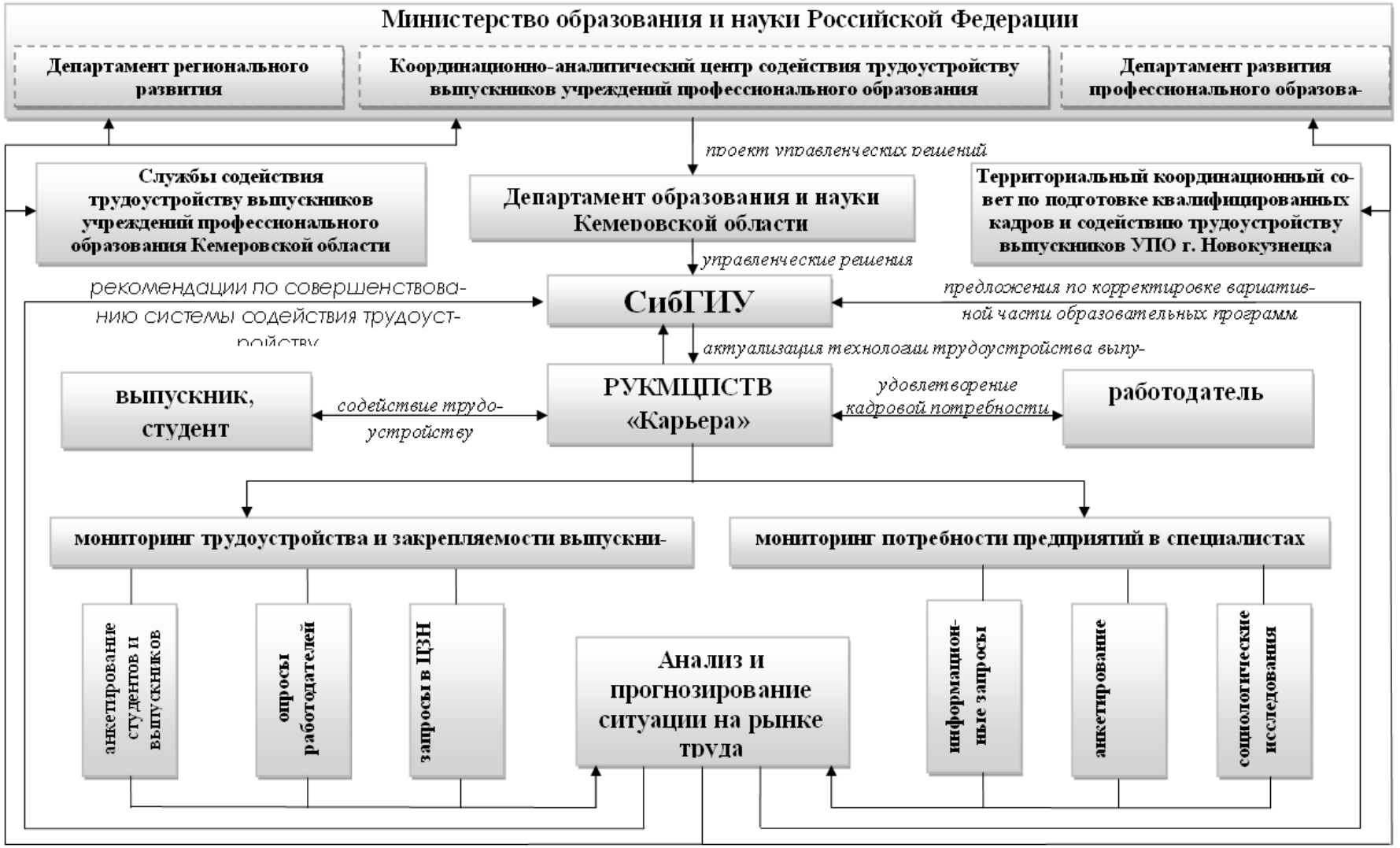


Рисунок 3 – Модель комплексного мониторинга рынка труда РУКМЦПСТВ «Карьера»

В ноябре 2011 года представители «ЕВРАЗ ЗСМК» провели ряд встреч со студентами 5 курса разных специальностей. На мероприятии обсуждался вопрос об организации практики. Более 40 студентов впервые прошли оплачиваемую преддипломную практику в подразделениях комбината. В марте 2012 года также проведена встреча представителей «ЕВРАЗа ЗСМК» только теперь уже со студентами 4 курса университета. Работодатель на более раннем этапе подготовки специалистов осуществляет взаимодействие с центром «Карьера» как структурой, на которую возложена функция содействия трудоустройству молодежи, и через центр – с теми, кто станет молодыми специалистами в 2013 году.

Анкетирование студентов 4-го курса, завершающих обучение по технологии эффективного трудоустройства и планирования карьеры (дисциплина «Основы планирования профессиональной деятельности»), позволяет заранее выявить контингент проблемной в плане трудоустройства молодежи и оказать ей своевременную помощь, например, по завершении обучения включить таких выпускников в число стажеров или рекомендовать им дополнительное профессиональное образование для устранения узких мест в дальнейшем развитии профессиональной деятельности. Завершают мониторинг трудоустройства и закрепляемости выпускников запросы в ГУ Центр занятости населения г. Новокузнецка. Ответы на них позволяют увидеть общий результат деятельности системы содействия трудоустройству выпускников университета. Так на 01.02.2012 г. в университете из 1116 выпускников очного обучения 2011 года 10 официально зарегистрированы в центре занятости населения как безработные. Процент трудоустройства составил 99,1 %. Полученные данные передаются в Федеральный Координационно-аналитический центр содействия трудоустройству выпускников УПО в рамках ежемесячного мониторинга трудоустройства выпускников, проводимого Минобрнауки по форме «Фактическое распределение выпускников очной формы обучения по каналам занятости». Сводные данные по всем вузам используются Минобрнауки для формирования контрольных цифр приема на следующий год.

Не менее важны и данные мониторинга потребности предприятий в специалистах, подготавливаемых университетом. Значимость этой информации особенно актуальна при новой рыночной модели российского рынка труда, так как при ней отменено централизованное планирование как метод регулирования спроса и предложения на рабочую силу. Мониторинг потребности предприятий в специалистах по профилю подготовки университета установил, что 117 предприятий и организаций региона готовы трудоустроить 7375 выпускников университете с 2012 по 2016 год включительно (таблица 2).

При этом известна потребность подготовки выпускников по отдельным специальностям для определенных предприятий и городов Кузбасса. Эти данные являются руководством к действию как для администрации вуза, так и для Приемной комиссии, осуществляющей прием абитуриентов (таблица 3).

Таблица 2 – Сводный отчет о потребности в выпускниках СибГИУ по направлениям подготовки 2012 – 2016 гг.

Года	ЕвразХолдинг			Южкузбассуголь			Другие предприятия			Итого по направлениям подготовки		Всего, чел.
	Специалисты ВПО, чел.	Специалисты СПО, чел.	Итого, чел.	Специалисты ВПО, чел.	Специалисты СПО, чел.	Итого, чел.	Специалисты ВПО, чел.	Специалисты СПО, чел.	Итого, чел.	Специалисты ВПО, чел.	Специалисты СПО, чел.	
2012	179	398	577	73	90	163	565	412	977	817	900	1717
2013	188	393	581	60	69	129	518	419	937	766	881	1647
2014	342	532	874	41	57	98	491	393	884	874	982	1856
2015	189	471	660	39	57	96	480	416	896	708	944	1652
2016	83	96	179	0	0	0	275	49	324	358	145	503
Итого по годам	981	1890	2871	213	273	486	2399	1689	4018	3523	3852	7375

Таблица 3 – Востребованность выпускников металлургических специальностей и направлений подготовки СибГИУ

Программа подготовки специалиста	2011г.	2012г.	2013г.	2014г.	2015г.	2016г.	Итого
150101 – Металлургия черных металлов	36	27	28	30	33	63	217
150102 – Металлургия цветных металлов	3	2	0	0	0	3	8
150103 – Теплофизика, автоматизация и экология промышленных печей	13	17	16	17	15	15	92
150104 – Литейное производство черных и цветных металлов	13	9	11	9	8	30	80
150105 – Металловедение и термическая обработка металлов	4	4	4	3	4	30	49
150106 – Обработка металлов давлением	19	20	18	22	24	55	158
150107 – Металлургия сварочного производства	4	7	9	9	6	25	60
150109 – Металлургия техногенных и вторичных ресурсов	0	0	1	1	0	13	15
240301 – Химическая технология неорганических веществ	4	14	4	4	3	11	40
Итого по предприятиям:	96	100	91	95	93	245	720

Мониторинг позволил сделать вывод о стабильном спросе на выпускников СибГИУ. Наиболее востребованы выпускники института горного дела и геосистем, а также института металлургии и материаловедения (таблица 4).

Данные мониторинга важны не только руководству университета для принятия управленческих решений, но и для абитуриентов при выборе профессионального образования с учетом того, что есть шанс трудоустройства по выбранной специальности. Благодаря мониторингу, обогатилась база данных информационной системы содействия трудоустройству выпускников. Зарегистрированы также крупные предприятия, как компания Белон, шахта «Красноярская», ООО «Гормаш», ООО «Киселевская строительно-монтажная компания и другие.

Таблица 4 – Информация о трудоустройстве выпускников СибГИУ по специальностям металлургического профиля

Специальности, обеспечивающие основное производство	2006г.	2007г.	2008г.	2009г.	2010г.	2011г.	Итого
150101 – Металлургия черных металлов	42	29	30	19	14	13	147
150102 – Металлургия цветных металлов	6	4	6	2	1	1	20
150103 – Теплофизика, автоматизация и экология промышленных печей	6	10	5	7	1	2	31
150104 – Литейное производство черных и цветных металлов	11	7	3	2	-	-	23
150105 – Металловедение и термическая обработка металлов	4	-	4	-	-	-	8
150106 – Обработка металлов давлением	24	17	18	6	9	3	77
150107 – Металлургия сварочного производства	-	2	1	-	-	-	3
150109 – Металлургия техногенных и вторичных ресурсов	-	-	1	-	2	-	3
Всего:	93	69	68	36	27	19	312
Специальности, обеспечивающие вспомогательное производство	96	75	58	30	11	25	294
Итого по специальностям:	189	144	126	66	38	44	606

Сотрудники РУКМЦПСТВ «Карьера» обмениваются опытом и продолжают совершенствовать модель комплексного мониторинга рынка труда. Так на круглом столе методического объединения служб содействия трудоустройству выпускников УПО г. Новокузнецка, проведенном 01.02.2012 г. в НФИ КемГУ директор РУКМЦПСТВ «Карьера» Рыбалкина Л.Г. выступила с

докладом «О формах мониторинга трудоустройства выпускников на основе единого регламента мониторинга для образовательных учреждений». Такой регламент предлагают разработчики новой методики сбора данных трудоустройства выпускников по полученной специальности – работники центра бюджетного мониторинга Петрозаводского государственного университета. Для проведения экспертизы данной методики была организована научно-практическая школа-семинар «Система мониторинга трудоустройства выпускников образовательных учреждений профессионального образования» 7–10 февраля 2012 года в Санкт-Петербурге в учебном центре подготовки руководителей Минобрнауки России. Участники школы, на которой был представлен опыт РУКМЦПСТВ «Карьера», назвали этот опыт лучшей практикой и рекомендовали к распространению в службах содействия трудоустройству выпускников УПО России.

Вопросы молодежной занятости, трудоустройства выпускников УПО приобретают в Российском обществе все большую значимость в ситуации структурных изменений рынка труда. Технологии, в том числе и педагогические, применяемые для решения проблем молодежной занятости коллективом РУКМЦПСТВ «Карьера», взяты на вооружение и для тиражирования на федеральной площадке. Опыт центра неоднократно рассматривался и был одобрен: в 2009 году он был представлен на совместном заседании Координационного совета при полномочном представителе Президента РФ по Сибирскому федеральному округу по трудовым ресурсам и Координационном совете Межрегиональной Ассоциации «Сибирское соглашение» по труду и занятости населения.

По итогам федерального конкурса «Выпускник 2009» коллектив РУКМЦПСТВ «Карьера» стал победителем I этапа, а в рейтинге по результатам мониторинга деятельности региональных центров содействия трудоустройству выпускников в 2009-2010 годах он разделил 1-е место с Нижегородским государственным университетом им. Н.И. Лобачевского.

Адаптивная модель деятельности, а также комплексный мониторинг рынка труда, проведенный коллективом РУКМЦПСТВ «Карьера», способствовали тому, что РУКМЦПСТВ «Карьера» в марте 2012 года занял 2 место в федеральном рейтинге региональных центров содействия трудоустройству выпускников по результатам их деятельности в 2011 году.

УДК 378.124

Т.В. Киселева, Н.В. Темлянцев

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

КАФЕДРЕ ОБЩЕЙ ЭКОЛОГИИ И БЕЗОПАСНОСТИ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ 50 ЛЕТ!

Статья посвящена 50-летию кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Сибирского государственного индустриального университета.

The article is devoted to anniversary of faculty of an ecology and safety of habitability of the Siberian state industrial university.

В 2012 году кафедре общей экологии и безопасности жизнедеятельности исполнилось 50 лет. За это время кафедра прошла большой путь. В её жизни были успехи и трудности. Деятельность кафедры во все годы её существования целиком была связана с подготовкой по безопасности в сфере будущей профессиональной деятельности студентов СМИ-СибГГМА-СибГИУ.

Проблема безопасности жизнедеятельности в человеческом обществе возникла одновременно с самим этим обществом и по своей важности уступает лишь проблеме продолжения человеческого рода. В быту и на производстве человек всегда – сознательно или подсознательно – поглощён вопросами обеспечения своей безопасности. Поэтому трудно переоценить важность качественной подготовки студентов по читаемым преподавателями кафедры дисциплинам.

Следует принять в расчёт и то обстоятельство, что кафедра всегда входила в состав горного факультета либо, как в настоящее время, в состав Института горного дела и геосистем и значительная часть учебной нагрузки – это дисциплины, читаемые будущим специалистам-горнякам. В горном деле проблема безопасности усугубляется мощным проявлением сил природы (горное давление, газы, высокие температуры и др.), пространственно-временной неоднородностью объекта труда (периодическая нарушенность месторождений, возможность внезапного возникновения ряда опасных явлений – выбросов горных пород и газов, суфляров, затоплений выработок и др., – непостоянство геологических параметров и физических свойств горных пород), непостоянством рабочего места, что в совокупности приводит к изменчивости условий безопасности, к высокой степени их дисперсии и, в конечном счете, к высокой опасности горного производства.

Опасность горного производства усугубляется действием многих вредных факторов, таких как пыль, высокие и низкие температуры, обводнённость, наличие ядовитых газов и другие, а также рядом технических (большая

плотность размещения технических средств, высокие единичные мощности машин, высокие скорости протекания процессов) и социальных факторов. В итоге горная промышленность является одной из самых опасных отраслей экономики, а угольная промышленность страны по показателям травматизма занимает среди них первое место.

Роль вентиляции шахт в деле обеспечения безопасности горных работ занимает особое место. Снабжая горные работы чистым воздухом, удаляя из шахт многие вредности, обеспечивая коллективную аэрологическую защиту горнорабочих, она выполняет уникальную функцию: обеспечивает саму возможность ведения подземных, а в ряде случаев и открытых горных работ. Такого значения в горном производстве не имеет ни один технологический процесс. Неэффективность вентиляции была главной причиной самых значительных катастроф в мировой практике горного дела.

Поэтому руководство СМИ в 1962 году приняло решение о создании отдельной кафедры, специализирующейся на преподавании дисциплин, связанных с обеспечением безопасности и вентиляцией. Кафедра охраны труда и вентиляции была создана путем разделения кафедры разработки месторождений полезных ископаемых. С момента образования кафедры занятия проводились по двум дисциплинам: «Техника безопасности» и «Рудничная вентиляция».

В разные годы кафедру возглавляли: доцент, к.т.н. Карпов Г.А. (1962 – 1971 гг.); доцент, к.т.н. Примыский А.М. (1971 – 1976 гг.); профессор, д.т.н. Лавцевич В. П. (1977 – 2006 гг.); доцент, к.т.н. Коротких Н.К. (2006 – 2007 гг.); доцент, к.х.н. Киселева Т.В. (2007 г. – н.в.).

Наибольшего расцвета кафедра достигла в период с 1977 по 2006 гг. под руководством доктора технических наук, профессора Виктора Павловича Лавцевича. Им было создано и развивалось научное направление «Теоретические основы экологически безопасных процессов комплексного использования минерального сырья и отходов производства». Кроме того, сотрудники кафедры под руководством заведующего проводили научные работы в области экологической безопасности: паспортизацию источников выбросов вредных веществ в атмосферу на предприятиях металлургической и горной промышленности; исследование выбросов и эмиссии канцерогенов в атмосфере городов юга Кузбасса.

Усилиями В.П. Лавцевича в декабре 1998 года при кафедре был создан «Учебный центр охраны труда и промышленной безопасности». Повышение квалификации в нем прошли несколько тысяч специалистов предприятий. Профессор Лавцевич В.П. ушел из жизни в 2006 году, но память о крупном ученом, порядочном и интеллигентном человеке сохранилась в сердцах его коллег и учеников.

На кафедре в разные годы плодотворно работали д.т.н. профессор Н.О. Каледина (в настоящее время заведующая кафедрой аэрологии и охраны труда Московского государственного горного университета), к.т.н. доцент З.М.Гусева, к.т.н. доцент Е.Б. Серебряная, к.т.н. доцент П.И. Хлебников. В

настоящее время численность профессорско-преподавательского состава кафедры составляет 10 человек, 6 из них имеют ученую степень.

Занятия со студентами горных специальностей ведут преподаватели, имеющие большой опыт практической деятельности. Так, кавалер знака «Шахтёрская слава» всех 3-х степеней, заслуженный спасатель Российской Федерации, к.т.н. доцент В.В. Мячин прошел путь от горнорабочего до главного инженера шахты «Красный Углекоп», затем работал в горноспасательных частях Прокопьевского горноспасательного отряда Кузнецкого угольного бассейна, а с 1993 г. по 2005 г. командиром Новокузнецкого горноспасательного отряда. Награждён золотым знаком «Горняк России», медалью «За особый вклад в развитие Кузбасса» III степени и медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени.

Кавалер знака «Шахтёрская Слава» трёх степеней к.т.н. В.В. Обрядин начинал трудовую деятельность горнорабочим очистного забоя на шахте имени «Серго Орджоникидзе», затем работал начальником участка, начальником смены, горнотехническим инспектором, начальником РГТИ, директором по охране труда, промышленной безопасности, гражданской обороне и чрезвычайным ситуациям ОАО «Южкузбассуголь». И после работы в должности начальника управления по охране труда, промышленной безопасности, гражданской обороне и чрезвычайным ситуациям ОАО «Евразруда» перешел работать на кафедру ОЭ и БДЖ в должности доцента.

По мере роста ВУЗа и расширения перечня специальностей подготовки на кафедре возникала необходимость в освоении преподавателями новых дисциплин. В связи с изменением структуры дисциплин в мае 1998 г. изменено и название кафедры. С этого времени она называется кафедрой общей экологии и безопасности жизнедеятельности. В связи с реорганизацией курса «Гражданская оборона», коллективом кафедры была проделана большая работа по постановке нового курса «Чрезвычайные ситуации и безопасность человека». Сегодня можно сказать, что курс обеспечен необходимым набором учебно-методической литературы и демонстрационными материалами, разработаны учебно-методические комплексы.

Кафедра, первоначально имевшая в старом корпусе СМИ три лаборатории, кабинет для научных работников и комнату лаборантов, в настоящее время располагает лекционной аудиторией, четырьмя лабораториями, компьютерным классом, методическим кабинетом, комнатой для аспирантов. Техническое оснащение помещений средствами аудиовизуальной техники, лабораторным оборудованием и наличие медицинского оборудования, тренажёра «Гоша» позволяют проводить в полном объеме лабораторные и практические занятия для студентов всех специальностей и направлений подготовки университета по дисциплинам: «Безопасность жизнедеятельности», «Экология», «Общие проблемы экологии», «Безопасность при чрезвычайных ситуациях», «Горное дело и охрана окружающей среды», «Вентиляция шахт», «Безопасность ведения горных работ и горноспасательное дело».

Преподаватели кафедры при чтении лекций кроме традиционного изложения материала часть его дают в интерактивной форме, используя для этого анализ конкретных производственных ситуаций, дискуссии и коллективное обсуждении проблем. Для проведения практических занятий, выполнения раздела дипломного проекта компьютерный класс оснащён обучающими программами по охране труда, вентиляции, экологии и доступом к интернет-ресурсам. На кафедре собрана и активно применяется в процессе обучения фильмотека учебных фильмов по безопасности и экологии.

Следует отметить и высокий профессиональный уровень преподавателей кафедры, многие из которых привлекаются к проведению занятий в учебном центре по охране труда и промышленной безопасности, в институте дополнительного профессионального образования и даже в других странах (доцент к.х.н. Лежава С.А. второй год работает по контракту в столичном университете Танзании).

Библиотека методических разработок кафедры насчитывает более 100 наименований методических указаний. Преподавателями кафедры подготовлены и изданы с грифом УМО 6 учебных пособий.

В 2009 году на кафедре открыта программа дополнительного профессионального образования «Эколог в области профессиональной деятельности (в металлургии)».

Совместно с преподавателями ежегодно более 100 студентов четвертого и пятого курсов занимаются научно-исследовательской работой.

Ежегодно до 10-ти научно-исследовательских работ студентов представляются на институтский и республиканский конкурсы и публикуются в сборниках научных трудов. На кафедре функционирует аспирантура, в которой в настоящее время обучаются два аспиранта, постоянно проводятся конференции, олимпиады, где студенты выступают с докладами, защищают рефераты, проводят анализ причин травматизма на производстве, разрабатывают мероприятия по снижению травматизма и профзаболеваний. В последние годы на базе кафедры проводится традиционная Всероссийская олимпиада по экологии.

За пятидесятилетний период кафедра внесла большой вклад в дело подготовки не только горных инженеров, но и практически всех выпускников нашего вуза, а также выполнила ряд научно-исследовательских работ, имеющих большое теоретическое и практическое значение. А поскольку проблемы безопасности жизнедеятельности и экологической безопасности в человеческом обществе являются актуальными в настоящее время и будут оставаться таковыми пока будет существовать сам человек, то и в своё будущее кафедра смотрит с оптимизмом.

ОТКЛИКИ, РЕЦЕНЗИИ И БИОГРАФИИ

УДК 669.187. 5

А.М. Апасов

Юргинский технологический институт (филиал) НИ ТПУ

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИИЯ РУССКОГО БУЛАТА. Ч. 1. ИСТОРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И ПРОБЛЕМА РУССКОГО БУЛАТНОГО ОРУЖИЯ

Обобщены достигнутые основные результаты экспериментальных исследований в области теории и технологии производства булатной стали.

The basic reachable outcomes of experimental research in the theory and technology manufacture of damask steel are generalized.

Мы черпаем в истории науки новые и новые доказательства блестящих способностей нашего народа и того ценного вклада, который внесли отечественные ученые в фонд самых крупных достижений мировой науки и техники.

Из обращения общего собрания Академии наук СССР, посвященного истории отечественной науки.

Введение

Россия, пожалуй, является единственным государством в мире, которое на протяжении многих столетий вплоть до настоящего времени находится в состоянии перманентной войны. Главная причина – самая большая территория в мире и несметные природные богатства, которые являются предметом постоянного интереса противоборствующей стороны.

Поэтому для обеспечения сохранности территории государства и обеспечения безопасности проживания мирного населения руководство России и, соответственно, российские специалисты и ученые вынуждены постоянно заниматься поиском, разработкой и синтезом неизвестных доселе материалов и созданием на их основе, прежде всего, новейших видов вооружения для защиты Отечества и обеспечения независимости государства Российского.

В результате русскими учеными, в первую очередь, в области металлургии и металловедения на основе пионерских исследований, направленных на решение проблем государственного масштаба, было сделано очень много открытий и выдающихся достижений. Они, следуя непроторенными путями, явились не только основателями металловедения и металлургии как науки, но и вплоть до настоящего времени занимают лидирующие позиции в данных научных направлениях.

Из уроков истории

Прежде чем пойти войной на Россию, которая обладала самыми большими природными ресурсами в мире, Наполеон I в 1798 – 1801гг. совершает поход в Египет и Сирию с целью нарушить сообщение Англии с Востоком, подорвать ее господство в Индии, а также колонизовать Египет и превратить его в рынок сбыта для товаров французских мануфактур [1]. К концу 18 века французская дипломатия все чаще приглядывалась к соблазнительным природным богатствам Сирии, Египта и Индии, находящимся под патронажем Англии. Кроме того, на Египет французские правящие сферы смотрели как на такой пункт, откуда можно угрожать торговым и политическим конкурентам в Индии и Индонезии.

Немаловажным для Наполеона I был и тот факт, что Сирия является родиной дамасской стали, в частности, *сварочного дамаска*, а Индия – *тигельного булата* или персидско-индийской стали (вутца), широко используемых для изготовления холодного оружия, в частности, сабель и палашей особого качества. В связи с этим Наполеон Бонапарт вооружает своих кирасиров булатными (дамасскими) клинками, которых не было у российской тяжелой кавалерии, составляющей основу боевых подразделений русской армии. Это объясняется тем, что Россия в то время находилась в состоянии войны с Персией, Турцией и другими государствами Ближнего Востока. Только лишь 22 мая 1812 года Главнокомандующий Молдавской армией М.И. Кутузов закончил 5-летнюю войну за Молдавию и заключил мир с Турцией.

Поэтому только после Египетской экспедиции Наполеон Бонапарт завоевывает всю Европу, организует континентальную блокаду Великобритании, а спустя 5 лет объявляет войну России как верному союзнику Англии, являющейся главным конкурентом Франции на мировом рынке.

В ночь на 24 июня 1812 г. Бонапарт отдал приказ передовым отрядам начать переправу через Неман. «Великая армия» вторглась в пределы границ территории России в районе Вильно. Эта первая потеря русской государственной территории привела в смятение ближайшее окружение Императора Александра I. Решено было отступить [2].

Забегая вперед, следует отметить, что Наполеон впоследствие говорил, что ему следовало бы отказаться от войны с Россией уже в тот момент, когда он узнал, что ни Турция, ни Швеция воевать с Россией не будут.

А пока – Жребий был брошен!

Каковы же были причины глубочайшего поражения русской армии в начале войны?

1. При отступлении огромная убыль больными и отсталыми в русской армии не подлежит сомнению [2].

2. Дезертирство литовских уроженцев из русской армии в начальный период войны было, и по русским и по французским свидетельствам, значительным [2].

3. Слабой стороной русской армии была невежественность части офицерского и даже генеральского состава [2].

4. Другой слабой стороной была варварски жестокая, истинно палочная дисциплина, основанная на принципе: двух солдат забей, третьего выучи. Аракчеевский принцип, всецело поддерживаемый Александром I, принцип парадов на плацу и превращения полка в какой-то кордебалет с вытягиванием носков, уже вытеснил суворовскую традицию – подготовки солдата к войне, а не к «высочайшим» смотрам [2].

5. Третьей слабой стороной было неистовое хищничество: не только воровство разных «комиссионеров» и интендантских чинов, но и казнокрадство многих полковых, батальонных, ротных командиров, наживавшихся на солдатском довольствии, кравших солдатский паек. Тяжка была участь солдата, так тяжка, что бывали случаи самоубийств солдат в мирное время: смерть в бою казалась краше, чем выбивание челюстей и смерть при проведении сквозь строй [2].

6. Император Александр I был от природы лишен понимания войны и военного дела. Поэтому стратегия настоящей войны ему была чужда и непонятна [2].

7. Очень плоха была и медицинская часть. Врачей было ничтожное количество, да и те были плохи. Организация помощи раненым никуда не годилась. «…В лекарствах и перевязках – совершенный недостаток, многих черви едят заживо» [3], – пишет министр внутренних дел Козодовлев 19(7)августа 1812 г., т.е. еще до прибытия новых тысяч и тысяч раненых при обороне Смоленска.

8. С другой стороны, потрясающие известия о грозном враге, который, ломая сопротивление, прямиком идет на Москву, давно уже держали столицу в крайне напряженном положении [2]. Появление Императора Александра I в Москве сильно оживило настроение столицы.

Купечество Москвы выразило готовность прийти на помощь отечеству пожертвованиями (до 10 миллионов рублей). Дворянство Московской губернии постановило выставить из крепостных своих крестьян «до 80 тысяч» ратников и дать казне 3 миллиона. От «мещан и разночинцев» также поступили заявления о предоставлении ратников. Сверх того, отдельные большие богачи и магнаты из дворян (вроде графа Мамонова) обязались выставить, обмундировать и вооружить за свой счет целые полки.

Началось формирование общенародного ополчения. Подъем духа в народе был огромный. Не страх, а гнев был преобладающим чувством. Очевидцы единодушно показывают, что все классы на этот раз в этот страшный миг слились в общем чувстве. Лучше смерть, чем покорность вторгнувшемуся насильнику! Крестьяне, мещане, купцы, дворянство – все хотели выразить свою готовность идти на смертную борьбу против Наполеона.

Зато не подготовилось правительство к непосредственной организации ополчения. Это ополчение должно было постоянно пополнять убыль в армии, но вооружить его было нелегко.

Отъехав от русской армии в районе ее рассредоточения около Вильно и будучи в Москве, Александр I убедился, что в России нечем вооружить Мос-

ковское ополчение. Этого также не знал и военный министр Барклай. «Распоряжения Москвы прекрасны, эта губерния мне предложила 80 тысяч человек. Затруднения в том, как их вооружить, потому что, к крайнему моему удивлению, у нас нет более ружей, между тем как в Вильно Вы, казалось, думали, что мы богаты этим оружием. Я покамест сформирую много кавалерии, вооруженной пиками. Я распоряжусь дать их (пики) также пехоте, пока мы не достанем ружей», – такое неприятное открытие изложил Александр I Барклаю в письме из Москвы 26 июля 1812 г. [2].

Вооружить пиками людей, посылаемых драться с наполеоновской армией, значило вовсе никак их не вооружить. В первую голову было велено собрать ополчение в шести губерниях: Тверской и Ярославской (по 12 тысяч), Владимирской, Рязанской, Калужской и Тульской (по 15 тысяч от каждой из этих последних четырех губерний). В итоге это составило 84 тысячи человек, а Московская губерния выставила 32 тысячи.

Итак, собралось пока ополчение в 116 тысяч человек. Но ружей все-таки не достали. «Я назначил сборные пункты, – вспоминает Московский главнокомандующий Ростопчин, – и в 24 дня ополчение было собрано, разделено по дружинам и одето, но так как недостаточно было ружей, то их (ополчение) вооружили *пиками,* бесполезными и безвредными». Воевать было нечем [2].

9. Между тем из русской армии постоянно приходили такие вести, которые не позволяли дальше медлить с решением вопроса о замене Главнокомандующего (замене Барклая де Толли на фельдмаршала М.И. Кутузова – примечание автора).

10. Наполеон ставил конницу и, прежде всего тяжелую кавалерию – кирасиров – очень высоко и обладал глубоким пониманием ее свойств (*кирасиры* – воины, закованные в латы, имеющие многослойный металлический панцирь на спину и грудь, а также стальной шлем, которые даже не пробивали пули, вооруженные палашами и пистолетами – и более мощные *конные карабинеры*, которые на вооружении имели еще и карабины). Его уверенность в важности действия тяжелой конницы большими массами была так велика, что он свел дивизии в корпуса. В частности, к началу кампании 1812 г. на границе с Россией численность кавалерийского корпуса под командованием маршала Йоахима Мюрата достигла 70 000 кирасир и драгун. Кирасиры предназначались для пробития брешей в рядах противника (своего рода танковые войска того времени), заставив его сломать строй и разбежаться. Наполеон всегда держал тяжелую конницу около боевой линии. В переломный момент сражения кирасиры ходили только в одну атаку – решающую, которая нередко влияла на исход всей кампании [4].

11. Но главное, пожалуй, состояло в том, что полностью отсутствовало холодное оружие (сабли, палаши, тесаки), так необходимое для вооружения русской кавалерии. А об оснащении кирасиров булатными клинками и речи быть не могло.

В результате этого российская армия в спешном порядке вынуждена была отступать и уже 14 сентября 1812 г. головные подразделения французской армии вступили в Москву [5].

Терминология

Для более глубокого осмысления сущности процессов, протекающих, при изготовлении холодного оружия из булатной стали, необходимо четкое понимание терминов «булат» и «дамаск», их сходство и отличие.

Любой узорчатый клинок можно назвать и булатным и дамасским. Дамасским именовался любой узор, а булатным назывался любой клинок из гетерогенной литой стали.

Термин «булат» имеет древнее происхождение от индоиранского слова «пулад», которое обозначает *литую сталь.* На хинди (современном официальном языке Индии) paulad имеет значение *стали*. Частица «пу-» на древнеиндийском санскрите имеет значение «очищение, чистка». В индоарийских диалектах термин железо звучит как «лауха».

Если допустить сходство названия литой тигельной стали «пулад» и древнего индоарийского термина «пу-лауха», то слово «пулад» можно трактовать как «очищенное железо». Об этом упоминал еще Н.Т. Беляев в своей работе «О булатах», изданной в 1911 году.

Другой не менее используемый термин – «дамаск» – отражает внешний вид поверхности клинков и произошел от слова «дамаст» – *волнистый, струйчатый* [6].

По технологии производства булат уже давно принято разделять на «литой» и «сварочный» [7].

Литой булат получают путем плавки компонентов в исходной шихте, помещенную в тигель, который установлен в кузнечном горне В процессе медленного охлаждения жидкометаллической ванны происходит кристаллизация высокоуглеродистой стали с формированием неоднородной структуры слитка, которая является впоследствие причиной узорчатого рисунка на клинке. Именно таким был легендарный индийский булат «вутц». К современным разновидностям в зависимости от химического состава принято относить «углеродистые», «легированные» и «нержавеющие» литые булаты.

Качественно изготовленные узорчатые клинки помимо особой мелкозернистой структуры металла обладают уникальной режущей способностью. Это объясняется тем, что режущая кромка настоящего клинка представляет собой так называемую «булатную микропилу». Она образуется практически автоматически на лезвии клинка из узорчатой стали из-за различной стойкости к износу слоев или волокон, составляющих узор литого металла.

Наличие «зубчатого» рельефа на лезвие клинка приводит к «вспарывающему» механизму резания, когда каждый зубчик «зацепляет» разделяемый материал, создавая в нем более значительные растягивающие напряжения, чем при вдавливании «гладкого» лезвия.

Поэтому узорчатые клинки с автоматически образующейся микропилой на лезвии имеют более высокую режущую способность, чем гладкие стальные, пусть даже и первоначально более остро заточенные.

Классический трюк с рассеканием на лету тончайшего шелкового платка был возможен именно благодаря наличию *микропилы* на лезвии булатного клинка, зубчики которой поочередно перерезали шелковые нити, из которых был соткан платок. А остро заточенный стальной клинок не мог с достаточной силой «вдавиться» в ткань, так как легкий платок увлекался за движущимся клинком.

Следует отметить, что истинное качество клинка в первую очередь зависит еще и от характера личности мастера, а именно, не только от уровня знаний, но и от состояния его души: на клинке, подобно невидимому клейму, отпечатывается душа изготовителя.

Сварочный булат (дамаск) получают методом кузнечной сварки. Суть кузнечной сварки заключается в очень плотном силовом контакте чистых поверхностей разогретого до белого каления металла вплоть до межатомных расстояний. В процессе последующей проковки атомы в узлах кристаллических решеток на контактирующих поверхностях приближаются на такие минимальные расстояния, что из-за высокой температуры резко возрастает их амплитуда колебаний, вступают в действие мощные короткодействующие силы межатомного взаимодействия, формируются межатомные связи и, соответственно, контактирующие поверхности «сшиваются», образуя прочное сплошное неразъемное соединение свариваемых пластин.

Наиболее распространенной является сварка сложенных друг на друга пластин из стали различных марок и железа в виде пакета, который нагревают в кузнечном горне, посыпают флюсом, который взаимодействует с окалиной и очищает от нее свариваемые поверхности. Дополнительно флюс, растворяя окалину, образует жидкий шлак, предохраняющий поверхность металла от дальнейшего окисления. Далее пакет пластин под слоем жидкого шлака разогревают до температуры белого каления (сварки) и проковывают. При этом предварительно выжимают жидкий шлак, а затем в результате интенсивной проковки проводят собственно сварку пластин.

После первой сварки пакета пластин его расковывают на полосу и разрубают на несколько частей, которые снова складывают стопкой и проводят повторную горячую проковку. Этот процесс повторяют до тех пор, пока не наберут необходимое количество слоев стали и железа в изделии. В частности, если первоначально в пакете было 8 слоев, то после первой проковки их становится 16, после второй 32, после седьмой 1024 и т.д. Соотношение железа и сталей разных марок может быть различным в зависимости от опыта работы и желания кузнеца. Поэтому и свойства клинков работы разных мастеров весьма различные.

С латинского «damascus» соответствует русскому «дамаск» в значении «сварной булат». По химическому составу, аналогично булату, «дамаск» подразделяется на «углеродистый» и «нержавеющий».

Сочинение «О литой стали»

Уроки глубочайшего поражения русской армии вначале войны 1812 года не прошли бесследно. Впоследствие по Указу Императора Александра I формируется группа российских металлургов, ученых и военных специалистов по раскрытию секрета булатной (дамасской) стали, необходимой для вооружения булатным холодным оружием солдат и кавалерию русской армии. Возглавил эту группу П.П. Аносов.

Павел Петрович Аносов поступил на Златоустовскую оружейную фабрику в момент, когда состоялось правительственное решение о том, что «всё нужное для войск белое оружие будет готовиться на Златоустовской фабрике»… (Указ Императора Александра I № 26.718 от 07 марта 1817 г.):

«26.718. – Марта 7. Именный, данный Военному Министру. – *О приготовлении белаго оружия для войск на одной только фабрике, при Златоустовском заводе устроенной.*

При Златоустовском заводе, от Горнаго Управления зависящем, устроена фабрика, имеющая преимущественную удобность приготовлять для войск белое оружие, как по искусству мастеров своих, так и по особенной доброте стали, там выделываемой.

Во внимании сего признав за лучшее, чтобы оружие такого рода, именно: палаши, сабли, пики, тесаки и саперные ножи с пилами, в потребной ежегодной пропорции их, делаемы были на одной только фабрике по образцам, вновь Мною утвержденным и при сем препровождаемым; а заводы оружейные: Тульский, Сестрорецкий и Ижевский занимались бы уже деланием единственно огнестрельнаго оружия, Я повелеваю вам: …

2) Дело белаго оружия на Тульском, Сестрорецком и Ижевском заводах прекратить, приняв однако все то, которое начато уже работаю, дабы заводы не остались в потере»…[8].

Уже в самом начале на фабрике делали палаши кирасирские и драгунские, шпаги офицерские, пики уланские и казачьи, охотничьи ножи.

Для получения качественной клинковой стали возможны два пути, по которым шли все, кто до Аносова искал путей производства подобной стали: один – *насыщение* относительно чистого железа известным количеством углерода; другой – *удаление* из чугуна некоторого количества углерода, а также всех или части содержащихся в чугуне вредных примесей. Метод, который решил применить Аносов, представляет собой комбинацию обоих этих способов. Но и в тот и в другой он внёс принципиально новые приёмы, основанные на отличном понимании химических процессов, происходящих при томлении или свежевании. Именно *научное проникновение в проблему* дало ему основания подвергнуть ревизии некоторые воззрения таких в то время авторитетов, как Реомюр и Ринман [9].

Выводы

1. Уроки глубочайшего поражения русской армии вначале войны 1812 года показали, что полностью отсутствовало холодное оружие (сабли, палаши, тесаки), так необходимое для вооружения русской кавалерии. А об оснащении кирасиров булатными клинками и речи быть не могло.

2. По Указу Императора Александра I формируется группа российских металлургов, ученых и военных специалистов по раскрытию секрета булатной (дамасской) стали, необходимой для вооружения булатным холодным оружием солдат и кавалерию русской армии. Возглавил эту группу П.П. Аносов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Египетская экспедиция 1798-1801 (поход Наполеона Бонапарта в Египет и Сирию) // Большая советская энциклопедия, Т.15, второе издание. – Государственное научное издательство «БСЭ», 1952. – С. 464.

2. Тарле Е.В. Собрание сочинений. В10-ти т. Т. 7 // Е.В. Тарле. Нашествие Наполеона на Россию. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1959. – 866 с.

3. ГПБ, рукописный отд. арх. К.А. Военского, 1, №281. О раненых, находящихся в Смоленской губернии, в городе Вязьме, папка *Разные сведения по 1812 г. Козодовлев – Александру I, 7 августа 1812 г.* Копия.

4. ГПБ, рукописный отд. арх. Н.К. Шильдера, К-9, №11. К истории войны 1812 г.

5. Апасов А.М. История развития металлургии: учебник / А.М. Апасов; Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета. – 2-е изд. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 506 с.

6. http://www.arhangelskie.com./stat_1.html.

7. http://bladesmagic.spb.ru/n_termin.html.

8. Полное собрание законов Российской Империи. Собрание Первое. 1649 – 1815 гг. (в 45 томах). *Россия в подлиннике.* АНО «Руниверс». – Первое издание 1830 г., составленное под руководством М.М. Сперанского, включает более 30 000 законодательных актов с 1649 по 1825 г. (45 томов) – время правления Алексея Михайловича – Александра I (33 тома).

9. Пешкин И.С. Великий русский металлург П.П. Аносов 1799-1851 / Под ред. академика Н.Т. Гудцова. – Челябинское областное государственное издательство, 1951. – 276 с.

УДК 658.669.1(075)

Р.А. Гизатулин

Новокузнецкий филиал-институт Кемеровского государственного университета, г.Новокузнецк

РЕЦЕНЗИЯ НА УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ «ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЕКТНЫХ РЕШЕНИЙ В ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ И ФЕРРОСПЛАВНЫХ ЦЕХАХ» (АВТОРЫ: МУСАТОВА А.И., ЮДИНА Е.П.) – НОВОКУЗНЕЦК: ИЗД. ЦЕНТР СИБГИУ, 2010 г. – 309 с.

В настоящее время рыночная экономика выдвигает ряд первостепенных задач развития предприятия, которые должны решать руководители и специалисты на основе кардинального улучшения уровня профессиональной подготовки управленческих кадров. В связи с этим от специалистов, работающих на предприятиях и в организациях сферы материального производства, требуется широкий технический, организационный и экономический кругозор, умение ориентироваться в постоянно меняющейся рыночной среде. Для выполнения указанных задач требуется выбор оптимальных управленческих решений, которые заключаются в ретроспективной оценке показателей хозяйственной деятельности промышленных предприятий, подразделений (в том числе электросталеплавильных и ферросплавных цехов), а также пути совершенствования организации и планирования производства. Эти требования составляют структуру рецензируемого учебного пособия для студентов специальности «Металлургия черных металлов» при изучении дисциплины «Управление производством», при выполнении курсовой и выпускной квалификационной работы.

Учебное пособие состоит из пяти основных частей. В первой части рассмотрены методологические основы курсового и дипломного проектирования на базе двух подходов: модельного и реального, в которых приводятся общие положения, требования и перечень информационных материалов для выполнения работ (проектов). Во второй части излагаются теоретические основы управления производством. В третьей части приводится методика выполнения технико-экономического анализа работы действующего объекта, в четвертой – методика планирования производственной программы цеха, рекомендуются организационно-технические мероприятия, направленные на улучшение показателей производственной программы цеха. В последней части рассчитываются проектные технико-экономические показатели цеха, излагается методика пересчета себестоимости единицы продукции после разработанных мероприятий и методика определения точки безубыточности производства продукции, дается оценка экономической эффективности проектных

решений, основанная на современных методах инвестирования, приводятся контрольные вопросы.

Авторы учебного пособия рассматривают новые формы интеграционных процессов на промышленных предприятиях и основные направления их реструктуризации, оценивают черную металлургию, как отрасль сложной открытой производственно-хозяйственной системы. В работе отмечены преимущества в активном развитии электросталеплавильного производства и необходимые условия для развития ферросплавного производства. Рассмотрены особенности организации и нормирования производственных процессов на металлургических предприятиях. Показана роль анализа хозяйственной деятельности и использование графических и экономико-математических моделей в управлении производством для принятия обоснованных управленческих решений.

Положительной особенностью учебного пособия является представленная методика исследования организации производственных процессов и материальных потоков в электросталеплавильных и ферросплавных цехах, приведены авторские схемы декомпозиции конкретных производственных операций с подробным алгоритмом их построения, а также в качестве примера показаны схемы организации материальных потоков в цехах. Следует отметить значительный уровень освещения практических вопросов, актуальных в рыночной экономике, связанные с комплексным решением задач технического, технологического и организационного характера в рамках производственных условий. Реализация этих вопросов показана на примерах конкретных объектов, что дает возможность студентам подробно изучить действующие системы для выявления и ликвидации «узких мест» с целью повышения эффективности управления производством, а также обоснованности принимаемых проектных решений.

Инновационный тактовый и декомпозиционный подходы, разработанные авторами, приведены в учебном пособии с целью совершенствования организации и планирования производства и оценки экономической эффективности проектных решений выполнены на высоком методическом уровне. Наряду с общепринятыми методиками в учебном пособии представлены авторские методики по расчету тактов работы оборудования, выбора единого такта и интенсивного его использования, по планированию производственной программы, по расчету проектной себестоимости продукции. Методики сопровождаются формулами, таблицами, рисунками (с цифровыми значениями на конкретных примерах). Разработанный авторами методологический подход к системному исследованию организации производственных процессов, к нормированию и планированию технико-экономических показателей работы сталеплавильных и ферросплавных цехов изложен в доступной форме для изучения, освоения и использования в учебном процессе.

Пособие рекомендуется студентам технических и экономических специальностей при выполнении самостоятельных и контрольных работ, в процессе курсового и дипломного проектирования, при подготовке к зачетам и экзаменам для всех форм обучения.

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 заголовок и размещаемых в тексте по мере упоминания. Не рекомендуется делить головки таблиц по диагонали и включать графу «№ п/п».

Перечень литературных источников должен быть минимальным. 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 реферируется в РЖ «Металлургия», зарегистрирован в Международном центре «Международной стандартной нумерации сериальных изданий (International standard serial numbering – ISSN)», ему присвоены ISSN 2073–2848 (печатный), 2078-2241 (online). Дополнительная информация о сборнике научных трудов представлена на сайте СибГИУ **http://www.sibsiu.ru** в разделе «Издательская деятельность».

Срок представления материалов для следующего выпуска «Вестника горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии» – до 20 сентября 2013 г. Статьи направлять главному редактору по адресу: ГОУ 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 16.04.2013 г.

Формат бумаги 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 11,6 Уч.-изд.л. 12,4 Тираж 300 экз. Заказ № 186

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.
Издательский центр СибГИУ