

Анализ современной территориальной структуры природопользования геосистем бассейна реки Сарысу не является конечным результатом наших исследований. Сведения, полученные при анализе структуры природопользования, будут интерпретированы с позиций прикладной географии для разработки оптимальной структуры природопользования с учетом показателей степени антропогенной нагрузки на геосистемы, устойчивости геосистем к антропогенным воздействиям и прогнозируемых тенденций динамики геосистем в условиях антропогенных воздействий.

Список литературы

1. Горшков С.П. Экзодинамические процессы освоенных территорий. – М.: Недра, 1982. – 286 с.
2. Использование водных ресурсов, водные и водохозяйственные мероприятия // В кн.: Схема комплексного использования и охраны водных ресурсов бассейна р. Сарысу с притоками / Комитет по водным ресурсам РК. – Алматы, 2006. – Т. III, кн. 3. – 125 с.
3. Гальперин Р.И. Материалы по гидрографии Казахстана / Р.И. Гальперин, М.М. Молдахметов. – Алматы, 2003. – 83 с.
4. Достай Ж.Д. Природные воды Казахстана: ресурсы, режим, качество и прогноз // Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление: в 21 т. – Алматы, 2011. – Т. 2. – 306 с.
5. Территориальное перераспределение водных ресурсов Казахстана: возможность и целесообразность // В кн.: Меjbассейновые и трансграничные переброски речного стока: состояние и перспективы / под науч. ред. И.М. Мальковского. – Алматы, 2011. – 414 с.

Получено 16.08.2017

по страницам



АВТОМОБИЛЬ НА ТРЯПКАХ

Тонну старого тряпья, например изношенной или вышедшей из моды одежды, можно посредством процесса, разработанного в Японии, превратить в 700 литров горючего для автомобиля. Хлопчатобумажные, льняные и другие ткани на основе растительных волокон состоят главным образом из целлюлозы. А молекула целлюлозы представляет собой цепочку из множества молекул сахара – глюкозы. Глюкоза сбраживается в этиловый спирт, который заливается в бак автомобиля. Фирма разместила в 2100 торговых центрах Японии ящики для сбора ненужной одежды. На острове Кюсю заработал завод, за год усваивающий 2000 тонн тряпок. Сейчас японцы работают над методом переработки в горючее и отходов из синтетических тканей.

«Наука и жизнь» № 10, 2017



УДК 621. 785. 54

Д.Л. Алонцева, Н.В. Прохоренкова, А.В. Русакова, А.Л. Красавин, А.Т. Кадыролдина
Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск
Ю.С. Борисов, С.Г. Войнарович, А.Н. Кислица
Институт электросварки им. Е.О. Патона, г. Киев

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МИКРОПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕДИЦИНСКОЙ ПРОДУКЦИИ**

В статье описывается оборудование и технология микроплазменного нанесения биосовместимых покрытий из порошковых и проволоочных материалов на медицинские имплантаты и инструменты. Авторы обсуждают перспективы внедрения технологии для производства медицинских изделий.

Бұл мақалада медициналық имплантаттарға және құрылғыларға арналған ұнтақты және сымды материалдардан биоүйлесімді жабындарды микроплазмалы жағу технологиялары мен қондырғылары сипатталады. Авторлар медициналық өнімдер өндіру үшін технологияны енгізу болашағын талқылауда.

This paper describes the equipment and technology of microplasma spraying from powder and wire materials for applying biocompatible coatings for medical implants and instruments. The authors observe the challenges and prospects of the implementation of the technology for manufacturing of medical products.

Ключевые слова: медицинские имплантаты, микроплазменные методы напыления покрытий, промышленный робот, биосовместимые покрытия, микротвердость.

В настоящее время способы газотермического напыления покрытий различного назначения активно развиваются во всем мире [1-3]. Как отмечается в работе [1], правильно нанесенные газотермические покрытия имеют множество применений и ряд преимуществ перед покрытиями, полученными конкурирующими методами, а именно позволяют наносить в виде покрытий широкий диапазон материалов, в том числе металлы, сплавы, керамику, пластмассы и композитные структуры, состоящие из металлов, керамики и пластмасс, а также обеспечивают широкий диапазон толщин покрытий: от десятков микрон до нескольких миллиметров. Газотермические покрытия эффективно повышают износостойкость и коррозионную стойкость поверхности, а также ее устойчивость к окислению и коррозии при высоких температурах. В то же время оборудование для термического напыления относительно дешево по сравнению с конкурирующими процессами нанесения покрытий и в ряде случаев может быть сделано в мобильном варианте. Процесс обработки поверхности удешевляется за счет высоких скоростей осаждения материала покрытия на подложку (нормальная практика - от 2 до 7 кг/ч). Весьма существенно, что термическое напыление является относительно «холодным» процессом, и подложки обычно не нагреваются выше 65 °С, что обеспечивает их минимальную термическую деградацию [1, 2].

Как отмечается рядом исследователей и обобщенно показано в работах [1-3], основными недостатками покрытий, полученных газотермическими методами, является их повышенная пористость и не всегда хорошая адгезия с подложкой. Пористость иногда мо-

жет быть полезной, как в случаях с удержанием масла на поверхностях подшипников, для химически активных структур, таких, как батареи, для обеспечения надежной фиксации ортопедических имплантатов в кости за счет прорастания в поры костной ткани и т. д., однако в этих случаях она должна быть контролируемой.

Проблемой для внедрения технологий газотермического напыления является обработка поверхностей сложных конфигураций. Для сложных геометрий требуются автоматизированные манипуляции с горелкой и/или подложкой с роботизированным управлением для надлежащей обработки поверхности [1]. Для получения оптимальных покрытий методами термического напыления требуется проводить несколько последовательных технологических процессов [1-3]. Например, для обеспечения надлежащего сцепления покрытия важно, чтобы подложка была предварительно подготовлена, например, увеличена ее шероховатость посредством пескоструйной обработки или каким-либо другим способом. Ряд покрытий требуют дополнительной термообработки или их уплотнения после нанесения.

Обобщая результаты, представленные в работах [1-3], можно сказать, что технологии газотермического напыления включают подбор и использование оборудования (плазмотроны, источники питания, манипуляторы и т. д.), материалов (порошки, проволока или прутки), а также техническое и технологическое ноу-хау (опыт). Только тогда, когда все эти ключевые компоненты технологии используются правильно, можно получить хорошее покрытие с контролируемой структурой и хорошей адгезией.

Одним из основных методов газотермического нанесения покрытий является плазменное напыление. Наиболее часто для этой цели используются плазмотроны, генерирующие турбулентную плазменную струю с электрической мощностью до 200 кВт и диаметром пятна напыляемого материала 15...30 мм. Применение таких плазмотронов для напыления деталей малых размеров или тонкостенных деталей может привести к их перегреву и короблению ввиду высокой тепловой мощности плазменной струи. Кроме того, в случае напыления малоразмерных деталей или локальных участков поверхности (5... 10 мм и менее) возникают большие потери напыляемого материала и требуются дополнительные операции по маскированию участков, не подлежащих напылению. Эти обстоятельства привели к разработке ИЭС им. Е.О. Патона нового способа газотермического нанесения покрытий – микроплазменного напыления (МПН) [4]. Среди различных существующих процессов плазменного напыления метод МПН, в частности, характеризуется малым диаметром пятна напыления (1 ... 8 мм) и малой (до 2 кВт) мощностью плазмы, что обеспечивает низкое поступление тепла в подложку [1-4]. Эти характеристики очень привлекательны для нанесения покрытий на мелкие детали с высокой точностью, в частности для нанесения биосовместимых покрытий при изготовлении медицинских имплантатов. Очевидно, что данные технологии должны обеспечивать стабильное качество покрытий в связи с высокими требованиями, предъявляемыми к продукции медицинского назначения.

Целью данной работы была разработка технологии роботизированного микроплазменного нанесения биосовместимых покрытий на медицинские имплантаты и инструменты.

В течение нескольких лет в ИЭС им. Е.О. Патона был выполнен комплекс конструкторских и технологических работ, в результате которых был разработан ряд установок микроплазменного напыления (МПН-001, МПН-002, МПН-003). Установка МПН последнего поколения МПН-004 включает источник питания с блоком водяного охлаждения, блок управления, микроплазмотрон с выносным, поворотным охлаждаемым анодом (на конструкцию микроплазмотрона получен патент [4]), а также взаимозаменяемый ме-

ханизм для подачи проволоки и порошковый дозатор МПД-004. Особенностью процесса МПН является низкая потребляемая мощность (мощность микроплазмотрона МП-004 достигает 2,5 кВт) и возможность нанесения покрытий при ламинарном режиме истечения струи с использованием в качестве плазмообразующего газа чистого аргона. В связи с этим, а также с конструкцией микроплазмотрона, процесс МПН обладает следующими отличительными характеристиками:

- поскольку угол раскрытия ламинарной плазменной струи составляет всего $2...6^\circ$ (вместо $10...18^\circ$ для турбулентных плазменных струй) и диаметр сопла невелик ($1...2$ мм и менее), то возможно уменьшить размер пятна напыления до $1...8$ мм;
- низкая тепловая мощность микроплазменной струи позволяет уменьшить нагрев основы, что обеспечивает возможность нанесения покрытий на изделия малых размеров и изделия с тонкими стенками без излишнего локального перегрева и коробления;
- использование микроплазмотрона с выносным анодом позволяет осуществлять подачу напыляемого материала непосредственно в дуговой разряд, самую высокотемпературную область плазменной струи, что позволяет наносить такие тугоплавкие материалы, как Al_2O_3 , ZrO_2 , W;
- применение струи защитного газа аргона позволяет снизить степень окисления напыляемого материала;
- ламинарная плазменная струя имеет низкий уровень звука ($30...50$ дБ), что позволяет использовать оборудование для МПН без специальной шумоизолирующей камеры;
- оборудование обладает высокой мобильностью ввиду наличия собственной системы охлаждения. Для работы установки необходимо наличие 1 баллона сжатого аргона и сети переменного тока 220 В (380 В), 50 Гц.

В качестве исходных материалов для напыления могут использоваться как порошки, так и проволоки.

В рамках развития современных технологий Восточно-Казахстанским государственным техническим университетом (ВКГТУ) им. Д. Серикбаева был подготовлен опытный лабораторно-промышленный комплекс плазменной обработки материалов на основе промышленного робота. Промышленный робот Kawasaki RS-010LA (Kawasaki Robotics, Япония) представляет собой устройство, состоящее из подвижных частей с шестью степенями свободы для перемещения по заранее заданному профилю, управляется посредством программируемого контроллера E40F-A001. На руке робота смонтирован микроплазмотрон МП-004 производства ИЭС им. Е.О. Патона, Украина для нанесения порошковых или проволоочных покрытий. Монтаж комплекса произведен ТОО «Innotech», Казахстан. Характеристики робота-манипулятора Kawasaki RS-010LA: количество степеней подвижности - 6; точность позиционирования - 0,06 мм; максимальная линейная скорость - 13100 мм/сек; зона досягаемости - 1925 мм; грузоподъемность - 10 кг.

Материалом исследования служили исходные материалы для получения покрытий: порошки, проволоки и полученные из них методом МПН покрытия, а также подложки (в большинстве случаев использовали подложки из стали 3, обработанные пескоструйным методом). Диапазон используемых материалов был достаточно широким, чтобы обеспечить отработку технологических процессов для разных материалов.

Для анализа структуры и состава формируемых методом МПН покрытий были использованы методы электронной просвечивающей и сканирующей микроскопии с элементным анализом, рентгеноструктурный фазовый анализ и оптическая микроскопия. Исследовалась микротвердость покрытий и подложек.

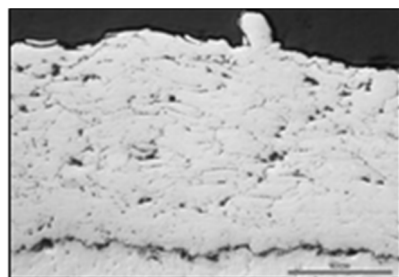
Накопленный в ИЭС им. Е.О. Патона и в ВКГТУ им. Д. Серикбаева опыт МПН различных материалов [4-10] свидетельствует о возможности наносить таким методом ши-

рокий круг покрытий из металлов (Co, Ni, Ti, W, Mo и т.д.), Ti-, Co-, Ni-сплавов, оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2), карбидов (WC , Cr_3C_2), биокерамики (гидроксиапатит, трикальций-фосфат). Свойства некоторых МПНприведены в табл. 1 и 2. Микроструктуры некоторых покрытий, полученных методом микроплазменного напыления из порошка (а-г) и из проволоки (д, е), показаны на рис. 1. Установлено, что коэффициент использования напыляемого материала при МПН составляет 0,6...0,9.

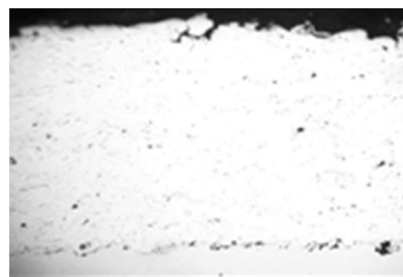
Таблица 1

Микротвердость и содержание кислорода микроплазменных покрытий из проволоки диаметром 0,3 мм

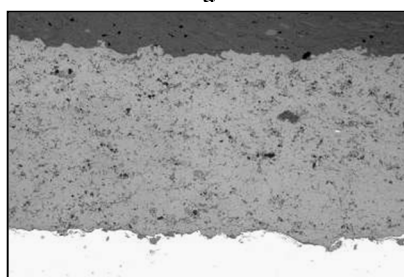
Напыляемый материал	Микротвердость, $HV_{0,05}$, МПа	Содержание кислорода, %
Inconel 82	303...370	2,9...5,8
W	1880...2060	3,3...13,8
NiCr ($Ni_{80}Cr_{20}$)	309... 361	3,1... 15,1
Ti	320...550	0,88...2,8



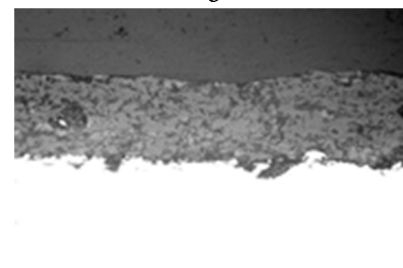
а



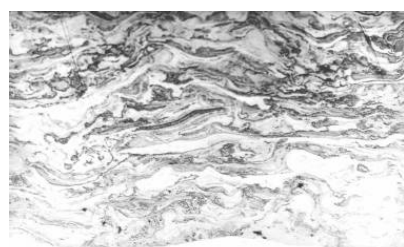
б



в



г



д



е

Рисунок 1 - Микроструктуры покрытий, полученных методом микроплазменного напыления:
А - Мо; б - Inconel 718; в - $ZrO_2-Y_2O_3$; г - гидроксиапатит; д - медь; е - нихром ($Ni_{80}Cr_{20}$)

Таблица 2

Микротвердость микроплазменных покрытий из порошка

Напыляемый материал	Микротвердость, HV _{0,05} , МПа
NiCrBSi(Castolin 18972)	9500...12500
WC-12Co	11450...14500
Inconel 718	2170...2830
Cr ₃ C ₂ +Ni ₈₀ Cr ₂₀	10300±1480

В ИЭС им. Е.О. Патона разработана технология нанесения биосовместимых покрытий на эндопротезы тазобедренного сустава (рис. 2,а,б), внедренная в производстве таких эндопротезов на АО «МОТОР СИЧ» (Киев, Украина), а также технологии нанесения биосовместимых покрытий на имплантат для межтелового спондилодеза (рис. 2,в) и стоматологические имплантаты (рис. 2,г) [5, 6].



а



б



в



г

Рисунок 2 - Примеры изделий с биосовместимым покрытием, нанесенным микроплазменным методом в ИЭС им. Е.О. Патона: а, б - компоненты эндопротеза тазобедренного сустава; в - имплантат для межтелового спондилодеза; г - стоматологические имплантаты

В ВКГТУ им. Д. Серикбаева были получены опытные образцы покрытий из порошков гидроксиапатита, а также проволоки и порошков сплавов на основе титана, кобальта и никеля с использованием роботизированного комплекса микроплазменной установки. Чтобы решить проблему обеспечения желаемой траектории источника плазмы, было разработано программное обеспечение [7], которое преобразует чертежи, сделанные в Auto-

CAD и Compass, в команды для контроллера робота. Получен успешный опыт нанесения покрытий из порошков и/или проволок биосовместимых материалов с использованием данного комплекса, результаты опубликованы в работах [8-10].

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы. Разработано оборудование и технология микроплазменного напыления для нанесения биосовместимых покрытий на медицинские имплантаты и инструменты. В качестве материалов для нанесения покрытий могут быть использованы как проволоки, так и порошки биосовместимых материалов. Использование метода микроплазменного напыления в данном случае может обеспечить нужную и контролируемую пористость данных покрытий. Для успешного нанесения биосовместимых покрытий со стабильными характеристиками на детали сложной формы, какими являются имплантаты и медицинские инструменты, необходимо обеспечить равномерное перемещение плазматрона по сложной траектории вдоль напыляемой поверхности изделия. Для этой цели становится необходимым оснащение установки для напыления роботом-манипулятором и соответствующим программным обеспечением, как это было сделано в ВКГТУ им. Д. Серикбаева. Таким образом, использование данного роботизированного комплекса и разработанной нами технологии микроплазменного прецизионного нанесения покрытий позволяет наносить биосовместимые покрытия с контролируемой пористостью на медицинские имплантаты и инструменты, изготовленные из медицинских титановых сплавов производства казахстанского предприятия АО «УК ТМК», мирового лидера по производству титана.

Благодарность: исследование проведено при финансовой поддержке Комитета науки МОиН РК в рамках программно-целевого финансирования по научно-технической программе «Целевая научно-техническая программа Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева, ориентированная на разработку новых видов продукции для производства на ведущих промышленных предприятиях Восточно-Казахстанской области» на 2017-2019 годы, по подпрограмме 0006/ПЦФ-17 «Выпуск титановой продукции для дальнейшего использования в медицине».

Список литературы

1. Introduction to Coating Design and Processing / R.C. Tucker, Jr., editor// ASM Handbook, Volume 5A, Thermal Spray Technology, 2013. - P.76-88.
2. Vardelle A., Moreau Ch., Nickolas J., Themelis A. Perspective on Plasma Spray Technology Plasma Process, 2015. - P. 491–509.
3. Lugscheider E, Bobzin K., Zhao L. and Zwick J. Assessment of the Microplasma Spraying Process for Coating Application Advanced Engineering // Materials Special Issue: Thick Coatings for Thermal, Environmental and Wear Protection, Volume 8, Issue 7.- 2006, P. 635–639.
4. Пат. UAВ23K10/00. Плазмотрон для напылення покриттів / Ю.С. Борисов, С.Г. Войнарович, О.О. Фомакін, К.А. Ющенко (Україна (UA)); № 2002076032; Заявл.19.07.2002р.; Опубл. 16.06.2003. - Бюл. № 6.
5. Влияние параметров микроплазменного напыления на структуру, фазовый состав и текстуру покрытий из гидроксиапатита // Автоматическая сварка. – 2008. – № 4. – С.15 – 20.
6. Ющенко К.А. Двухслойное биокерметное покрытие титан-гидроксиапатит / К.А. Ющенко, Ю.С. Борисов, С.Г. Войнарович и др. // Автоматическая сварка. – 2011. – № 12. – С. 46–49.
7. Нурекинов Д.М., Красавин А.Л., Алонцева Д.Л. Свидетельство ИС 009030 о государственной регистрации на объект авторского права под названием «Конвертер для перевода чертежей DXF-формата в AS-язык робота-манипулятора Kawasaki RS010L» (программа для ЭВМ), запись в реестре № 1490 от 21 июня 2017 г.
8. Алонцева Д.Л. Автоматизированное прецизионное нанесение мультифункциональных порошковых покрытий и модификация поверхности микроплазмой / Д.Л. Алонцева, А.В. Русакова, А.Л. Красавин и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. - Т. 14. - № 1. - С. 88-949.

9. Borisov Yu., Voinarovych S., Kisliitsa A., Alontseva D., Kolesnikova T., N. Prokhorenkova N., Kadyroldina A. Development of a Technology of Micro Plasma Spraying of Biocompatible Coatings for Manufacturing of Medical Implants // 10th International Conference New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation NEET 2017, Zakopane, Poland, June 27 – 30, 2017. – P.28.
10. Alontseva D., Krasavin A., Prokhorenkova N., Kolesnikova T. Plasma – Assisted Automated Precision Deposition of Powder Coating Multifunctional Systems // Acta Physica Polonica A, 2017 (in press).

Получено 31.08.2017

УДК 669.22

З.М. Ахметвалиева, Н.А. Куленова

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск (Республика Казахстан)

Я. Такасаки

Университет Акита, г. Акита (Япония)

Е.Л. Фокина

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург (Российская
Федерация)

К.Л. Мудаширу

Даремский университет, г. Дарем (Великобритания)

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОТХОДАМИ В КАЗАХСТАНЕ

Истощение мировых запасов минерального сырья и обострение экологической ситуации постепенно привело к проблеме поиска альтернативных источников сырья для получения металлов. Отходы электронной промышленности по своему составу являются привлекательным источником цветных, редких и благородных металлов. В Казахстане на сегодня только зарождаются предпосылки методов эффективной и комплексной переработки электронных отходов. В данной статье приводятся результаты комплексных исследований электронных отходов, в частности печатных плат и автомобильных микросхем.

Минералдық шикізаттың әлемдік қорларының таусылуы және экологиялық жағдайлардың шиеленісуі біртіндеп металдарды алудың балама көздерін іздеу проблемаларына әкелді. Электрондық өнеркәсіптің қалдықтары өздерінің құрамы бойынша түсті, сирек және асыл металдардың қолайлы шикізат көзі болып келеді. Бүгінгі таңда Қазақстанда электрондық қалдықтарды тиімді және кешенді өңдеудің алғышарттары енді ғана туындай бастады. Берілген мақалада электрондық қалдықтарды, соның ішінде баспасөз платалары және автомобиль микросхемаларын кешенді өңдеудің нәтижелері келтірілген.

The depletion of world reserves of mineral raw materials and the aggravation of the ecological situation gradually led to the problem of searching for alternative sources of raw materials for the production of metals. Wastes of the electronics industry are an attractive source of non-ferrous, rare and noble metals in its composition. Today, in Kazakhstan, only prerequisites for effective and comprehensive processing of electronic waste are emerging. This article presents the results of a comprehensive study of electronic waste, in particular, printed circuit boards and automotive circuits.

Ключевые слова: электронные отходы, утилизация отходов, печатные платы, Базельская конвенция, термический анализ.

Отходы электронной промышленности включают широкий спектр вышедших из срока эксплуатации электронных и электротехнических изделий - компьютерная периферия, аудио- и стереооборудование, видеокамеры, телевизоры, принтеры, сканеры, различные

телефонные устройства и гаджеты. Они содержат десятки токсичных компонентов, включая следующие тяжелые металлы: свинец, кадмий, ртуть, мышьяк и др., а также вредные химические вещества (полихлорированные бифенилы (ПХБ) и бромированные антипирены (BFR) [1]. В последнее время отходы электронной промышленности рассматриваются в качестве вторичных ресурсов для получения цветных металлов с попутным извлечением благородных металлов, таких как золото, серебро, палладий и т.д. [2, 3].

Основным компонентом всех электронных устройств являются печатные платы (ПП), а их составляющие могут быть условно разделены на металлические фракции (МФ) и неметаллические фракции (НМФ). Неметаллические фракции в основном представляют собой полимеры, стекла, волокна и другие добавки, всего около 70% (вес). По традиционной технологии переработки НМФ отправляются в отвалы после процесса отделения от металлических фракций, образуя таким образом вторичный загрязнитель. Обработанные неметаллические фракции содержат тяжелые металлы и опасные вещества, которые интегрируются в процессе переработки и впоследствии загрязняют окружающую среду после транспортировки их в отвалы. Металлические фракции составляют медь ~ 16%, припой ~ 4%, железо ~ 3%, свинец ~ 2%, никель ~ 2%, серебро ~ 0,05%, золото ~ 0,03%, палладий ~ 0,01%, другие (сурьма, висмут и т.д.) < 0,01% [4]. В 1 тонне печатных плат насчитывается около 20% меди и 250 г золота [2].

В рамках собственных исследований был проведен ICP-OES анализ химического состава печатных плат различных электронных изделий (автомобильные микросхемы, компьютерные печатные платы и т.д.), который обнаружил содержание меди ~ 33 %, железа ~ 5,5 %, цинка ~ 2 %, свинца ~ 2 %, серебра ~ 0,14 % и др (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав объекта исследований (ICP-OES анализ)

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Ag	0,14	Al	5,50	As	0,04	B	0,73
Ba	0,96	Ca	3,98	Co	0,01	Cr	0,02
Cu	32,87	Fe	5,49	Ga	0,01	K	0,54
Li	0,17	Mg	0,11	Mn	0,13	Na	0,35
Ni	0,69	P	0,84	Pb	2,05	Rb	0,12

После присоединения Казахстана к Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением перед страной встала новая задача внедрения способов рециркуляции или утилизации металлсодержащих отходов [4]. Учитывая уровень высокой токсичности вредных веществ, особенно при горении или бесконтрольной переработке, Базельская конвенция отнесла электронные отходы в группу опасных и разработала рамки для контроля за трансграничной перевозкой [5]. Для Казахстана сложились типичные трудности, через которые уже прошли развитые страны, такие как организация сбора, сортировка и переработка на заводах с целью извлечения металлов и полезных компонентов или утилизация без нанесения ущерба окружающей среде.

В данной работе приводятся результаты комплексных исследований образца печатных плат различных электронных изделий.

С целью изучения изменения свойств материалов под воздействием температуры был проведен синхронный термический анализ, включающий дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА/ТГ-анализ). Предварительный анализ исходной пробы показал, что на кривой ДСК наблюдается значительный экзотермический эффект в интервале температур 400-450 °С (рис. 1). Этот эффект предположительно связан с выделением большого количества тепла за счет выгорания органических компонентов.

Результаты ТГА показали образование небольшого пика в области температур 450-500 °С, который с учетом химического состава (~33% Cu) свидетельствует об окислении монооксида меди (рис. 2). Монооксид меди, как и металлическая медь, входит в состав печатных плат в связи с обязательной металлизацией при их производстве.

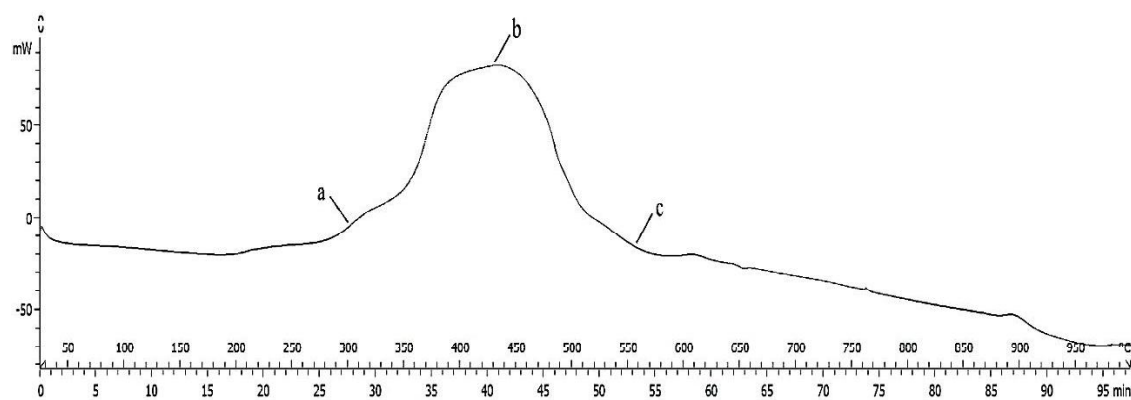


Рисунок 1 – Результаты ДСК исходной пробы объекта исследований
(a – начало экзоэффекта; b - пик эффекта; c – окончание эффекта)

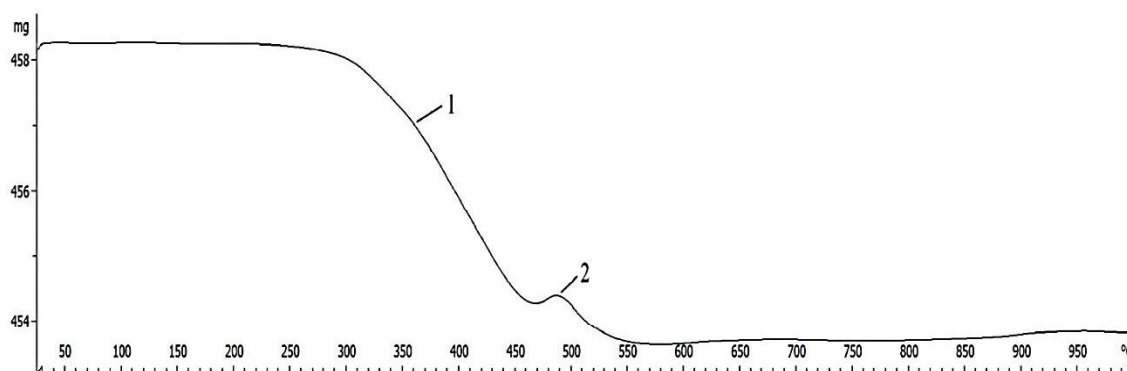


Рисунок 2 – Результаты ТГА исходной пробы объекта исследований
(1 – потери массы, процесс выгорания органики; 2 – пик фазового перехода, окисление Cu_2O)

Поскольку термический анализ такого типа материала ранее не был исследован и не был описан в научной литературе, была разработана специальная методика термического анализа образца отходов электронной промышленности на примере данного объекта исследований.

Для устранения экзотермического эффекта, наблюдаемого при ДСК исходной пробы, был подготовлен новый объект исследования путем предварительного удаления органической фазы методом прокаливания в муфельной печи при 450 °С. Время выдержки в печи было определено по скорости окисления органического компонента в исходной пробе (рис. 1) и составило приблизительно 1 час.

Комплексный термический анализ объекта исследований после прокаливания показал четыре ступени изменения массы на кривой ТГА (рис. 3). Первой ступени отвечает увеличение массы на 0,19%. Предположительно этот переход связан с остаточным окислением органической фазы. На второй ступени в интервале температур 380-400 °С наблюдаются потери массы в количестве 0,84%. Оба эффекта, окисление и последующее разложение (первая и вторая ступени на кривой ТГА), авторы относят к одному процессу разложения оставшейся органической фазы.

На третьей ступени наблюдается увеличение массы на 0,55% (0,22 мг) в интервале температур 600-700 °С, то есть протекает реакция окисления.

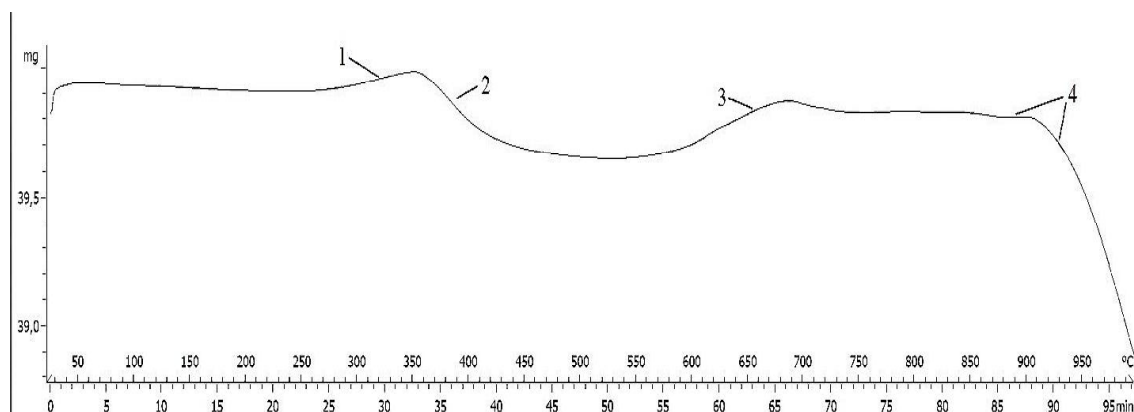


Рисунок 3 – Результаты ТГА объекта исследований после прокаливания при 450 °С (1 – первая ступень, увеличение массы 0,19% (0,077 мг); 2 – вторая ступень, потери массы 0,84% (-0,34 мг); 3 – третья ступень, увеличение массы на 0,55% (0,22 мг); 4 – четвертая ступень, потери массы 2,47 % (-0,99 мг)

Методом рентгенофазового анализа (РФА) проведены полуколичественные оценки содержания отдельных фаз в сложной многофазной смеси (табл. 2). На основании результатов анализа можно предположить, что третья ступень отвечает процессу окисления оксида двухвалентного железа по реакции:



Таблица 2

Данные РФА объекта исследований после прокаливания при 450 °С

№	Название	Химическая формула	Содержание, % (полуколичественный анализ)
1	Медь	Cu	2
2	Оксид меди	CuO	45
3	Кварц	Si O ₂	21
4	Вюстит	Fe O	6
5	Титан	Ti	14
6	Серебро, кальций	Ag ₈ Ca ₃	12

По уравнению химической реакции (1) рассчитано, что увеличению массы в количестве 0,22 мг соответствует 1,98 мг оксида железа. По данным РФА количество оксида железа определено как 6%, тогда как по результатам комплексного термического анализа составляет 10%. Таким образом, метод комплексного термического анализа уточняет значение количества оксида железа.

При всем при этом на кривой ТГ-анализа исходной пробы переход изменения массы не наблюдается (рис. 2). Авторы объясняют это тем, что выгорание органических компонентов в пробе без предварительного прокаливания создает восстановительную среду и препятствует окислению оксида железа.

На четвертой ступени наблюдаются потери массы в количестве 2,47% (-0,99 мг) в интервале температур 880-1000 °С, что гипотетически отвечает реакции диссоциации оксида меди II (CuO) с потерями кислорода и обратный переход в оксид меди I (Cu₂O).

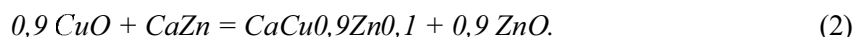
Полуколичественный анализ РФА показывает, что содержание оксида меди снизилось от 45% до 36% (сравнение с данными табл. 2), также медь обнаружена в фазе CaCu_{0,9}Zn_{0,1} (табл. 3).

Таблица 3

Данные РФА объекта исследований после прокаливания при 800 °С

№	Название	Химическая формула	Содержание, % (полуколичественный анализ)
1	Титан	Ti	15
2	Никель	Ni	5
3	Серебро, алюминий, кальций	Ag _{2,2} Al _{2,8} Ca	12
4	Медь, титан, никель	(Cu Ti) Ni ₂	3
5	Кальций, медь, цинк	Ca Cu 0,9 Zn 0,1	9
6	Оксид германия	Ge O ₂	14
7	Золото, цинк	Au _{3,25} Zn _{0,75}	6
8	Оксид меди	CuO	36

Следует отметить, что при производстве печатных плат применяются кальций-цинковые стабилизаторы для полимерного материала. Температура плавления Ca-Zn составляет 439 °С [6]. Следовательно, в результате термической обработки при 800 °С медь вытесняет часть цинка из соединения Ca-Zn, стабилизатор плавится, и в расплаве протекает реакция обмена:



Реакция обмена (2) не сопровождается потерями массы. Снижение массы (-0,99 мг) может быть связано с реакцией диссоциации оксида железа по реакции (3) и последующего горения углерода при температуре выше 900 °С:



Разработанная методика проведения термического анализа позволяет изучить поведение как органических, так и металлических компонентов отходов электронной промышленности под воздействием температуры, и соответственно, предвидеть их поведение при пирометаллургической переработке, а также дать рекомендации для разработки технологических процессов.

При переработке отходов электронной промышленности методами пирометаллургии предварительная обработка сырья чаще всего не требуется. Например, комплексное электронное оборудование (мобильные телефоны, MP3-плееры) может быть переработано

непосредственно в процессе плавки [7]. Однако для гидрометаллургических маршрутов предварительная обработка требуется, чтобы отделить металлические фракции от неметаллических, поскольку это позволяет повысить эффективность дальнейшей переработки.

В заключение можно сказать следующее. В данной статье собран материал, посвященный проблеме переработки отходов электронной промышленности в Республике Казахстан, а также представлены данные комплексных исследований образца отходов электронной промышленности. Использование отходов электронной промышленности в качестве дополнительного источника сырья в металлургии позволит решить ряд экологических проблем, связанных с захоронением отходов, загрязнением почв и водоемов, нарушением баланса природных экосистем. В то же время совместная переработка металлосодержащих отходов и природного сырья может способствовать повышению качества готовой продукции в связи с дополнительным источником металлической фазы в исходном сырье. Результаты термического анализа подтверждено, что органические компоненты электронных отходов при температурах 400-450 °С возгораются с большим выбросом тепла, следовательно при пирометаллургической переработке это приводит к автогенности процессов.

Список литературы

1. Mahesh, C. Vats. Status of e-waste in India - a review / C. Vats. Mahesh, K. Singh Santosh // Международный журнал Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2014. - №10. – Vol. 3. – С.16917-16931.
2. Yazici, E.Y. Extraction of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs) in H₂SO₄-CuSO₄-NaCl Solutions / E.Y. Yazici, H. Deveci // Hydrometallurgy. – 2013. -№1/39. – С.30-38.
3. Veit, H.M. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy / H.M. Veit, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, J.A. Tenório, C. de Fraga Malfatti // Журнал Hazardous Materials. – 2006. - №137. – С.1704–1709.
4. О присоединении Республики Казахстан к Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением: Закон Республики Казахстан от 10 февраля 2003 г. № 389 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://tengrinews.kz/zakon/parlament_respubliki_kazahstan/mejdunapodnyie_otnosheniya_respubliki_kazahstan/id-Z030000389/.
5. Доклад Базельской конвенции: Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением [Электронный ресурс]. – 1992. – Режим доступа: <http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/text/BaselConventionText-e.pdf>.
6. Лихтенбергер Ф. Инновативные продукты компании ИКА для стабилизации ПВХ: Тезисы доклада: Interplastica, Москва, 26.01.2010. – М. - 2010.
7. Anindya, A. Minor elements distribution during the smelting of WEEE with copper scrap: Тезисы дисс. PhD, Университет RMIT: Март 2012 / Alicia Anindya. - Мельбурн, Австралия, 2012.
8. Abdul, K., Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective / K. Abdul, A.R. Muhammad, G. Brooks, S. Masood // Resources. – 2014. - №3. – С.152-179.

Получено 16.08.2017

УДК 628.17

С.В. Галкин, Г.К. МамырбековаВосточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск**АСПЕКТЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ
ДЛЯ ТЭЦ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА**

Тепловые электростанции являются крупными потребителями воды, поэтому вопросы рационального использования водных ресурсов весьма актуальны. В статье рассмотрены факторы рационального выбора систем охлаждения оборотного водоснабжения ТЭС применительно к условиям Восточного Казахстана и обоснована целесообразность использования вентиляторных градирен испарительного типа.

Жылу электр стансылары ірі су тұтынушылардың бірі болып табылады, сондықтан су ресурстарын тиімді қолдану мәселелері өте маңызды. Мақалада Шығыс Қазақстан жағдайына қатысты, ЖЭС салқындатушы айналмалы сумен қамту жүйесін таңдауда тиімді факторлар қарастырылып, желдеткішті буландырғыш градирендер түрін қолдану тиімділігі негізделген.

Thermal power plants are the largest consumers of water, that is why issues of water management is quite relevant. The article describes the rational choice of water reuse cooling systems of thermal power plants in the conditions of East Kazakhstan and justifies the expediency of using evaporative mechanical draft tower.

Учитывая, что тепловые электростанции (ТЭС) являются крупными потребителями воды, вопросы рационального использования водных ресурсов на предприятиях теплоэнергетики весьма актуальны. При этом важны не только экологические аспекты производственной деятельности, но и вопросы экономической целесообразности капитальных затрат и эксплуатационных расходов для систем водоснабжения тепловых электростанций [1]. В Казахстане насчитывается 32 ТЭС, пять из которых находятся в Восточно-Казахстанской области: Риддер ТЭЦ, Семипалатинская ТЭЦ-1, Семипалатинская ТЭЦ-2, Согринская ТЭЦ и Усть-Каменогорская ТЭЦ [2]. В данной статье предлагается рассмотреть рациональные принципы проектирования охлаждающих систем тепловых электростанций Восточно-Казахстанской области.

Водоснабжение охлаждающих систем ТЭС может быть: прямоточным, оборотным и смешанным. Прямоточная система применяется при наличии в непосредственной близости мощного источника водоснабжения, способного обеспечить станцию необходимым количеством воды в течение всего года. При этом поступающая на ТЭС охлаждающая вода однократно проходит через охлаждающие устройства и возвращается в источник уже с более высокой температурой. При прямоточном водоснабжении отработавшая теплая вода сбрасывается в реку, водохранилище, озеро или море на таком расстоянии от водоприемного сооружения, чтобы исключить возможность попадания в него теплой воды. При низких температурах речной воды в маловодные периоды года водоснабжение электростанций из реки может быть осуществлено по системе с подмешиванием к речной воде отработавшей на электростанции теплой воды. При применении системы прямоточного водоснабжения не требуется больших капиталовложений на строительство, обеспечиваются низкие и устойчивые температуры охлаждающей воды.

Однако расходы воды, достаточные для прямоточного водоснабжения мощной электростанции, могут быть получены только из больших рек, на которых размещение тепловых электростанций по совокупности технико-экономических показателей (топливоснабжение, выдача электроэнергии) оправдывается лишь в редких случаях. Кроме того, в целях снижения антропогенного воздействия на водоемы и водотоки, целесообразно использование оборотного водоснабжения.

Оборотное водоснабжение - замкнутая система, позволяющая повторно использовать сточные воды, прошедшие необходимый процесс регенерации. Концепция оборотного водоснабжения предприятия полностью исключает сброс сточных вод в водоемы и водотоки или городскую канализацию. Оборотное водоснабжение позволяет решить экологические и экономические задачи, существенно (на 85÷95%) снизив водопотребление промышленного предприятия. При оборотной системе охлаждающая вода на ТЭС используется многократно благодаря отдаче тепла окружающей среде [3]. Охлаждение воды при этом осуществляется в прудах-охладителях, градирнях или брызгальных бассейнах.

Существуют системы смешанного водоснабжения электростанции, когда параллельно с прямотоком в маловодные периоды включаются в работу охладители оборотной системы.

При оборотном водоснабжении промышленного объекта охлаждающее устройство должно обеспечить охлаждение циркуляционной воды до температур, отвечающих оптимальным технико-экономическим показателям работы объекта. Понижение температуры воды в охладителях происходит за счет передачи ее тепла воздуху. По способу передачи тепла охладители, применяемые в системах оборотного водоснабжения, разделяются на два вида: испарительные, поверхностные (радиаторные).

В испарительных охладителях охлаждение воды происходит в значительной степени за счет ее испарения при непосредственном контакте с воздухом (испарение 1% воды снижает ее температуру на 6 °С). В радиаторных охладителях охлаждаемая вода не имеет непосредственного контакта с воздухом. Вода проходит внутри трубок радиаторов, через стенки которых происходит передача ее тепла воздуху. Так как теплоемкость и влагоемкость воздуха относительно невелики, для охлаждения воды требуется интенсивный воздухообмен. Например, для понижения температуры воды с 40 до 30 °С при температуре воздуха 25 °С на 1 м³ охлаждаемой воды к испарительному охладителю должно быть подведено около 1000 м³ воздуха, а к радиаторному охладителю, в котором воздух только нагревается, но не увлажняется, около 5000 м³ воздуха.

Испарительные охладители по способу подвода к ним воздуха разделяются на открытые, башенные и вентиляторные.

Радиаторные охладители, которые называют также «сухими градирнями», по способу подвода к ним воздуха могут быть башенными или вентиляторными. Обустройство радиаторных охладителей наиболее дорогостоящее, поэтому их использование целесообразно только в районах, имеющих дефицит воды, необходимой для подпитки системы оборотного водоснабжения.

Для охлаждения циркуляционной воды до достаточно низких температур требуется большая площадь контакта ее с воздухом - порядка 30 м² на 1 м³/ч охлаждаемой воды. Соответственно этой рекомендации следует принимать площадь зеркала воды водохранилищ-охладителей. В градирнях необходимая площадь контакта создается путем распределения воды над оросительными устройствами, по которым она стекает под действием силы тяжести в виде тонких пленок или капель, разбивающихся при попадании на рейки на мельчайшие брызги. В брызгальных бассейнах для создания необходимой площади контакта с воздухом вода разбрызгивается специальными соплами на мельчайшие капли, суммарная поверхность которых должна быть достаточной для испарительного охлаждения [4].

Системы водоснабжения охладительных систем тепловых электростанций весьма разнообразны. При выборе конкретного технического решения по данному вопросу следует исходить из климатических условий региона и имеющихся природных источников воды.

Рассмотрим функционирование охладительной системы тепловой электростанции более подробно на примере АО «AES Усть-Каменогорская ТЭЦ» (УК ТЭЦ). Данная ТЭЦ

является основным источником теплоснабжения города Усть-Каменогорска, покрывая до 80% тепловой потребности жилищно-коммунального сектора. На АО «AES Усть-Каменогорская ТЭЦ» постоянно ведется работа по внедрению технологий, дружественных окружающей среде, на основе принципов рационального природопользования. В 2012 году на ТЭЦ было введено в эксплуатацию обратное водоснабжение охладительной системы. Принцип работы системы охлаждения состоит в следующем: в обратной схеме техническая вода циркулирует по системе, забирает тепло в конденсаторах, охлаждается в градирне и насосами вновь подается в конденсаторы. При этом обеспечивается охлаждение воды до требуемой температуры.

В системе технического водоснабжения АО «AES Усть-Каменогорская ТЭЦ» в качестве охладителя воды принята шестисекционная вентиляторная градирня испарительного типа. Градирня оборудована отсасывающими осевыми вентиляторами. Эффективность охлаждения воды может регулироваться изменением подачи воздуха вентиляторами. При отрицательных температурах наружного воздуха требуемое охлаждение воды может обеспечиваться без принудительной подачи воздуха. Изменение подачи воздуха вентиляторами осуществляется изменением частоты вращения рабочего колеса вентиляторной установки посредством частотного преобразователя и изменением количества работающих вентиляторов.

Расчетный суммарный номинальный расход воды в 6-секционной градирне составляет 24 000 м³/час, (4 000 м³/час на одну секцию). Каждая секция оснащена вентиляторной установкой мощностью 200 кВт. Технические характеристики градирни АО «AES Усть-Каменогорская ТЭЦ» представлены в таблице.

Технические характеристики градирни УК ТЭЦ

Параметры	Значение
Число секций в градирне, шт	6
Размеры одной секции, м	16x12
Площадь орошения (суммарная), м ²	1152
Высота градирни, м	10,75
Суммарная рабочая производительность, м ³ /ч	24000
Расчетная температура воды на входе в градирню, °С	40,0
Расчетная температура воды на выходе из градирни, °С	28,0
Температурный перепад, °С	12,0
Тепловая нагрузка общая, Мкал/ч	288000
Потери при испарении, % от суммарного расхода воды	1,2-1,5
Потери с уносом, % суммарного расхода воды	0,001

Техническая вода, поступающая в градирню через водораспределительное устройство и разбрызгивающие сопла, попадает на ороситель в виде мелких капель, после чего в чашу градирни. На поверхностях элементов оросителя происходит многократное дробление капель воды. Тяга в градирне создается вентиляторами. При отключенном вентиляторе разность удельных весов между наружным, более холодным, и подогретым в градирне воздухом создает тягу и обеспечивает непрерывное поступление внутрь градирни наружного воздуха.

Поступающий в градирню воздух движется навстречу движению воды. Охлаждение воды в градирне происходит в результате совместного действия двух основных процессов: теплоотдачи соприкосновения воды с воздухом и поверхностного испарения с капель

воды. Теплоотдача соприкосновением воды с воздухом осуществляется благодаря наличию разности температур воды и воздуха. Испарение является результатом наличия разности парциальных давлений пара у поверхности капель и в основной массе проходящего воздуха. При положительных температурах атмосферного воздуха (летом) преобладающая роль в охлаждении воды в градирне приходится на долю испарения (до 90%), а меньшая часть - на теплообмен с окружающим воздухом (10%). При отрицательных температурах (в зимнее время) до 60% - на долю теплоотдачи соприкосновением.

Представленная система оборотного водоснабжения на УК ТЭЦ обеспечивает сокращение сброса технической (теплой) воды в реку Ульба на 48%. Это позволяет снизить антропогенное воздействие на водоем, приближая его температурный фон к естественному значению. Кроме того, система оборотного водоснабжения позволила увеличить выработку электроэнергии на 145 млн кВт·ч в год. Затраты на реализацию данного проекта составили 2,5 млрд тенге.

Рассмотрим факторы рационального проектирования водоснабжения ТЭС применительно к условиям Восточного Казахстана. Прямоточное водоснабжение охлаждающих систем тепловой электростанции оправдано при размещении ТЭС непосредственно у достаточно крупного источника воды. В этом случае капитальные и эксплуатационные затраты на систему водоснабжения будут минимальны, а тепловое загрязнение будет незначительным ввиду большой теплоемкости водоисточника. Но в связи с тем, что в непосредственной близости от ТЭЦ в Восточно-Казахстанской области нет достаточно мощных источников воды, то данный вариант нецелесообразен.

Таким образом, приходим к решению о необходимости оборотного водоснабжения, при котором стоит выбор между испарительным и радиаторным охлаждением.

Капитальные и эксплуатационные затраты на радиаторные системы охлаждения значительно превышают аналогичные статьи финансовых расходов на испарительные системы. В связи с этим, их использование оправдано лишь в регионах с недостатком водных ресурсов, когда потери воды с испарением недопустимы. Восточный Казахстан располагает достаточным количеством водных ресурсов для восполнения испарившейся воды при ее непосредственном контакте с воздухом. Поэтому для ТЭЦ Восточно-Казахстанской области более предпочтительным являются системы охлаждения испарительного типа.

Испарительные системы охлаждения с прудами-охладителями (водохранилищами) характеризуются приемлемыми капитальными затратами и очень низкими эксплуатационными затратами относительно прочих видов систем. Однако, при этом необходимы большие площади свободных земельных участков и соответствующие геологические условия вблизи ТЭЦ. В отношении ТЭЦ Восточного Казахстана нет возможности обустройства прудов-охладителей, так как они находятся в городской черте.

Брызгательные бассейны и открытые градирни не получили широкого распространения в теплоэнергетике ввиду снижения их эффективности в период зноя и повышенных потерь воды в ветреную погоду с брызгоуносом.

Башенные градирни в сравнении с вентиляторными имеют более крупные габариты (в несколько раз), что требует более значительных капитальных затрат. Однако их эксплуатация обходится дешевле, так как нет необходимости в работе вентиляторов. Поэтому башенные градирни целесообразны при относительно равномерной теплообменной нагрузке в течение года, что не характерно для ТЭЦ Восточного Казахстана. Это обусловлено двумя факторами. Во-первых: в холодный период года ТЭЦ имеют возможность значительную часть избыточной тепловой энергии направить на нужды отопления зданий. Во-вторых: для Восточного Казахстана характерен резко континентальный кли-

мат со значительным перепадом температур атмосферного воздуха в теплый и холодный периоды года. В связи с данными факторами для ТЭЦ в теплый период года имеется потребность в значительной интенсификации теплообменного процесса на градирне, которая достигается дополнительной тягой вентилятора. При достаточно низких температурах воздуха в холодный период вентиляторы градирни выключаются.

Таким образом, из представленных материалов следует вывод, что для ТЭЦ Восточного Казахстана целесообразно использование оборотных систем охлаждения с вентиляторными градирнями испарительного типа.

Список литературы

1. Энциклопедия современной техники. Строительство / Под ред. В.А. Кучеренко. - М.: Советская энциклопедия, 1964.
2. Дукенбаев К. Энергетика Казахстана. Условия и механизмы ее устойчивого развития. - Алматы: Атамұра, 2002.
3. Zroichikov N.A., Prokhorov V.B., Tupov V.B., Arkhipov A.M., Fomenko M.V. Possible Ways of Reducing the Effect of Thermal Power Facilities on the Environment // Thermal Engineering, 2015, Vol. 62, No. 2, pp. 146–153.
4. Кудинов А.А. Тепловые электрические станции. Схемы и оборудование: Учеб. пособие. - М.: НИЦ Инфра-М, 2015.

Получено 16.08.2017

УДК 624.074

Г.М. Гасий

Полтавский национальный технический университет им. Юрия Кондратюка, г. Полтава, Украина

К ПРОЕКТИРОВАНИЮ ПОЛОГИХ СТРУКТУРНО-ВАНТОВЫХ СТАЛЕЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ОБОЛОЧЕК

Изложены ключевые особенности проектирования пологих оболочек, выполненных из новых и оригинальных структурно-вантовых сталежелезобетонных конструкций. Рассмотрены проблемные аспекты, связанные с образованием формы и геометрии оболочки.

Жаңа жөне түпнұсқалық керме-құрылымды темірқұрышбетонды конструкциялардан жасалған жазық қабықшаларды жобалаудың негізгі ерекшеліктері баяндалған. Қабықшаның пішіні мен геометриясының түзілуіне қатысты мәселелері қарастырылған.

The key features of the design of shallow shells made of new and original steel and concrete composite cable space frames are outlined. The problematic aspects associated with the formation of the shape and geometry of the shell are considered.

Ключевые слова: модуль, ванта, оболочка, сжатие, болт, узел.

Структурно-вантовые сталежелезобетонные конструкции - это новый тип несущих систем, которые за счет своей универсальности и оригинальности конструктивного решения имеют широкою область применения [1]. Используются в качестве как вертикальных, так и горизонтальных конструкций с разнообразной геометрией и формами. Отличительной чертой таких конструкций является то, что они выполняют одновременно две функции: ограждающую и несущую. Структурно-вантовые сталежелезобетонные конструкции - это двупоясные пространственные системы, состоящие из модульных элементов. Более детально автор не останавливается на конструктивных особенностях исследуемых систем,

поскольку уже существует множество работ, которые объясняют и демонстрируют преимущества сталежелезобетонных структурно-вантовых конструкций [2, 3]. В данной работе акцент делается на проблеме проектирования структурно-вантовых сталежелезобетонных пологих оболочек и конструкций, близких к ним по форме. Важность решения этого вопроса обуславливается тем, что такие конструкции включают в свою структуру гибкие элементы, которые по своей физической природе не могут воспринимать усилия сжатия.

Обзор последних исследований показал, что структурно-вантовые сталежелезобетонные конструкции хорошо исследованы экспериментально и численно при помощи разных расчетных программных комплексов. Также обоснована их технико-экономическая эффективность по сравнению с классическими решениями [4]. Однако нет обобщенных понятий, которые бы характеризовали работу таких конструкций под нагрузкой, что является очень важным, поскольку информация о характере распределения внутренних усилий в их элементах позволит безошибочно принять нужную геометрию формы и тем самым обеспечить нормальную и надежную эксплуатацию покрытия.

Выделение нерешенной части общей проблемы. Из обзора последних исследований установлено, что пространственные сталежелезобетонные структурно-вантовые конструкции являются новым перспективным видом строительных конструкций, которые имеют большое разнообразие конструктивных решений, среди которых и оболочки, но их применение ограничено отсутствием четких понятий работы под нагрузкой.

Постановка задачи исследования. Установить основные проблемные аспекты, связанные с пространственной работой сталежелезобетонных структурно-вантовых пологих оболочек и близких к ним по форме конструкций.

Основной материал и результаты. Как известно, на технико-экономические показатели той или иной конструкции влияют не только физико-механические свойства использованных для их изготовления материалов, но и геометрические параметры. Свидетельством этому есть множество работ, суть которых заключалась в поиске новых способов экономии материалов, и, как следствие, уменьшении затрат труда за счет изменения геометрических форм проектируемых конструкций, включающих оболочки [5]. Эффективное проектирование формы конструкции и поиск соответствующих путей оптимизации ее геометрических параметров в большинстве случаев могут дать значительный эффект и улучшить ее прочностные характеристики вследствие уменьшения изгибающего момента.

В том, что проектирование формы новых несущих систем - это сложная и трудоемкая задача, решение которой требует глубоких знаний в области архитектуры, строительных конструкций и строительной механики, нет сомнений. Поэтому анализ известных способов проектирования форм несущих систем является целесообразным. К моменту появления мощной вычислительной техники для поиска эффективных форм пространственных конструкций использовались упрощенные методы, которые были основаны на предыдущем опыте строительства реальных объектов, а также на экспериментах с физическими моделями [6]. Принцип поиска формы с применением физических моделей заключался в получении инверсии формы путем подвешивания гибких элементов, например, цепи, ткани или проволоки, которые под действием грузов или собственного веса образовывали дугу или ломаную линию, которая очерчивала форму будущей конструкции. К примеру, именно такую методику применил Джованни Полени для оценки надежности покрытия собора Святого Петра в г. Риме, а также другие известные архитекторы и инженеры в своих работах. Но, наверно, самым примечательным примером такого метода была работа Антони Гауди при проектировании сооружения, которое сейчас известно на весь мир как собор Саграда Фамилия в г. Барселоне. Масштабируемая физическая модель Гауди позволила получить конструкцию, элементы которой работают только на сжатие [7].

Несмотря на такие выдающиеся примеры использования физических моделей, такой метод имеет и недостатки: невозможность учета изменения толщины элементов и горизонтальной нагрузки. Кроме того, довольно сложно определить значение напряжений и деформаций в реальных элементах конструкции.

Со временем развитие и внедрение компьютерной техники коренным образом изменило весь подход к проектированию форм пространственных конструкций и способствовало новой волне их развития. С помощью компьютерных программ можно анализировать очень сложные пространственные структуры с большой точностью и меньшим количеством времени. Благодаря этому за последнее время развитие пространственных и большепролетных конструкций вышло на совершенно другой уровень. Следует заметить, что кроме развития компьютерной техники, есть и другие существенные факторы, повлиявшие на быстрое развитие такого рода несущих систем. Во-первых, это современное оборудование и большие возможности для производства эффективных конструкций. Во-вторых, это потребность в больших крытых площадях, которая постоянно была актуальной и приобретала особую остроту при проектировании сооружений для проведения спортивных соревнований, выставок и тому подобное.

На примере реальных объектов было показано, как применение компьютеров позволяет значительно расширить возможности методов оптимизации при проектировании бетонных оболочек. Результаты подтверждают, что значительное улучшение пространственной работы может быть достигнуто даже с небольшими геометрическими изменениями [8].

Однако и в эпоху персональных компьютеров часто встречаются работы, посвященные разработке упрощенных методов формообразования. Подход, который описан в [9], позволяет быстро определить желаемую форму здания или другого сооружения и легко спроектировать ее без необходимости проведения сложных математических расчетов. Эта работа освещает процесс проектирования конструкций, включая выбор материалов, поиска приемлемой конфигурации, определения внутренних усилий и размеров конструктивных элементов, а также разработки соответствующих узловых соединений и принятия метода возведения. А в работе [10] приведены основополагающие принципы проектирования форм строительных конструкций с учетом окружающей среды. Итогом работы являются указания и положения для проектирования несущих систем, критерии принятия их конструктивных решений и форм. В работе также приведены обобщенные рекомендации и обоснования целесообразности применения типа несущей системы в зависимости от пролета и вида материала. Итогом исследования, приведенного в работе, является утверждение, что сводчатые системы дают возможность возводить не только ортогональные или прямолинейные в плане, но и криволинейные большепролетные и пространственные покрытия. К таким конструкциям относятся и оболочки, к тому же установлено, что как альтернативу традиционному железобетону для такого типа конструкций эффективно применять сталежелезобетон [11].

Несмотря на существующие преимущества, применение цилиндрических оболочек несколько ограничивается их склонностью к потере устойчивости вследствие появления в процессе монтажа или эксплуатации небольших отклонений от исходной геометрии [12]. Опираясь на результаты инженерных и исторических изысканий, установлено, что поведение несущей системы связано с влиянием остаточных напряжений изгиба на жесткость и устойчивость таких конструкций [13].

Оболочки относят к активным по форме несущим системам, в основе сечения которых лежит несущая арка (рис. 1) [14].

Несущие системы, активные по форме, воспринимают и передают нагрузки благодаря нормальным усилиям, то есть элементы таких конструкций являются сжатыми. Следует

отметить, что проектирование оболочек (арок) тесно связано с проектированием таких конструкций, как вантовые, поскольку обратная ванта формирует несущую арку, которая воспринимает только усилия сжатия той же величины, что и усилия растяжения в несущей ванте.

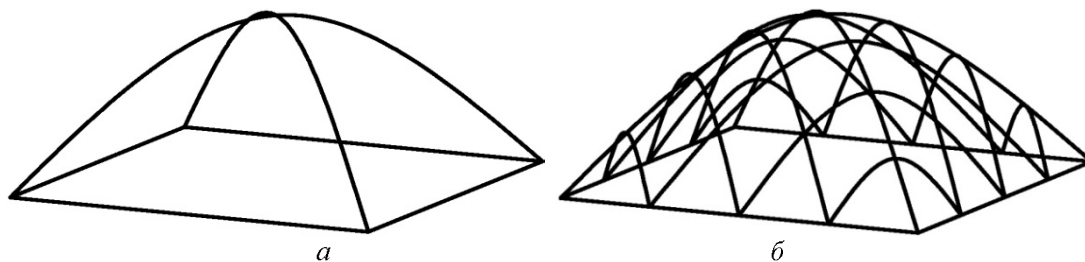


Рисунок 1 – Образования оболочек из двух (а) и многих (б) плоских арок

Недостаток несущей арки состоит в том, что такие системы являются распорными и характеризуются разными способами их восприятия. Горизонтальный распор опорной арки сплошного сечения обратно пропорционален ее высоте (рис. 2) [14].

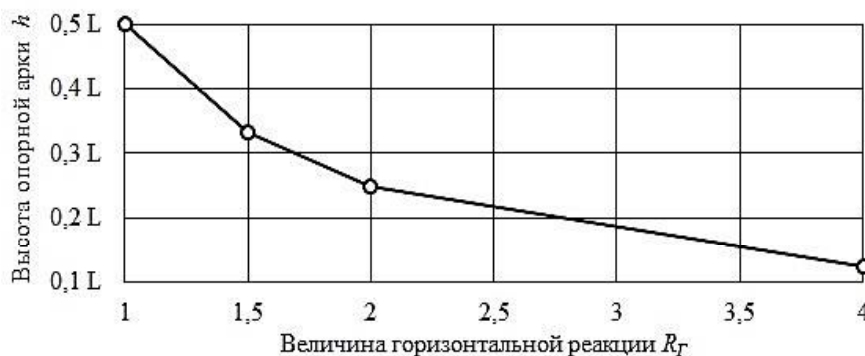


Рисунок 2 – Влияние высоты арки на величину горизонтальной реакции

Для уменьшения распора нужно выбрать подходящую высоту арки. Однако следует отметить, что в структурно-вантовых сталежелезобетонных арочных конструкциях и пологих оболочках распор значительно меньше, о чем свидетельствуют результаты проведенной автором серии экспериментов [15–19]. К примеру, при пролете изогнутой (арочной) структурно-вантовой сталежелезобетонной плиты чуть больше 6 м с высотой подъема 0,7 м при действии внешней эксплуатационной нагрузки, которая превышала собственный вес конструкции больше чем в 6 раз и составляла 70% от разрушающей, горизонтальные перемещения опорных узлов не превышали 7 мм, а учитывая тот факт, что конструкция была сборной, есть возможность утверждать то, что определенная часть этих перемещений вызвана податливостью болтовых узлов.

Кроме возникновения горизонтального распора в опорных арочных системах, существует возможность возникновения неоднозначной эпюры внутренних усилий, что влечет за собой изменения характера распределения усилий в элементах конструкции. Возникновение изгиба в таких конструкциях объясняется опусканием или подъемом формы дуги, которое неизбежно возникает вследствие любого отклонения средней линии дуги от линии давления. Причиной возникновения изгиба в арках может быть также действие дополнительных сил, температурных воздействий, неравномерной осадки фундаментов и т.д.

Учитывая особенности работы несущих арок, с целью избавиться от их недостатков и проблемных аспектов были выполнены численные исследования, суть которых заключалась в определении диапазона возможных пролетов конструкции и высоты ее подъема при разных граничных условиях (рис. 3).

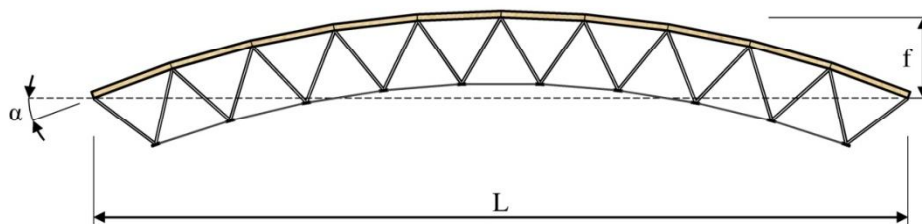


Рисунок 3 – Исследуемые параметры, влияющие на распределение внутренних усилий

Вследствие проведенных численных исследований установлено, что при шарнирно-неподвижных опорах с обеих сторон и пролете до 42 м высота подъема может находиться в пределах 1,4...2,1 м, а при граничных условиях, когда с одной с одной стороны находится шарнирно-подвижная опора, высота подъема может достигать 16,5 м [20].

На основании вышеизложенного можно сделать выводы. Проанализировав результаты проведенных ранее теоретических и экспериментальных исследований сталежелезобетонных структурно-вантовых конструкций, установлена их эффективность и технико-экономическая целесообразность использования в качестве покрытий большепролетных зданий и сооружений. В связи с этим была решена проблема, которая заключалась в отсутствии понятий проектирования пологих структурно-вантовых сталежелезобетонных оболочек и конструкций, близких к ним по форме. Путем анализа особенностей работы несущих арок под действием внешней нагрузки установлены особенности формообразования новых сталежелезобетонных структурно-вантовых пологих оболочек.

Список литературы

1. Стороженко Л.І. Просторові сталезалізобетонні структурно-вантові покриття: Монографія / Л.І. Стороженко, Г.М. Гасій, С.А. Гапченко. – Полтава: ТОВ «АСМІ», 2015. – 218 с.
2. Гасій Г.М. Эффективные конструктивные решения для пространственных сталежелезобетонных несущих элементов / Г.М. Гасій, О.С. Заболотский // ҚазБСҚА ХАБАРШЫСЫ. – Алматы: ҚазБСҚА, 2016. – № 3. – С. 94–103.
3. Gasii G.M. Types of steel and concrete composite cable space frames // Science and Transport Progress. Bulletin of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport. – 2016. – №6 (66). – P. 158–165.
4. Gasii G.M. Comparative characteristics of the spatial grid-cable steel-concrete composite slab // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Теорія і практика будівництва. – 2016. – № 844. – С. 260–265.
5. Garlock M.E.M., Billington D.P. Félix Candela: engineer, builder, structural artist. – Yale University Press, 2008. – 208 p.
6. Ambrose J., Tripeny P. Simplified Engineering for Architects and Builders. – Wiley, 2010. – 736 p.
7. Larsen O.P., Tyas A. Conceptual structural design: bridging the gap between architects and engineers. – London: Thomas Telford Ltd, 2003. – 134 p.
8. Tomás A., Martí P. Shape and size optimisation of concrete shells // Engineering Structures. – 2010. – Vol. 32. – №6. – P. 1650–1658.
9. Allen E., Zalewski W. Form and Forces: Designing Efficient, Expressive Structures. – John Wiley and Sons, 2009. – 640 p.
10. McMullin P.W., Price J.S. Introduction to Structures. – London: Routledge, 2016. – 304 p.
11. Wong H. T. Behaviour and modelling of steel-concrete composite shell roofs. – Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University, 2005. – 420 p.

12. Mekjavić I. Buckling analysis of concrete spherical shells // Technical Gazette. – 2011. – Vol. 18. – №4. – P. 633–639.
13. Lienhard J. Bending-active structures. – Stuttgart: University of Stuttgart, 2014. – 211 p.
14. Engel H. Structure Systems. – Ostfildern: Hatje Cantz, 2009. – 352 p.
15. Гасій Г.М. Експериментальні дослідження напружено-деформованого стану просторових структурно-вантових сталезалізобетонних конструкцій покриттів будівель і споруд аеропортів // Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції «ABIA-2017», Київ, 19–21 квітня 2017 р. – Київ: НАУ, 2017. – 23.13–23.15.
16. Стороженко Л.І. Експериментальне дослідження деформативності макету сталезалізобетонного структурно-вантового покриття / Л.І. Стороженко, Г.М. Гасій // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: ОДАБА, 2016. – № 61. – С. 371–378.
17. Storozhenko L.I., Gasii G.M. Experimental research of strain-stress state of ferrocement slabs of composite reinforced concrete structure elements // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – №6. – P. 40 – 42.
18. Стороженко Л.І. Експериментальне дослідження деформативності окремих несучих елементів сталезалізобетонного структурно-вантового покриття / Л.І. Стороженко, Г.М. Гасій // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. – Дн-ск: ГВУЗ «ПГАСА», 2015. – Вип. 82. – С. 219–225.
19. Стороженко Л.І. Експериментальні дослідження просторової структурно-вантової сталезалізобетонної конструкції / Л.І. Стороженко, Г.М. Гасій // 6-а Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті», Харків, 19–21 квітня 2017 р.: Тези доповідей. – Харків: УкрДУЗТ, 2017. – 160–161.
20. Стороженко Л.І. Визначення геометричних параметрів сталезалізобетонних структурно-вантових елементів циліндричних покриттів / Л.І. Стороженко, Г.М. Гасій // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – Рівне: НУВГП, 2015. – Вип. 31. – С. 511–516.

Получено 16.08.2017

УДК 94(470.6)

O.K. Denissova, M.U. Rakhimberdinova, R. Kimossov, A.A. Myakinin, A. Tyrlybekuly
East-Kazakhstan State Technical University named after D. Serikbayev, Oskemen

**STUDY OF THE USE AND CONSUMPTION OF TITANIUM PRODUCTS FOR THE OIL AND GAS SECTOR
OF KAZAKHSTAN, NEAR AND FAR ABROAD. TRENDS AND PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT
OF THE USE OF TITANIUM FOR THE NEEDS OF THE INDUSTRY**

В данной статье представлен обзор рынка титановой продукции для нефтегазовой отрасли, номенклатура продукции изделий из титана, тенденции и перспективы развития мирового рынка изделий из титана, задействованных в нефте- и газодобыче.

Бұл мақалада мұнай-газ өнеркәсібінің титан нарығына шолу, титаннан жасалған өнімдердің спектрі, мұнай мен газ өндірісіне қатысты титан өнімдерінің әлемдік нарығының даму тенденциялары мен келешегі қарастырылған.

This article provides an overview of the titanium market for the oil and gas industry, the range of titanium products, trends and prospects for the development of the world market for titanium products involved in oil and gas production.

Keywords: Titanium, oil and gas resources, offshore oil production, drilling equipment, corrosion resistance.

Introduction. The titanium industry is a strategically important area in the economy of the world's leading countries and its development pays much attention at all levels. The share of

Kazakhstani titanium in the near future in the global segment is planned to increase from 11% to 20%, therefore, titanium ingots of its own production will allow manufacturing products that are competitive and in demand in the world market for the oil and gas industry in accordance with world standards.

A promising field of application of titanium alloys for oil and gas production is deep and super deep drilling. According to experts, in deep-sea oil production (up to 15-20 thousand meters) titanium and its alloys should become one of the main structural materials, since they have high corrosion resistance in sea water. At present, the main material used for the production of oil and gas products is high-alloy steel, which has suffered corrosion damage, leading to a reduction in its service life and an increased risk of leakage, and as a result, accidents, which poses a direct threat to economic, environmental and industrial safety.

Classification of titanium products for the oil and gas industry. Comparative analysis of materials used in the industry. The main consumer of the Kazakh titanium is foreign shipbuilding and aircraft building, however there is a tendency of increasing demand from enterprises of other industries.

The production of oil, gas, gas condensate has shifted towards the offshore shelf in recent years. Further forecasts for offshore production are quite optimistic: the use of titanium in this area will grow due to the planned relocation of the fishery to deeper sections of the shelf.

Marine application of titanium alloys is promising for the following products when developing oil and gas fields on the shelf:

- deep-water drilling and production risers (sea water-repellent column, sea riser), is a string of pipes, installed in a tensioned position to prevent its destruction as a result of loss of stability, serves to connect subsea wells to equipment located on the top structures of the platform;
- casing pipes - a pipe that serves to strengthen the walls and insulation of the wellbore;
- pumps and systems of outboard, drinking, drilling and associated water;
- pipelines of the circulating system of technological solutions;
- liquid separators - designed to separate petroleum gas from oil;
- heat exchange equipment is designed for cooling hot substances and heating liquids used in technological processes and oil cracking (metal thickness up to 0,7 mm);
- pressure vessels - hermetically sealed container (permanently installed or mobile) intended for conducting chemical, thermal and other technological processes, as well as for storage and transportation of oil and gas;
- high-strength flexible extensions for fixing the platform;
- lining of steel trestles in offshore oil fields;
- bends, flanges, tees, transitions for systems of outboard, ballast and formation water;
- filters, valve saddles, tanks, sedimentation tanks;
- pipeline fittings;
- fasteners, etc.

At present, the main material used for the production of oil and gas products is high-alloy steel, which is susceptible to corrosion damage. Thus, for steel with 5.5% nickel, intergranular corrosion is typical in a number of technological solutions and corrosion cracking in chloride solutions at 100 °C; Steel with 25% nickel is characterized by crevice corrosion, leading to depressurization of the flanges after 2 years of operation.

Titanium has a number of valuable physical and chemical, physical and mechanical

properties: high hardness and corrosion resistance, satisfactory processability during processing into products.

Table 1

Characteristics of resistance of titanium corrosion alloys in natural and polluted sea water in comparison with other alloys [1]

Type of corrosion	Copper alloys	Stainless steel 316 N	Stainless steel 6Mo - austenitic and duplex	Titanium alloys
General corrosion	Persistent/susceptible *	Persistent	Persistent	Persistent
Crevice Corrosion	Susceptible	Susceptible	Susceptible (>25 °C)	Persistent (90 °C)**
Pitting corrosion	Susceptible	Susceptible	Persistent	Completely not receptive
Corrosion under stress	Susceptible	Susceptible (>60 °C)	Persistent	Persistent (***)
Corrosion fatigue	Susceptible	Susceptible	Susceptible	Persistent
Galvanic corrosion	Susceptible	Susceptible	Persistent	Completely not receptive
Microbial corrosion	Susceptible	Susceptible	Susceptible	Completely not receptive
Corrosion of welds and heat affected zones	Susceptible	Susceptible	Susceptible	Persistent
Erosion Corrosion	Susceptible	Persistent	Persistent	High durability
* Depending on the level of pollution and the chemical composition of sea water ** Titanium grades 7, 11, 16, 17, 18, 19, 20 and 21 exhibit resistance to temperatures of at least 200 ° C. *** Standard grade 5 titanium exhibits limited exposure, and grade 23 (ELI) titanium has the best KISCC values. (Titanium grades 7, 11, 16 and 17 are technically pure titanium with additives of palladium to improve corrosion resistance in conditions of reducing, acidic and chloride media).				

Evaluation of the prerequisites for the formation and development of the market for titanium products. According to the International Energy Agency, by 2030 the daily oil consumption will increase by more than 30%. In the future, the growth rate will slow down, but the dominant role of oil and gas in the global energy balance will continue.

More than 27 million barrels of oil per day were produced on the global shelf in 2015, and the share of offshore fields was 29% of the total world oil production (see Figure 1). Experts forecast that positive dynamics will continue, and the share of offshore fields in world oil production will continue to grow.

Currently, most of the world's oil shelf is extracted from relatively shallow depths, but there is a tendency to increase the number of deepwater projects. This is especially true for the leaders of deep-sea oil production: Brazil, USA, Angola and Norway (see Figure 3).

According to confirmed oil reserves, Kazakhstan is among the top 15 countries in the world. Kazakhstan has 3,3% of the world's hydrocarbon reserves. The total volume of hydrocarbon reserves in the republic is 11-12 billion tons. Approximately 70% of hydrocarbons are in the Kazakhstan sector of the Caspian Sea. As of early 2016, there were 133 oil companies in Kazakhstan that had the right to use subsoil. In total, in the 2000- 2015 years. in the oil and gas industry companies invested 150.1 billion US dollars, including 18 billion dollars had to carry out geological exploration work. During this period, the volume of investment has increased almost 5

times. The largest investment activity is shown by such large companies as North Caspian Operating Company (18%), LLP «Tengizchevroil» (15%), JSC «Mangistaumunaigaz» (12%), JSC «CNPC-Aktobemunaigaz» (11%), JSC «OzenMunaiGas» (8%), JSC «Embamunaigaz» (4%), JSC «PetroKazakhstan Inc» (3%), JSC «Turgai-Petroleum» (3%), JSC «Karazhanbasmunai» (2,5%), Buzachi Operating Ltd (2%) [2, 3].

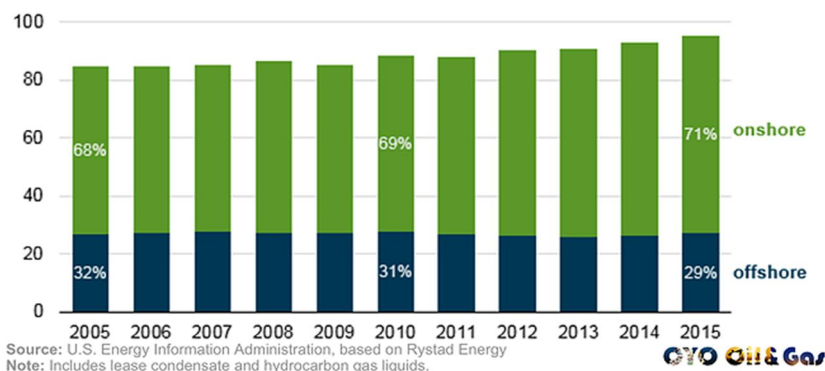


Figure 1 - Dynamics of world oil and gas production in the world for 2005-2015

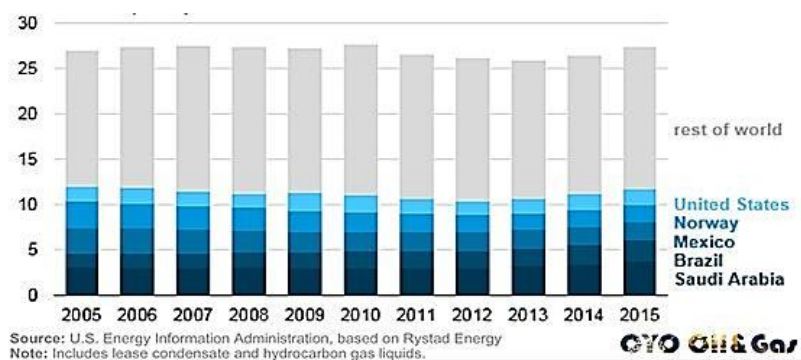


Figure 2 - Dynamics of world oil production at sea for 2005-2015

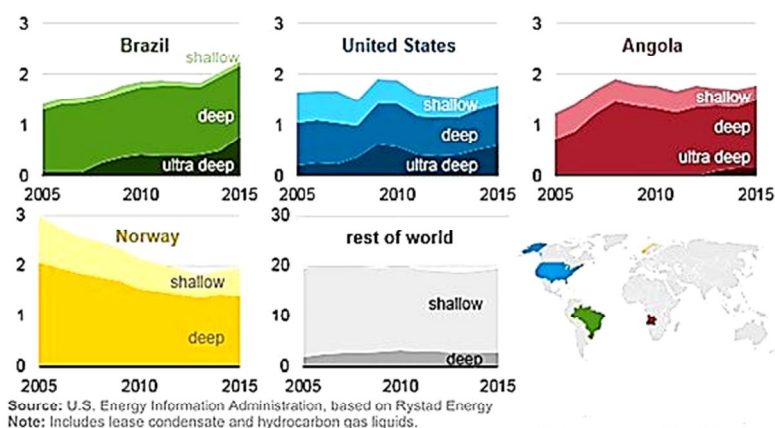


Figure 3 - Extraction of oil on the shelf, depending on the depth in the dynamics for 2005-2015

The oil and gas regions of the republic, where about 200 oil and condensate fields are located, occupy an area of about 62% of the territory of Kazakhstan. The 11 largest oil and gas fields in Kazakhstan are shown in Figure 4.

Analysts of the Rating Agency of the Regional Financial Center of Almaty forecast from 2017 to 2021 the positive dynamics of oil production on average at 102,6%. Starting in 2019, the growth dynamics will accelerate to 102,8% -102,9%. Production volumes in the baseline scenario for 2020 and 2021 will amount to 86.1 million tons and 88.5 million tons respectively. Such changes reflect the output of the industrial production of hydrocarbons at the Kashagan oil field (see Figure 5).

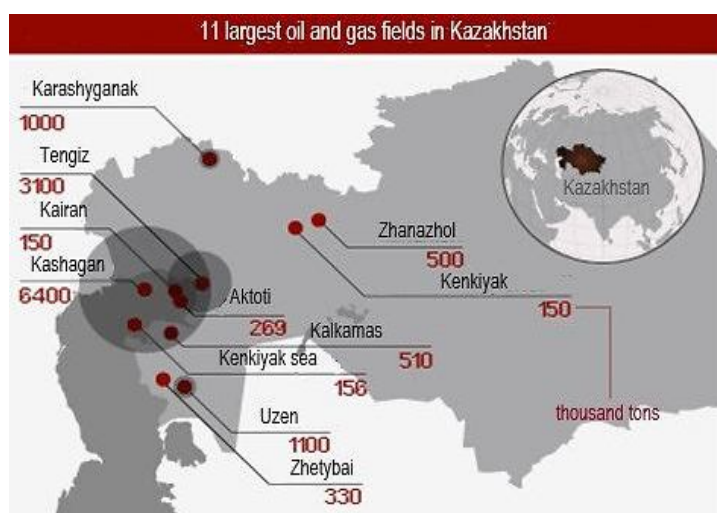


Figure 4 - The largest oil and gas fields in Kazakhstan

World market of titanium products for oil and gas sector. The world market of titanium products for the oil and gas sector is estimated differently by different companies. Sheets and plates of titanium are widely used in the manufacture of various equipment for the oil industry, as well as oil production.

The use of titanium in the oil and gas industry is growing, and last year about 6,000 tons of titanium products were sold for it, which is 5% more than in 2015.

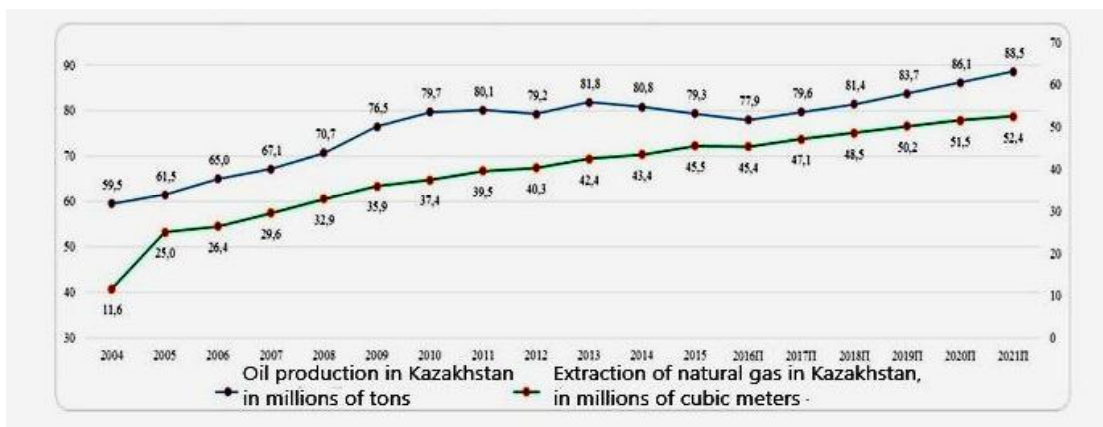


Figure 5 - Forecast of oil and natural gas production in the Republic of Kazakhstan for 2017-2021

The greatest experience in the use of titanium alloys in the offshore industry has been accumulated in Norway and the United Kingdom.

The main producers of titanium products in the world are represented in Figure 6.

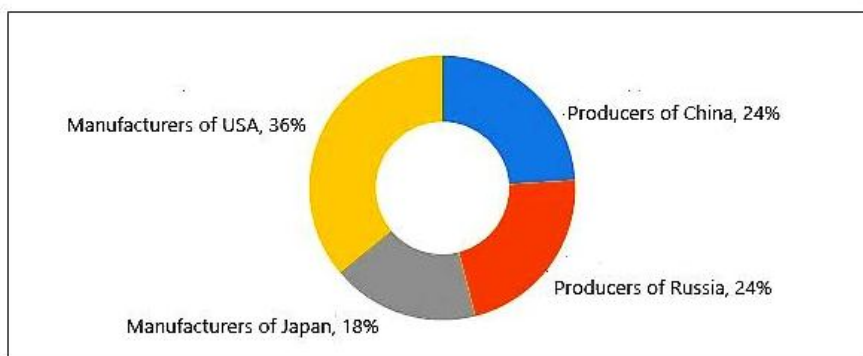


Figure 6 - World manufacturers of titanium products in 2016

About 40% of the market is occupied by three American companies (Timet, Allegheny Technologies and RTI), 22% - Russia, and the rest of the share is occupied by manufacturers from China and Japan, and China, which has significantly increased production in recent years, controls more than 20% of the market.

As more and more deepwater offshore oil production systems are created, the need for titanium alloys to manufacture underwater equipment and components has risen sharply. In this case, the value of titanium application increases for three main reasons:

- a number of elements of underwater equipment requires the use of alloys with high specific strength and low modulus of elasticity;

- the requirement to save weight of equipment on the platform. According to Shell Oil, reducing the weight of underwater equipment by 1 ton allows to reduce the weight of supporting equipment by 3 tons, which is equivalent to saving about 150 thousand dollars. Each extra pound of equipment on the deck of the platform or production vessel costs 6,5 dollars;

- titanium and its alloys are highly reliable, including high corrosion resistance in sea water and in working environments in oil production.

The largest companies producing titanium products for the oil and gas industry are presented in Table 2.

Thus, the market of products for the oil and gas industry can be considered oligopolistic (several large players that control the market) - and recently it has only been enlarged.

Demand for titanium products in the oil market. As part of the study of the demand for products for the oil and gas industry, plans to purchase goods, works and services for major oil-producing enterprises in 2016 (Kazmunaigas, which include companies such as Kazakhoil-Aktyube, Mangistaumunaigaz, PetroKazakhstan, Tengizchevroil, etc.) are placed on corporate websites of organizations and are freely available. The largest specific weight, among which, is the following stop valves:

- Ball valves are used as a locking device on pipelines of various media. Table 3 presents the brands of crane balls most commonly used in oil fields;

- check valve is designed to prevent backflow of transported medium in process pipelines. Table 4 presents the types of check valves most commonly used in offshore fields.

Table 2

The largest companies producing titanium products for the oil and gas industry

Company name	Name of product	Sales markets
Corporation VSMPO-AVISMA Verkhaya Salda Metallurgical Production Association (VSMPO, Sverdlovsk Region, Verkhaya Salda) and AVISMA (Berezniki, Perm Territory) is the world's largest supplier of titanium products	Titanium products for drilling rigs: pipeline elements: pipes from DN150 to DN1000 with a wall thickness of 4 mm to 12 mm, bends, flanges, tees, transitions.	Great Britain, USA, China, Ukraine. Currently, this large vertically integrated structure accounts for about 30% of the aerospace sector and 25% of the industrial world titanium market and almost 90% in Russia
Joint Stock Company "Naman-ganmash" Namangan Machine-Building Plant Namangan Uzbekistan	Titanium damper, titanium ball valves, titanium reverse valves, titanium stop valves	CIS countries
Norway	Production of equipment for the oil and gas industry	It is used in projects around the world in the oil and gas industry, while extracting oil from offshore fields
United Kingdom		
ItalBest Valve s.r.l. (Italy)	Pipe shut-off valves (wedge gate valves, check valves, check valves, ball valves, butterfly valves, parallel valves, check valves and DBB (double acting stop and release valves))	On the Steel Head platform (Alaska shelf)
Kawasaki Heavy Industries (Japan)	Heat exchanging equipment	
ENCE GmbH (Switzerland)	Heat exchanging equipment	LLC "Intech GmbH" dealer of the company in the CIS space
The company Tranter (plants in Sweden, Germany, the United States, India and China)	Heat exchanging equipment	The service network covers Europe, North and South America, the Middle East, Asia and Australia.
Titanium Gr2 Gate Valve (China)	Shut-off valves	The service network covers Europe, North and South America, the Middle East, Asia and Australia.
Hilong (China)	Pipes with diameter from DN150 to DN1000 with wall thickness from 4 mm to 12 mm	
IRIVET (Moscow)	Riveting technology and fasteners	All regions of Russia

Table 3

Name of marks of the ball valve

Name	Diameter	Pressure, MPa	Weight, kg
TBV 63-025	25	6,3 (63)	3,25
TBV 63-032	32	6,3 (63)	4,16
TBV 63-040	40	6,3 (63)	5,2

Table 4

Designation of grades of check valves

Name	DN	PN	L	H	Weight, kg
TCV 100-040	40	10,0 (100)	270	195	20
TCV 100-050	50	10,0 (100)	300	203	25
TCV 100-080	80	10,0 (100)	380	215	53

Conclusion. The progress of modern technology depends to a large extent on the use of structural materials with higher values of operational properties. Such metallic materials include titanium and its alloys. Due to the high level of specific strength, corrosion resistance in most aggressive media (comparable to the corrosion resistance of a metal such as platinum) and a number of other unique properties, titanium alloys have found wide application in aerospace and aircraft engineering, shipbuilding, chemical engineering, and in the oil and gas industry.

The share of offshore fields in 2015 was 29% of the total world oil production. The exploitation of offshore fields is carried out in 50 countries around the world, but almost half of all production is concentrated in the five leading countries: Saudi Arabia, Brazil, Mexico, Norway and the USA.

In recent years, Kazakhstan has been developing offshore projects in the water area of the Caspian Sea. In Kazakhstan, oil reserves can grow to 76 billion tons. According to geologists, so much raw material is stored while in the undiscovered deposits located in salt domes at a depth of 5 to 12 kilometers. Another 1.5 billion tons is already explored, but hard-to-recover reserves. The extraction of "difficult" oil is planned to begin in 29 fields, where 57 million tons are planned to be extracted.

At the end of 2016, the average monthly number of operating oil and gas drilling rigs in the world was minimal over the past 17 years and amounted to 1,593 pieces, including 246 marines (15.4%). A year earlier, there were 2337, while in 2014 the world had the maximum number of drilling rigs since 1985 - 3578 pieces [3].

The share of Kazakhstan titanium in the global segment is planned to increase from 11% to 20%. Titanium ingots of our own production allow us to produce products that are competitive and in demand on the world market for the oil and gas industry in accordance with the requirements of the standards.

Bibliography

1. Шашкова Ю.Е. ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА». Применение титана и титановых сплавов для различных отраслей промышленности. Основные свойства и преимущества. - 03.2011.
2. Инвестиционный меморандум, составленный UBS Investment Bank и Казкомерц Секьюритиз для акционерного общества «КазТрансОйл», 23 окт. 2012 г.
3. Национальный энергетический доклад на 2015 год. ОЮЛ «Kazenergy».
4. Отчет от 10 мая 2016 года компании Baker Hughes.

Получено 31.08.2017

УДК 669.534.537.539

Д.К. Ескермесов, С.В. Плотников

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti-Zr-Cr-Nb)N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Исследованные многокомпонентные нитридные покрытия (Ti-Zr-Cr-Nb)N в данной работе были получены с использованием хорошо развитого метода вакуумно-дугового осаждения. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что химический состав, микроструктура и физико-механические свойства покрытий тесно опираются на параметры осаждения (давление рабочего газа и потенциал смещения на подложке). Микроструктура и физико-

механические свойства (Ti-Zr-Cr-Nb)N покрытий были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (РЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Толщина покрытий достигла 6,8 мкм, а значение твердости, обусловливающей напряжения, превышающие когезионную прочность покрытия, составило $H=43,7$ ГПа.

Берілген жұмыстағы зерттелген көпкомпонентті нитридті жабындар (Ti-Zr-Cr-Nb)N жақсы дамыған вакуумды-доғалы тұндыру әдісін қолдана отырып алынды. Тәжірибелік және теориялық зерттеулер жабындардың химиялық құрамы, микроқұрылымы мен физика-механикалық қасиеттері тұндыру параметрлеріне (жұмысшы газдың қысымы мен төсеуіштегі потенциалдың ығысуына) тығыз сүйенетінін көрсетеді. (Ti-Zr-Cr-Nb)N жабындарының микроқұрылым мен физика-механикалық қасиеттері рентгенқұрылымдық сараптама (РҚС) және сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) көмегімен зерттелді. Жабын қалыңдығы 6,8 мкм, жабынның когезионды беріктігін арттыратын, кернеуді білдіретін қаттылық мәні $H=43,7$ ГПа құрайды.

Investigated multicomponent coating nitride (Ti-Zr-Cr-Nb)N in this study were obtained using a well-developed technique of vacuum-arc deposition. Theoretical and experimental studies show that the chemical composition, microstructure and mechanical properties of coatings are based closely on deposition parameters (the working gas pressure and bias potential on the substrate). The microstructure and mechanical properties (Ti-Zr-Cr-Nb)N coatings were investigated using a scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The coating thickness reached 6.8 μm and their maximum of hardness was $H = 43,7$ GPa.

Ключевые слова: покрытия, вакуумно-дуговое осаждение, нитрид, твердость, износ, микроструктура.

Наиболее перспективным и развивающимся способом повышения работоспособности рабочих поверхностей изделий является формирование на инструментальных и конструкционных материалах износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких элементов [1]. Однако в процессе исследования выяснилось, что они имеют ряд недостатков, ограничивающих перспективу их использования в промышленности. Они имеют низкую термостойкость [2]. При нагреве изделия, к примеру, с наиболее распространенным покрытием TiN выше 400-500 °C [3-5] на поверхности покрытия начинает расти хрупкий слой оксида титана с низкой адгезией, который быстро разрушает защитную стойкость покрытия, также недостаточными для современного уровня развития техники и технологии оказались механические и триботехнические свойства этих покрытий.

В последнее десятилетие широкое применение получили многоэлементные покрытия, полученные при помощи трех- (Ti-Nb-N, Ti-Cr-N, Zr-Ti-N [6-7]), четырех- (Zr-Ti-Si-N) [8, 9] или пятикомпонентных систем (Zr-Nb-Ti-Cr-N) [10, 11]. Структура и свойства, а также возможности термической стабилизации фазового состава таких легированных конденсатов пока изучены мало. Комплекс физических и механических свойств чистых металлов, таких как цирконий, ниобий, титан, молибден, хром, позволяет предположить целесообразность исследования вакуумно-плазменных конденсатов на основе системы Ti-Zr-Cr-Nb. Среди существующих технологий получения таких покрытий наиболее перспективными являются усовершенствованные вакуумные ионно-плазменные методы. Эти технологии оказывают влияние на формирование структуры и фазового состава покрытий. В процессе осаждения также возможно формирование аморфной структуры, уменьшение размера зерен, получение новых химических соединений, что позволяет значительно улучшить их физико-механические свойства. Поэтому актуальной задачей в настоящее время является применение методов ионно-плазменного осаждения к получению многокомпонентных покрытий на основе (Ti-Zr-Cr-Nb)N.

Цель данной работы – изучение особенности формирования ионно-плазменных покрытий при вакуумно-дуговом испарении многокомпонентной системы на основе Ti+Zr+Cr+Nb в реактивной азотной атмосфере и проведение анализа их физико-механических свойств.

Оборудование и методы исследования. В качестве метода получения покрытий системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N применяли метод вакуумно-дугового осаждения. Испаряемый материал представлял собой цельнолитый катод Ti+Zr+Cr+Nb состава (ат. %): Ti - 12,32; Zr - 27,99; Cr - 37,39; Nb - 22,30. Катод изготовлен методом электронно-лучевого плавления. Покрытия осаждались в установке «Булат-6» в среде молекулярного азота N_2 на полированную поверхность подложек из стали 36 марки А570. Распыление покрытий производилось при давлении рабочего газа 0,3-0,7 Па. Потенциал смещения изменялся от -100 до -200 В. Подложки нагревались до 450 °С перед осаждением. Расстояние между подложками и катодом составляло 250 мм. Толщина покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N составляет 6,2-6,8 мкм. Параметры осаждения покрытия (Ti-Zr-Cr-Nb)N приведены в табл. 1. Принципиальная схема модернизированной вакуумно-дуговой установки показана на рис. 1.

Таблица 1
Технологические параметры осаждения покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N

№ (серии)	Осажденный материал	Ток дуги I_d , А	Давление азота P_N , Па	Напряжение смещения $U_{см}$, В
1	(Ti-Zr-Cr-Nb)N	110	0,3	-100
2			0,7	-100
3			0,3	-200
4			0,7	-200

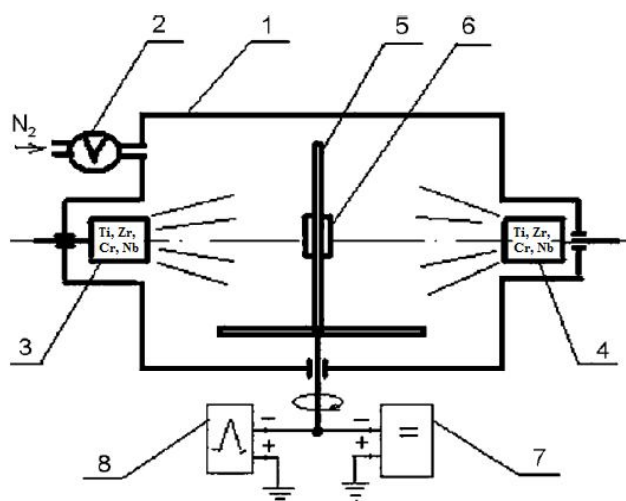


Рисунок 1 – Схема вакуумно-дуговой установки «Булат-6»:

1 - вакуумная камера; 2 - система автоматического управления давлением азота; 3, 4 - испарители Ti, Cr, Zr и Nb; 5 - держатель подложки; 6 - подложка (сталь А570); 7 - источник постоянного напряжения; 8 - высоковольтный импульсный генератор

Толщина покрытий, состояние границ между основой (подложкой) и покрытием и морфология поверхности изучались с помощью растрового электронно-сканирующего микроскопа «JSM-6390LV» (Япония) с ускоряющим напряжением 20-30 кВ. Элементный состав покрытий анализировался по спектрам характеристического рентгеновского излучения с помощью встроенного в микроскоп энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы «INCA Energy OXFORD» (Великобритания).

Рентгеноструктурный анализ проводился путем анализа дифрактограмм исследуемых образцов, полученных на дифрактометре «Shimadzu XRD-7000S» (Япония). Дифракционные картины регистрировали с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1/\alpha 2}$ излучения.

Для анализа морфологии поверхности и шероховатости, а также объем удаленного материала покрытия определяли по сечению дорожки износа на поверхности образца с помощью автоматизированного бесконтактного профилометра модели «Micro Measure 3D Station» (Франция).

Измерение микротвердости проводилось на автоматизированном твердометре модели «Durascan-20» (Швейцария) при нагрузке на индентор 0,05 Н, а нанотвердость и модуль упругости исследовались в динамическом режиме на нанотвердометре «NANO Hardness Tester» (Швейцария). Отпечатки были сделаны на расстоянии 1,0 мм друг от друга. Адгезионно-когезионная прочность, стойкость к царапанию и механизм разрушения покрытий исследовались на воздухе с помощью скретч-тестера «Micro-Scratch Tester» (Швейцария). Царапины были сделаны на покрытиях при непрерывном увеличении значений нагрузки сферического алмазного индентора Rockwell C с радиусом кривизны 100 μm и регистрацией таких параметров, как акустическая эмиссия, коэффициент трения и глубина проникновения индентора. Фиксировали следующие основные критические нагрузки по изменению кривых зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования – L_C .

Трибологические испытания проводились на воздухе по схеме «шарик-диск» на машине трения «PC-Operated High Temperature Tribometer» (Швейцария). В качестве контртела использовался шарик диаметром 3,0 мм, изготовленный из спеченного сертифицированного материала – Al_2O_3 . Нагрузка составляла 5,0 Н, скорость скольжения – 2,5 см/с.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты исследований элементного состава покрытий на основе (Ti-Zr-Cr-Nb)N в зависимости от физико-технологических параметров осаждения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты энергодисперсионного анализа покрытий на основе системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N

Номер серии	Элементный состав покрытий, ат. %			
	Ti	Zr	Cr	Nb
	Элементный состав катода до осаждения			
	12,32	27,99	37,39	22,30
1	13,47	27,87	14,89	43,77
2	12,07	23,55	14,82	49,56
3	25,73	18,54	36,95	18,78
4	28,15	20,74	31,27	19,84

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, вакуумно-дуговая конденсация многокомпонентной системы имеет ряд особенностей в формировании морфологии поверхности. На рис. 2 представлено РЭМ-изображение одного из полученных покрытий системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N.

Основным отличием осаждения вакуумной дугой, в частности в режиме дуги катодного пятна, является производство расплавленных капель, которые могут быть включены в покрытие в виде микрочастиц. Как видно из рис. 2,а, покрытие (Ti-Zr-Cr-Nb)N содержит включения капельных фракций различных размеров (до 8 мкм в диаметре). В нашем случае микрокапли имеют форму эллипсоида, которая указывает, что капли летят почти параллельно плоскости подложки. Повышение температуры потока осаждения с использо-

ванием напряжения смещения ($U = -200$ В) значительно снижает концентрацию фракции капель на поверхности (рис. 2, б). Уменьшенное содержание капель может возникнуть в результате процессов плавления на поверхности покрытия.

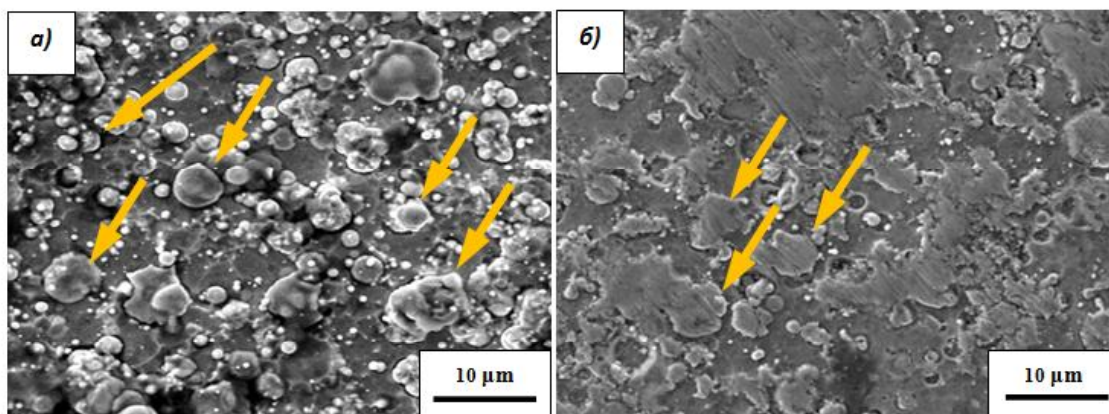


Рисунок 2 - РЭМ-изображение поверхности покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N:
а - ($P_N = 0,3$ Па, $U = -100$ В); б - ($P_N = 0,7$ Па, $U = -200$ В)

На рис. 3 приведены рентгенодифракционные спектры покрытий. С повышением значений потенциала смещения, подаваемого на подложку, происходит увеличение размеров кристаллитов (L) основной фазы TiN (табл. 3).

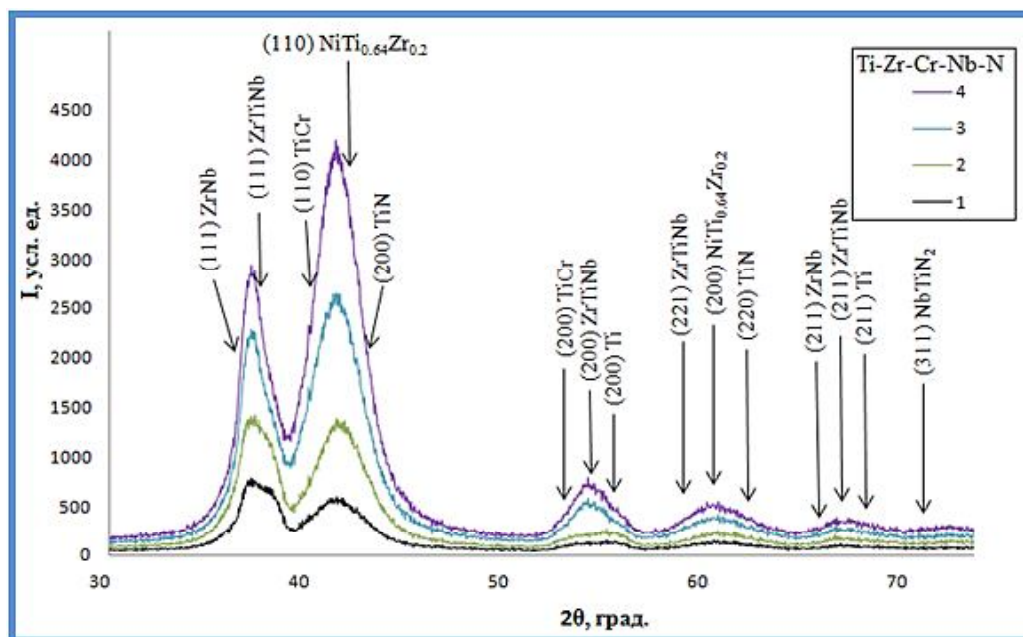


Рисунок 3 – Рентгенограммы покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N,
полученных при различных значениях P_N и U

Проведенный на основании данных табл. 3 анализ указывает на значительную зависимость состава покрытий от потенциала смещения, подаваемого на подложку, т. е. за счет

потенциала смещения увеличивается энергия падающих частиц, что приводит к более высокой радиационной составляющей при формировании структуры покрытий. Так, увеличение потенциала смещения до -200 В приводит к повышению содержания сильных нитридообразующих составляющих Ti, Nb, Cr и Zr, а также к повышению содержания азотных атомов.

Таблица 3

Размер кристаллитов (L) и период решетки (a) отдельной фазы TiN покрытий на основе системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N

Параметры	Номер образцов			
	1	2	3	4
L , нм	8,06	8,06	11,16	14,80
a , Å	4,2434	4,2391	4,1993	4,2218

Фазовый анализ нитридных покрытий (Zr-Ti-Cr-Nb) N указывает на наличие фаз TiN, NbTiN₂, ZrTiNb, ZrNb, TiCr и α -Ti. Включительно была обнаружена фаза NiTi_{0,64}Zr_{0,2}. Это связано с подложкой, так как в состав нее входит Ni. Скорее всего, при осаждении поверхность подложки нагревается до плавления Ni, и происходит соединение с осаждающимися элементами, т.е. Ti и Zr образуют новую фазу.

Результаты обработки профилеграмм свидетельствуют, что среднее значение шероховатости подложки составляет $R_a=0,089$ мкм, и она меняется после осаждения покрытия. На рис. 4 приведены АСМ-изображения топографии поверхности покрытия 4-х серий системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N.

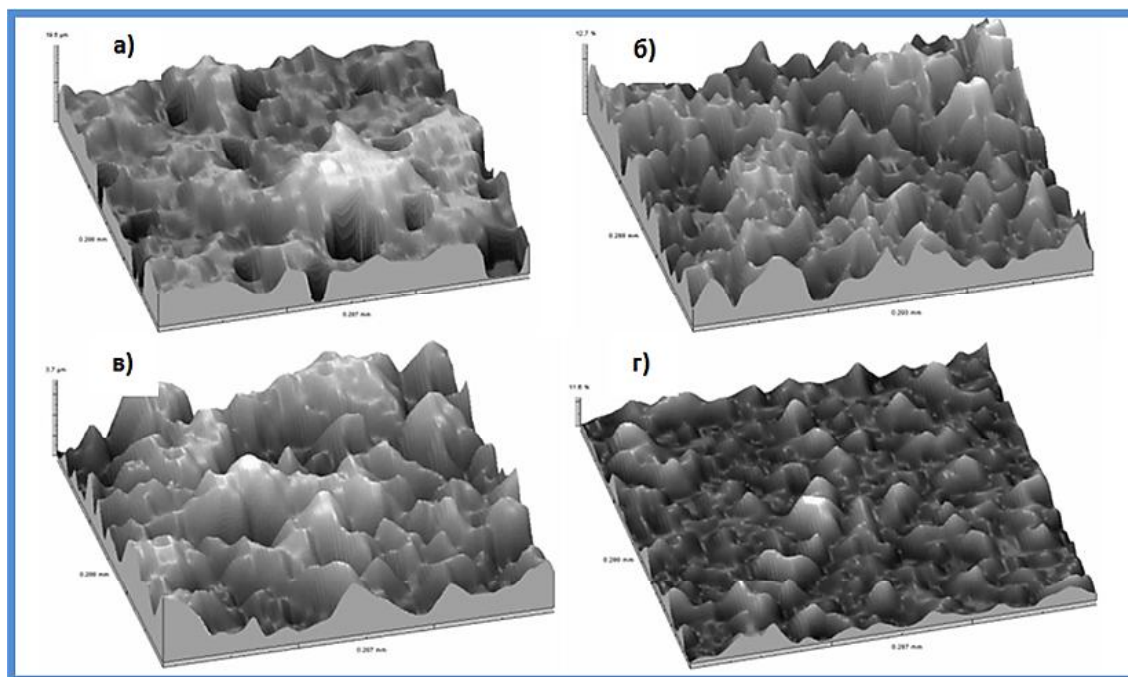


Рисунок 4 – АСМ трехмерное изображение поверхности покрытия:

а - (Ti-Zr-Cr-Nb)N $P_N=0,3$ Па, $U_b=-100$ В, $R_a=1,69$ мкм (Серия 1); б - $P_N=0,7$ Па, $U_b=-100$ В, $R_a=1,83$ мкм (Серия 2); в - $P_N=0,3$ Па, $U_b=-200$ В, $R_a=1,88$ мкм (Серия 3) и г - $P_N=0,7$ Па, $U_b=-200$ В, $R_a=1,55$ мкм (Серия 4)

Сравнение полученных данных показывает, что изменение шероховатости покрытия (Ti-Zr-Cr-Nb)N напрямую зависит от давления реакционного газа азота и потенциала смешения. При давлении $P_N=0,7$ Па поверхность покрытия получается более однородной, с явно выраженными капельными включениями мелких размеров. При давлении $P_N=0,3$ Па на поверхности покрытия образуются неп полностью расплавленные соединения элементов Ti, Zr, Cr, Nb с азотом.

Результаты исследования адгезионно-когезионной прочности и стойкости покрытий к царапанию приведены на рис. 5, 6. По изменению значений коэффициента трения и сигнала акустической эмиссии при увеличении нагрузки скрайбирования (рис. 5) определялись характерные значения критической нагрузки L_C : L_{C1} - появление первой шевронной трещины на дне и диагональной трещины по краям царапины; L_{C2} - образование множества шевронных трещин на дне царапины и локальное отслаивание покрытия, образование шевронных трещин на дне царапины; L_{C3} - когезионно-адгезионное разрушение покрытия; L_{C4} - пластичное истирание покрытия. За критерий адгезионной прочности было принято значение критической нагрузки L_{C4} , при которой происходит истирание покрытия.

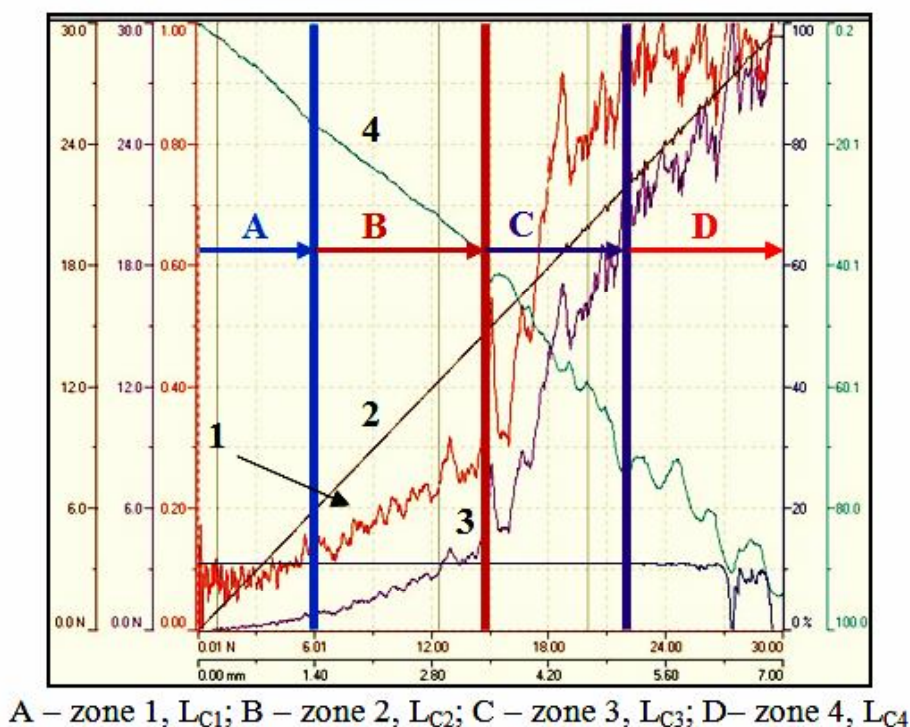


Рисунок 5 – Результаты измерения механических характеристик от приложенной нагрузки при скрэтч-тестировании покрытия (Ti-Zr-Cr-Nb)N, $P_N=0,7$ Па и $U_{см}=-100$ В: 1 – коэффициент трения (μ); 2 – нормальная нагрузка (F_N); 3 – акустическая эмиссия (A_E); 4 – глубина внедрения (P_h)

В соответствии с этими критериями процесс разрушения покрытия при царапании индентором можно условно разделить на четыре стадии. В диапазоне нагрузок от $F=0,01$ до $5,50$ Н происходит монотонное проникновение индентора в покрытие, при этом коэффициент трения незначительно возрастает, а сигнал акустической эмиссии сохраняется неизменным. При нагрузке $F=6,01$ Н индентор полностью погружается в покрытие, а скольжение алмазного индентора по покрытию происходит с коэффициентом трения

0,25. При увеличении нагрузки ($F = 12,01 - 30 \text{ Н}$) происходит выдавливание материала перед индентором в виде бугорков и увеличение глубины проникновения индентора.

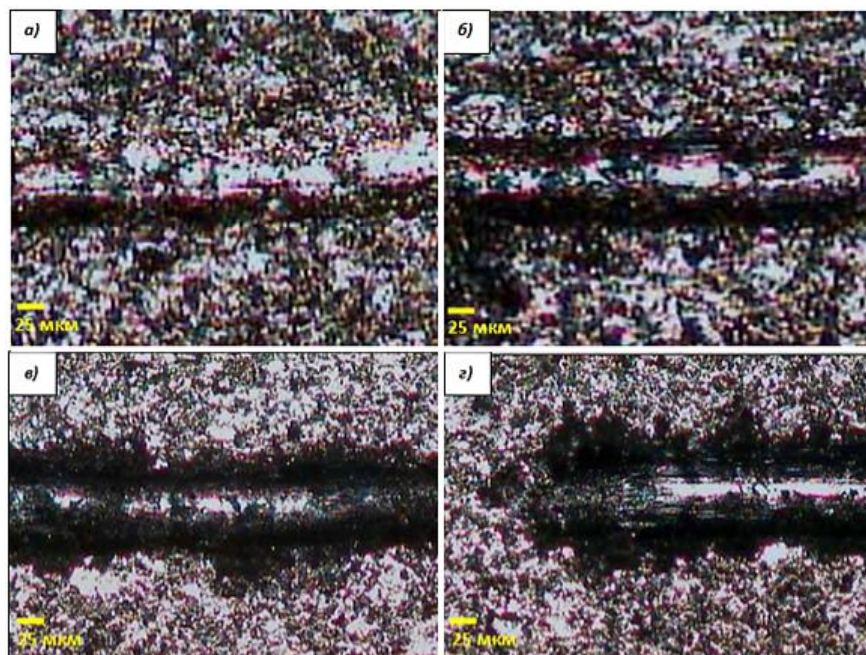


Рисунок 6 – Микрофотографии зоны контакта алмазного индентора с покрытием (Ti-Zr-Cr-Nb)N, полученного при $P_N=0,7 \text{ Па}$ и $U_{CM}=-100 \text{ В}$: а - зона 1; б - зона 2; в - зона 3; г - зона 4

Сравнительный анализ свидетельствует, что покрытия при царапании истираются, но не отслаиваются, т. е. разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия (рис. 6, 7).

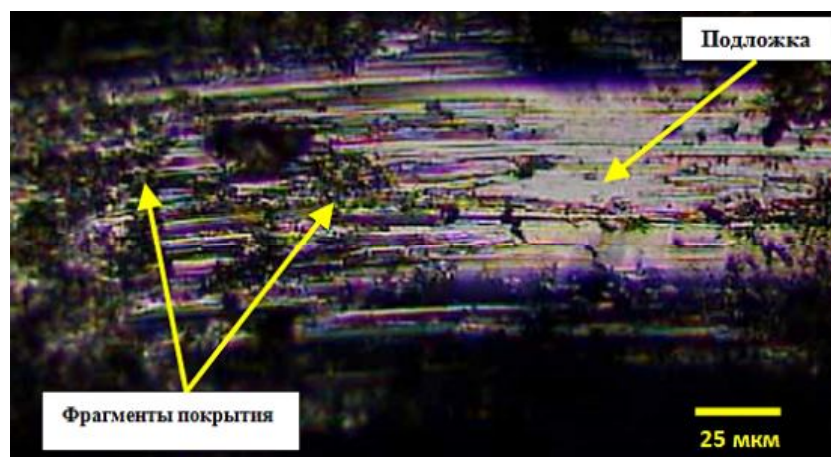


Рисунок 7 – Изображение сохранившихся фрагментов покрытия на дне царапины после воздействия алмазного индентора

Как известно, наиболее универсальным параметром, позволяющим достаточно экспрессно оценить механические свойства покрытия, является его микротвердость. Резуль-

таты таких измерений для покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N приведены в табл. 4. Как видно, максимальная твердость $HV=43,73$ ГПа достигается при давлении реакционного газа $P_N=0,7$ Па и потенциала смещения $U_{см}=-200$ В.

Таблица 4

Результаты измерения твердости покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N

Номер образцов (серий)	Твердость, $HV_{0,1}$ ГПа
1	30,93
2	34,78
3	38,86
4	43,73

Таким образом, полученные экспериментальные и теоретические результаты исследований представляют собой новый шаг в решении задачи создания защитных покрытий на основе многокомпонентных систем (Ti-Zr-Cr-Nb)N, структурно-фазовые характеристики которых дают возможность повысить эксплуатационные качества разных изделий, работающих при высоких температурах, нагрузках и темпах износа. Твердость полученных покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N меняется в зависимости от условий осаждения: давления реакционного газа P_N и потенциала смещения $U_{см}$.

В заключение можно сделать следующие выводы. Методом вакуумно-дугового осаждения цельнолитого катода в среде реакционного газа азота получены многокомпонентные покрытия системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что покрытия, полученные при выбранных параметрах осаждения, имеют толщину покрытия 6,8 мкм. Наиболее высокую микротвердость 43,73 ГПа и стойкость к износу показали покрытия, полученные при максимальном давлении азота. Для этих покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N характерно образование нитридообразующей фазы TiN. Покрытия характеризуются хорошей адгезионной прочностью и при испытаниях разрушаются по когезионному механизму. По физико-механическим характеристикам полученные покрытия системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N перспективны для использования.

Список литературы

1. Кавалейро А. Наноструктурные покрытия / А. Кавалейро, Д. Де Хоссона // М.: Техносфера, 2011. - С. 792.
2. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. - 2000. - Vol. 125. - P. 322-330.
3. Андриевский Р.А. Сверхтвердые наноструктурные материалы на основе тугоплавких соединений // Функциональные материалы. - 2007. - Т. 1. - № 4. - С. 129-133.
4. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учеб. пособие / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк и др. // ХНУ им. В.Н. Каразина. - Харьков, 2009. - С. 209.
5. Погребняк А.Д. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокomпозитных покрытий / А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков и др. // УФН. - 2009. - Т. 179. - № 1. - С. 35-64.
6. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D. et al. Thermal stability of the phase composition, structure, and stressed state of ion-plasma condensates in the Zr-Ti-Si-N system // Techn. Phys. - 2010. - 55, N 6. - P. 871-873.
7. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А.А. Андреев, В.П. Саблев, В.М. Шулаев и др. // Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. - С. 236.
8. Береснев В.М. Микронанослойные покрытия, сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ-разряда / В.М. Береснев, В.Т. Толлок, О.М. Швеи и др. // ФИП. - 2006. - Т. 4. - № 1-2. - С. 93-97.

9. Pogrebnjak A., Maksakova O., Kozak C., Koltunowicz T.N., Grankin S., Bondar O., Eskermesov D., Drozdenko A., Petrov S., Erdybaeva N. Physical and mechanical properties of nanostructured (Ti-Zr-Nb)N coatings obtained by vacuum-arc deposition method // Przegląd elektrotechniczny. - 2016. -doi:10.15199/48.2016.08.49. – P. 180-183.
10. Beresnev V.M., Sobol O.V., Grankin S.S., Nemchenko U.S., Novikov V.Yu., Bondar O.V., Belovol K.O., Maksakova O.V., Eskermesov D.K. Physical and mechanical properties of (Ti-Zr-Nb)N coatings fabricated by vacuum-arc deposition // Inorganic Materials: Applied Research. -2016. - doi: 10.1134/S2075113316030047. - Vol. 7 No 3, -P. 388-394.
11. Plotnikov S.V., Pogrebnjak A.D., Yerokhina, L.N., Yeskermessov D.K. Study of nanostructured (Ti-Zr-Nb)N coatings' physical-mechanical properties obtained by vacuum arc evaporation // RTEP2015 / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. - 2015. - doi:10.1088/1757-899X/110/1/012031. - P. 1-6.
12. Maksakova O.V., Grankin S.S., Bondar O.V., Kravchenko Ya.O., Yeskermesov D.K., Prokopenko A.V., Erdybaeva N.K., Zhollybekov B. Nanostructured (Ti-Zr-Nb)N coatings obtained by vacuum-arc deposition method: structure and properties // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2015. - Vol. 7 No 4, - P. 1-7.
13. Yeskermessov D.K., Plotnikov S.V., Yerdyaeva N.K. Structure and properties of multi component (Ti-Zr-Cr-Nb)N coatings obtained by vacuum-arc deposition // Tribologia. – 2016. – P. 205-218.

Получено 16.08.2017

УДК 669.44

В.П. Жуков, Н.Г. Агеев, В.А. Меньшиков

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

Н.А. Куленова, Ж.С. Оналбаева, З.М. Ахметвалиева

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

ВЛИЯНИЕ СВИНЦА И ЦИНКА НА ПОТЕРИ МЕДИ СО ШЛАКОМ ПРИ ПЛАВКЕ ВТОРИЧНОГО МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ПОИСК ФЛЮСОВ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА

В статье изложены статистически обработанные результаты промышленных плавов вторичного медь-цинк-свинцовсодержащего сырья и предложены рекомендации по снижению потерь меди со шлаком.

Мақалада құрамында мыс-мырыш-қорғасыны бар екіншілік шикізатты өнеркәсіптік балқытудың статистикалық өңделген нәтижелері келтірілген және мыстың қожбен жоғалымдарын төмендету бойынша ұсыныстар берілген.

The article contains statistically processed results of industrial smelting of secondary copper-zinc-lead-containing raw materials. Recommendations for reducing copper losses with slag during the smelting are given.

Ключевые слова: вторичное сырье, плавка, потери меди, флюсы, шлаки.

В связи с истощением запасов рудного сырья на предприятиях цветной металлургии России и Казахстана в шихту плавки все больше вовлекается сложное по составу вторичное медь-цинк-свинцовсодержащее сырье. Основным источником свинца и цинка в таких ломках и отходах могут быть поступающие на плавку разнообразные изделия из чистой латуни (60% Cu, 40% Zn), радиаторы (70% Cu, 15% Zn, 10% Pb), трубки (69% Cu, 28% Zn). Наиболее типичным вариантом является переработка смешанного лома, когда шихта плавки составляется из разнообразного вторичного сырья.

В качестве плавильного агрегата для исследования технологии переработки вторичных металлов был избран ТРОФ-конвертер, который конструктивно, благодаря вращению корпуса (колбы), позволяет обеспечить эффективное перемешивание шихты при плавке, а на стадии рафинирования осуществлять продувку расплава с помощью погружной фурмы. Данные факторы позволяют его отнести к категории металлургических процессов и аппаратов с повышенной долей конвективного теплообмена, для которых в какой-то мере могут быть характерны наиболее общие физико-химические и технологические закономерности.

Систематизация состава шихтовых материалов проведена относительно доли смешанного лома (д.с.л.) как наиболее сложного многокомпонентного вида сырья. В результате предварительного анализа материальных балансов плавки в интервале фактических значений д.с.л. (25-100%) получена зависимость (рис. 1) содержания меди в шихте, ([Cu]ш) от д.с.л., вовлекаемого в переработку.

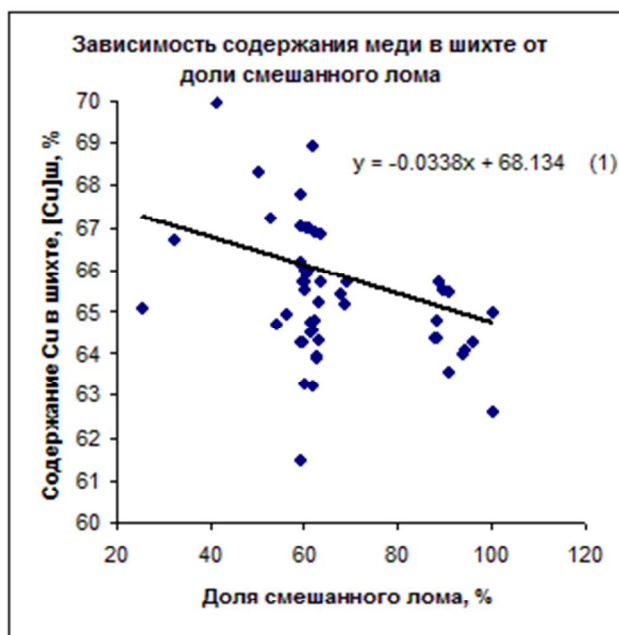


Рисунок 1

Из данных рис. 1. видно, что с увеличением д.с.л. общее содержание меди в шихте [Cu]ш снижается, что согласуется с более низкой концентрацией Си в с.л. по сравнению с другими составляющими шихты. Для последующего анализа из общего массива величин осуществлена выборка данных, отвечающих наибольшему числу плавки (обширное поле точек на рис. 1), где изменение д.с.л. наблюдается в сравнительно узкой области 60-63%.

Построена зависимость [Cu]ш от д.с.л. (рис. 2.) и получено уравнение, решение которого при граничных условиях показывает, что при 70% д.с.л. содержание меди в шихте изменяется незначительно (~ на 1,5%). Поэтому можно полагать, что величина (Cu) в шлаке существенно не зависит от [Cu]ш, о чем свидетельствует практически горизонтальная прямая (рис. 3). Данное обстоятельство позволяет в дальнейшем использовать величину (Cu) для объективной оценки влияния шлакообразующих компонентов (флюсов) на ход плавки вне зависимости от исходного содержания меди в шихте.

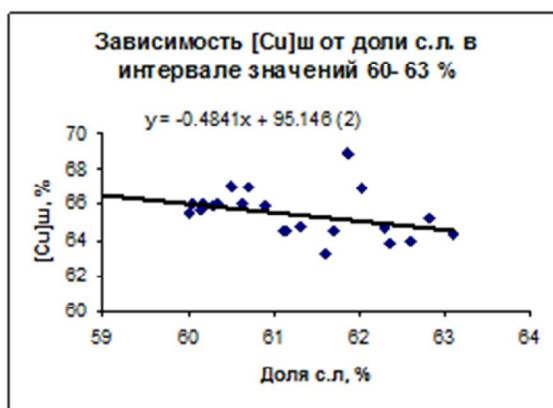


Рисунок 2



Рисунок 3

Оценку влияния свинца в шихте $[Pb]_{ш}$, $[Zn]_{ш}$ и вывод количественной зависимости $(Cu)_{шл}$ от величины $[Pb]_{ш}$, $[Zn]_{ш}$ проводили на основе материальных балансов различных плавок переменного состава шихтовых материалов. Результаты статистической обработки данных (рис. 4, 5) показывают, что с ростом содержания свинца и цинка в шихте увеличивается концентрация меди в шлаке. Для удобства количественной интерпретации в поле рисунков показаны эмпирические уравнения, связывающие выходную функцию содержания меди в шлаке (y) с концентрацией свинца и цинка в шихте (x).



Рисунок 4

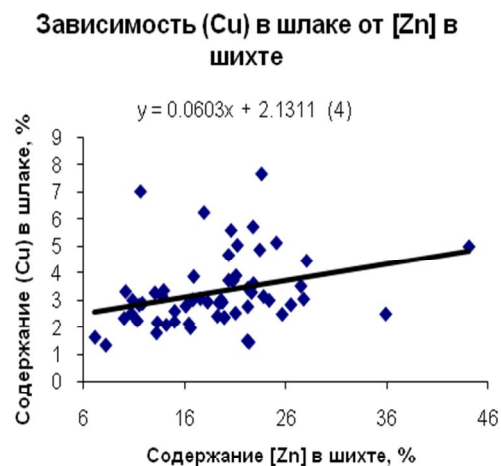


Рисунок 5

Дополнительно была проведена оценка влияния содержания (Pb) и (Zn) в шлаке на концентрацию в нем меди после расплавления шихты. Содержание меди в шлаке с ростом величины $(Pb)_{шл}$ (рис. 6) закономерно возрастает. Влияние (Zn) в шлаке на содержание в нем меди имеет более сложный характер (рис. 4) и зависит от концентрации цинка в шлаке. В интервале концентраций 23-24% Zn содержание меди в шлаке начинает заметно увеличиваться (рис. 7).

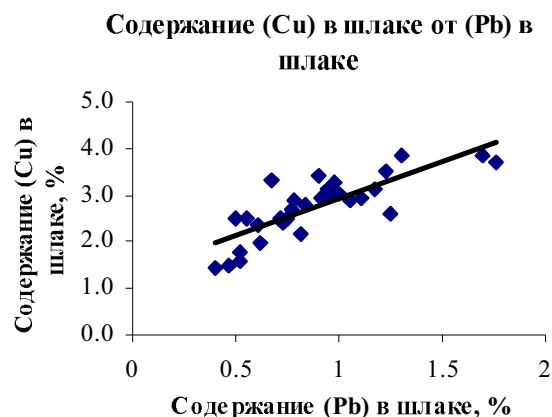


Рисунок 6

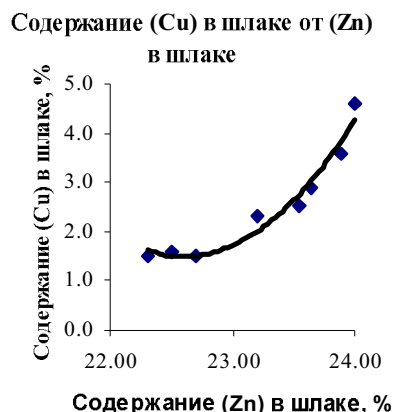


Рисунок 7

Отмеченная закономерность объясняется тем, что в системе $\text{ZnO-SiO}_2\text{-FeO(Fe}_3\text{O}_4)$ происходит образование насыщенных по ZnO (в форме виллемита, Zn_2SiO_4) растворов, и при дальнейшем увеличении концентрации цинка в шлаке может происходить гетерогенизация расплава. Образование твердых кристаллов соединений цинка приводит к резкому повышению вязкости шлака и увеличению доли механических потерь меди.

На процесс кристаллизации Zn_2SiO_4 влияют также количество и состав вводимых флюсов Fe , SiO_2 , CaO . В общем случае влияние шлакообразующих компонентов на содержание меди в шлаке определяется величиной модуля его кислотности M_K , рассчитываемого как отношение

$$M_K = \% \text{SiO}_2 / (\% \text{FeO} + \% \text{CaO} + \% \text{PbO} + \% \text{ZnO}). \quad (1)$$

Математическая обработка промышленных данных позволила получить для области значений $M_K=0,1-0,3$ следующее эмпирическое уравнение между содержанием меди в шлаке и модулем кислотности:

$$(Cu)_{\text{шл}} = 6,2 \exp(-4,0 M_K). \quad (2)$$

Как следует из уравнения (2) повышение кислотности приводит к уменьшению содержания меди в шлаке.

Для выбора флюсов обобщен опыт свинцовой плавки с получением высокоцинковистых шлаков, вторичной цветной металлургии по переработки бронзо-латунного сырья.

Исследуемые шлаки характеризуются более высоким содержанием цинка - 22,31-35,36% или 27,77-44,0% ZnO . Кроме того, в них содержится глинозем (4-11%). Суммарное содержание $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ может достигать 26-47%. Высокое содержание оксида цинка предопределяет работу на основных шлаках с повышенной концентрацией закиси железа.

Результаты анализа шлаков и практика работы свинцовых заводов с высоким содержанием ZnO и Al_2O_3 показывают, что в случае повышения содержания оксида цинка рационально увеличивать концентрацию FeO и пропорционально снижать CaO и SiO_2 . Необходимые соотношения между шлакообразующими компонентами SiO_2 , FeO , CaO , в зависимости от содержания оксида цинка, можно подбирать по уравнениям:

$$(\text{Fe}) = 0,09(\text{Zn}) + 29,4, \quad (3)$$

$$(\text{SiO}_2) = -0,89(\text{Zn}) + 34,2, \quad (4)$$

$$(CaO) = -0,47(Zn) + 18,0. \quad (5)$$

Для практического удобства использования зависимости SiO_2 , Fe, CaO получены в пересчете на металлический цинк (Zn).

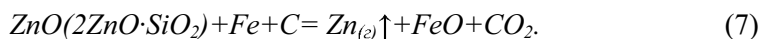
Результаты расчетов по уравнениям 3-5 показывают, что оптимальной концентрацией SiO_2 , Fe, CaO в области содержания цинка (22-35%) являются: 3-14,6% SiO_2 ; 31,4-32,5% Fe; 1,6-7,7% CaO. Величина модуля кислотности M_k составляет при этом 0,1-0,3. Последовательность расчетов оптимального состава вводимых флюсов при переработке полиметаллического вторичного сырья рекомендуется осуществлять в следующем порядке.

Имея предварительную информацию о содержании цинка в шихте, по ранее полученному уравнению

$$(Zn) = 0,34[Zn]_{ш} + 18,51 \quad (6)$$

определяем возможную концентрацию цинка в шлаке (Zn). В дальнейшем для минимизации содержания меди в шлаке необходимо рассчитать по формулам 1-3 оптимальное содержание SiO_2 , Fe, CaO. Количество вводимых флюсов рассчитывается исходя из концентрации флюсообразующих компонентов традиционными металлургическими расчетами. При этом необходимо выдерживать оптимальное соотношение между флюсами, соответствующее $M_k = 0,1-0,3$.

В результате выполненных исследований показано, что основным компонентом шихты, влияющим на содержание меди в шлаке, является цинк. Поэтому представляется целесообразным процесс плавки вторсырья осуществлять с максимальным переводом Zn в газовую фазу, чему способствует создание восстановительных условий. С этой целью в шихту необходимо вводить сухой древесный уголь, который наряду с Fe будет способствовать переводу цинка в возгоны по схеме:



Наличие углерода не приводит, в отличие от железа, к заметному увеличению массы шлака, а следовательно, и к дополнительным потерям с ним меди. Возгонка цинка начинается осуществляться по мере нагрева шихтовых материалов в твердом виде до их расплавления. Максимальное удаление цинка происходит после образования жидкой ванны. При создании условий, способствующих предварительному обесцинкованию за счет перевода части цинка в возгоны, представляется возможным получать низкоцинковистые шлаки и, соответственно, уменьшить потери с ним меди. Представляется целесообразным поиск различных видов и оптимального состава флюсов на стадии плавки (возгонки) и рафинирования, что может являться предметом отдельного исследования.

Полученные результаты могут представлять интерес для переработки вторичного медного и свинец-цинксодержащего сырья в плавильных агрегатах с повышенной долей конвективного теплообмена в жидкой ванне, например в печах Аусмелт, вертикальных конвертерах и пр.

Получено 31.08.2017

УДК 669. 712-201

А.З. Исагулов

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда

А.Б. Ахметов, Г.Д. Кусаинова

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда

А.А. Акимбекова

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОТЛИВКАХ
ИЗ ВЫСОКОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ 110Г13Л**

В настоящее время широкое применение нашли литые стальные изделия из высокомарганцевой стали, работающие в условиях абразивного и ударно-абразивного изнашивания. Это обусловлено уникальными свойствами высокомарганцевых аустенитных сталей типа 110Г13Л, а именно высоким сопротивлением поверхностей в деформированном состоянии абразивному износу в сочетании с высокой пластичностью и прочностью. Произведена термическая обработка опытных образцов литого металла соответствующей марки, также проведен металлографический анализ, который позволил доказать целесообразность процесса модифицирования стали комплексными сплавами. Выполненные экспериментальные и теоретические исследования позволили разработать новую технологию получения литых стальных изделий из высокомарганцевых сталей с высокой эксплуатационной стойкостью абразивному износу.

Қазіргі таңда абразивті және соғылмалы-абразивті жағдайында жұмыс істейтін жоғары марганецті болаттан құйылған дайындамалар кеңінен қолданыс тапты. Бұл 110Г13Л маркалы жоғары марганецті аустенитті болаттың бірегей қасиеттеріне байланысты, дәлдірек айтқанда оның деформация кезінде абразивті тозуына беттік қабатының жоғарғы кедергісі мен жоғарғы пластикалық және беріктік қасиеттерінің бар болуы. Жоғарыда айтылған маркалы болатқа сәйкес, одан құйылған тәжірибелі үлгілерге термиялық өңдеу және металлографиялық талдау жүргізілген, бұл болатты кешенді қорыптамен модификациялау үрдісінің маңыздылығын дәлелдеді. Жүргізілген тәжірибелік және теоретикалық зерттеулер болаттан құйылған дайындамалардың жұмыс барысында абразивті тозуға тұрақтылығына ие болған жоғары марганецті болаттан құймаларды алудың жаңа технологиясын әзірлеуге мүмкіндік берді.

At present a wide use was found by the cast steelworks from high-manganese steel, working in the conditions of abrasive and impact-abrasive wear. This is due to the unique properties of high-manganese austenitic steels of 110G13L, the high resistance of the surfaces in the deformed state abrasive wear in combination with high ductility and strength. Heat treatment of pre-production models of the cast metal, corresponding brand is produced, a metallography analysis that allowed to prove expediency of process of retrofitting became complex alloys is also conducted. The performed experimental and theoretical studies allowed to develop a new technology to produce cast steel products from high-manganese steels with a high operational stability abrasive wear.

Ключевые слова: высокомарганцевая сталь, абразивный износ, термическая обработка, модифицирование, карбидные включения.

Увеличение срока службы быстроизнашивающихся деталей машин – важнейшая проблема современного машиностроения. Особенно важно обеспечить достаточно длительные сроки службы таких деталей в горнорудной, металлургической и других отраслях. Длительность эксплуатации деталей машин и других изделий, их надежность и долговечность во многих случаях обеспечивается износостойкостью материалов, из которых они изготавливаются.

Одним из широко используемых износостойких материалов является высокомарганцевая аустенитная сталь марки 110Г13Л (Гадфильда), служащая для изготовления деталей, износ которых сопровождается ударами и большими давлениями. В частности эту сталь используют для получения литых зубьев ковшей экскаваторов, днищ ковшей, звеньев гусениц экскаваторов и т.д. Это обусловлено уникальными свойствами высокомарганцевых

сталей, а именно высоким сопротивлением поверхностей в деформированном состоянии абразивному износу в сочетании с высокой пластичностью и прочностью [1, 2].

В зависимости от условий работы деталей из стали 110Г13Л к ее химическому составу, механическим свойствам, а также к способам производства предъявляются различные требования. Существенное влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства также оказывает термическая обработка. Термическая обработка проводится с целью уменьшения (растворения) образовавшихся карбидов, выравнивания концентрации марганца и получения чисто аустенитной структуры, так как известно, что высокомарганцовистая сталь относится к сплавам, образующимся на основе γ -железа. Все вышеперечисленное вызывает необходимость совершенствования существующих и поиска новых научно-технических и технологических решений [2].

Поэтому подбор новых технологий выплавки, не требующих сложных технологических решений и специального оборудования при изготовлении и термическом упрочнении, на сегодняшний день представляет одну из актуальных задач современного материаловедения, что в свою очередь влечет за собой необходимость проведения поисковых работ в области оптимизации их легирующего комплекса и режимов термической обработки, позволяющих получить максимальное сочетание механических и эксплуатационных свойств [3].

В лабораторных условиях были исследованы оптимальные технологические параметры термообработки данной стали, легированной различными новыми лигатурами, содержащими кальций (ферросиликоалюминий с кальцием - ФАСК), бор. Произведена термообработка опытных образцов литого металла, соответствующего марке 110Г13Л. Термообработку опытных сталей проводили в электрической печи СНОЛ -1,6. 2,5.1/11-ИЗ [4, 5].

Образцы сталей 110Г13Л были нагреты в электрической печи до температуры 1050 °С с выдержкой в течение 20 минут. Скорость охлаждения этой стали выбрана на основании многочисленных исследований, касающихся изотермического распада марганцовистого аустенита и устойчивости фаз при различных температурах. Выбранный режим термической обработки опытных сталей приведен в табл. 1.

Химический состав образцов стали представлен в табл. 2.

Таблица 1

Режим термообработки опытных сталей

Марка стали	Режим термообработки
110Г13Л без модификатора	Закалка с 1050 °С в воде.
110Г13Л с ФАСК	
110Г13Л с ферробором	

Таблица 2

Химический состав сравнительного и опытных образцов стали 110Г13Л

Сталь 110Г13Л	Содержание элементов, %							
	C	Mn	Si	S	P	Al	Ca	B
Без модификатора	1,12	14,92	0,81	0,009	0,016	0,088	-	-
ФАСК	1,03	14,76	0,97	0,007	0,014	0,045	0,007	-
Ферробор	1,21	12,54	1,00	0,014	0,099	-	-	0,009

Для определения микроструктуры металла до и после термической обработки были подготовлены по 1 пробе из каждого образца стали по стандартной методике приготовления шлифов с применением автоматического шлифовально-полировального станка

«EcoMet 250/300». Травление осуществляли в 4%-м растворе азотной кислоты в этиловом спирте. Металлографические исследования проводились на микроскопе «Olympus BX TRF 51» методами световой микроскопии при увеличении $\times 500$.

В результате исследования микроструктуры образцов литой стали 110Г13Л без модификатора и с применением модификаторов до термической обработки установлено:

- микроструктура сравнительного образца стали без модификатора состоит из аустенита и карбидов, выделившихся внутри и по границам зерен;
- микроструктура образца стали, модифицированного ФАСК, состоит из мелких выделений карбидов, расположенных в теле зерна и по границам зерен аустенита;
- микроструктура образца стали, модифицированного ферробором, состоит из аустенита и избыточного выделения включений неопределенного состава по границам зерен.

Результаты проведения термической обработки (заковки) без модификатора и с применением модификаторов высокомарганцевой стали после термической обработки показывают:

- микроструктура сравнительного образца стали без модификатора состоит из аустенита и карбидных включений, образующихся в теле зерна и по границам зерен (рис. 1);
- микроструктура образца стали, модифицированного ФАСК, состоит из зерен аустенита и единичных мелких выделений карбидов, расположенных в теле зерна (рис. 2);
- микроструктура образца стали, модифицированного ферробором, состоит из зерен аустенита, а также карбидных включений, образующих тонкую, местами грубую оторочку по границам зерен (рис. 3).

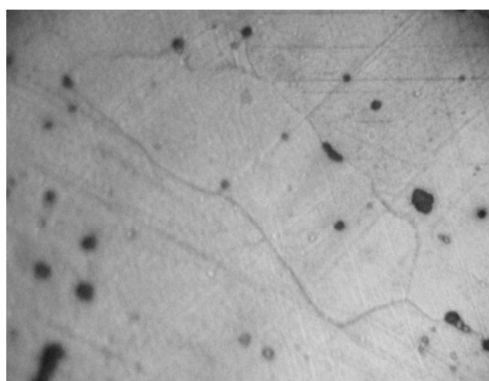


Рисунок 1 – Микроструктура стали 110Г13Л без модификаторов после термообработки, $\times 500$

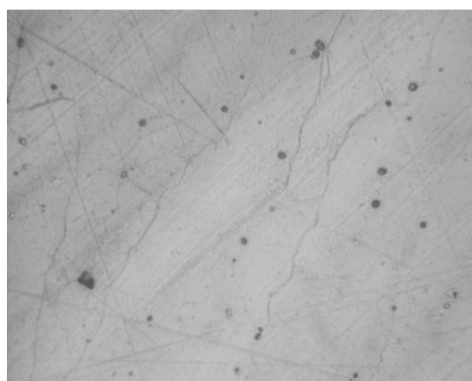


Рисунок 2 – Микроструктура стали 110Г13Л с ФАСК после термообработки, $\times 500$



Рисунок 3 – Микроструктура стали 110Г13Л с ферробором после термообработки, $\times 500$

Таким образом, в лабораторных условиях определены оптимальные технологические параметры термообработки высокомарганцевой стали, модифицированной комплексными сплавами, в состав которых входят кальций, бор.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При проведении термообработки высокомарганцевой стали без модификаторов образуется аустенитная структура с избыточным количеством карбидов, расположенных преимущественно по границам зерен металла, что отрицательно влияет на механические и эксплуатационные свойства.

2. При проведении термообработки высокомарганцевой стали применением модифицирующих элементов, в частности ФАСК, образуется зернистая аустенитная структура с единичными мелкими выделенными карбидами, расположенными в теле зерна, тем самым улучшая ее механические и эксплуатационные свойства.

3. Обработка металла комплексными сплавами типа ферросиликоалюминия с кальцием (ФАСК) позволяет достигать более высокой степени рафинирования от оксидных неметаллических включений, более равномерного распределения в слитке оставшихся или вновь образовавшихся выделений.

Список литературы

1. Давыдов Н.Г. Высокомарганцевая сталь. - 2-е изд. - М.: Металлургия, 1979. - 176 с.
2. Мулявко Н.М. Анализ эксплуатационной стойкости отливок из стали 110Г13Л // Известия Челябинского научного центра, Челябинск. - 2001. - № 4 (13). - С. 28-30.
3. Шрамко М.С. Повышения износостойкости высокомарганцевой стали / М.С. Шрамко, В.П. Каргинов, А.В. Малый и др. // Литье и металлургия. - Минск, 2005. - № 2 (34) - С. 99-103.
4. Исагулов А.З. *The research of modification process of steel Hadfield integrated alloy ferroalumisilicocalcium (Al-Si-Ca)* / А.З. Исагулов, А.Б. Ахметов, Г.Д. Кусаинова и др. // Metallurgija, Хорватия, 2016. - № 55 (3). - С. 333-336.
5. Ахметов А.Б. Влияние модифицирования кальцием на структуру стали Гадфильда и морфологию образующихся в ней неметаллических включений / А.Б. Ахметов, Г.Д. Кусаинова, А.А. Кусжанова и др. // Электрометаллургия. - Москва, 2017. - № 3 - С. 8-12.

Получено 16.08.2017

ӘОЖ 66.017

Н. Қантай, А.М. Жилкашинова, Д. Байжан, Б.М. Мұратбеков

С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Өскемен қ.

ЗЕХНТЮ ҚОРЫТПА БЕТІН ГАЗБЕН АТҚЫЛАП МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТКЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Исследовано влияние различных ионов на свойства сплава после поверхностной бомбардировки различным временем обработки газом в вакууме. После обработки газом микротвердость и коэффициент износостойкости заметно повысился, а скорость коррозии уменьшился, то есть коррозионная стойкость возросла.

Қорытпаны газдармен вакуумда өртүрлі уақытпен атқылап өңдегеннен кейінгі иондардың беттік қасиетке әсері зерттелді. Газбен өңдеудің әсерінде микроқаттылығы, тозуға төзімділік коэффициенті артып және коррозияға ұшырау жылдамдығы азайды, яғни коррозияға тұрақтылығы жоғарылады.

The influence of various ions on the properties of the alloy after surface bombardment by different time of processing gas in a vacuum. After the processing gas, the microhardness and the coefficient of wear resistance is significantly increased, and the corrosion rate decreased, that is, the corrosion resistance increased.

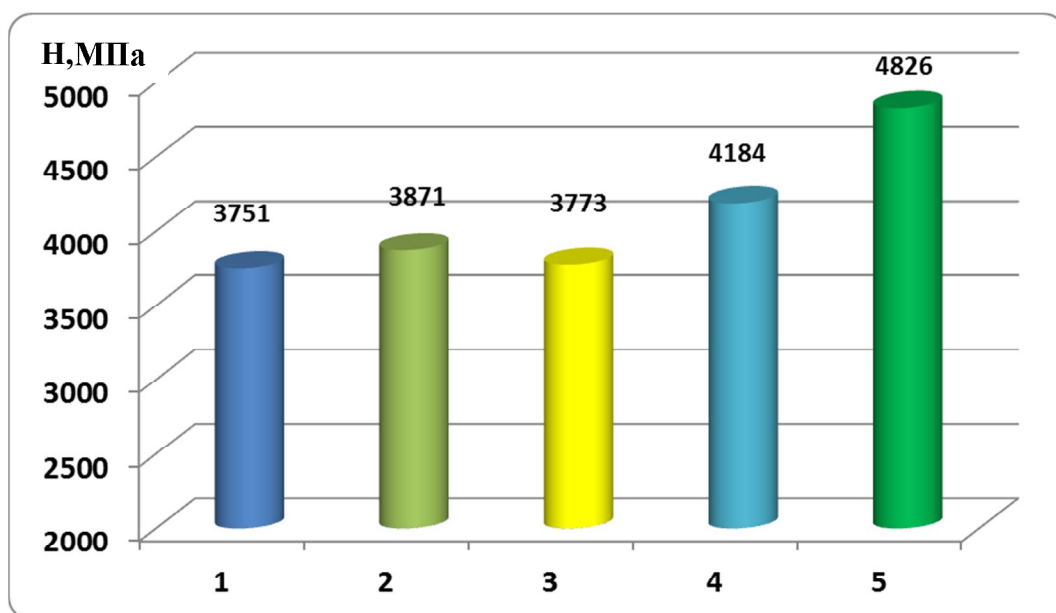
Материалтануда шекара ауысымдары арқылы материалдардың қасиеттерін беттік өндеудің көлемді әдістерімен, беттік өндеуге дейінгі кезеңдерінің дамуында өткен жүзжылдықтың 60-шы жылдарын атап көрсетуге болады [1]. Материалдарды өндеу саласында жаңа бағыт – беттік инженерия пайда болды [2]. Материалдардың беттік және бетаралық қабаттарын жақсартудың бірден-бір әдісі төмен қысымда плазмада доғалы разряд арқылы төмен температуралы азоттау болып саналады [3].

Қазіргі таңда тот баспайтын болаттарды азоттау - әмбебап физика-механикалық қасиеттерді: коррозияға тұрақтылықты, иілгіштікті, соққы тұтқырлықты жоғарылату үшін маңызды бағыттардың бірі. Азот аздаған мөлшерде болаттың құрамында болатыны белгілі, оның құрамда болуы балқыту әдісіне және химиялық құрамына байланысты. Сондықтан азотты аустенитті класты болатқа ендіру кезінде бірқатар құрылым-фазалық өзгерістер, нитридті легірлеуші элементтердің түзілуі (хром, титан және тағы да басқа), көрсетілген элементтермен азоттың жоғары әсерлесуі нәтижесінде пайда болады. Жаңа фазалардың түзілуі материалдардың қасиеттеріне әсер етіп, хром нитридінің түзілуі қаттылықтың жоғарылауына және тозуға төзімді болуына әкеледі [4, 5].

Жұмыста 36НХТЮ қорытпасының бетін вакуумда газдардың иондарымен атқылау арқылы беттік қасиетін жоғарылату мақсаты қойылды.

Зерттеу материалы ретінде дисперсионды-қатаятын 36НХТЮ қорытпасы алынды. (Негізі Fe - 43,61–48%, Ni - 35–37%, Cr - 11–13,5%, Ti - 2,7–3,2%, Al - 0,9–1,2%). Серпімді сезімтал элементтер (мембраналар, сильфондар, трубкалары, бұралған және тегіс серіппелер, агрессивті ортада және кең температуралық диапазонда жұмыс істейтін аспаптарды, автоматика бөліктерінде) штампылау және т.б. жерлерде қолданылады [6].

ВУП-5 әмбебап тозандау құралы, X Pert Pro-да рентген-фазалық талдау, ПМТ-3 құралы арқылы микроқаттылықты анықтау, НЕОФОТ-21 оптикалық микроскопында құрылымын анықтау, трибометрдің көмегімен тозуға тұрақтылығын және потенциостаттың көмегімен тот басуға тұрақтылығын анықтау әдістері қолданылды.

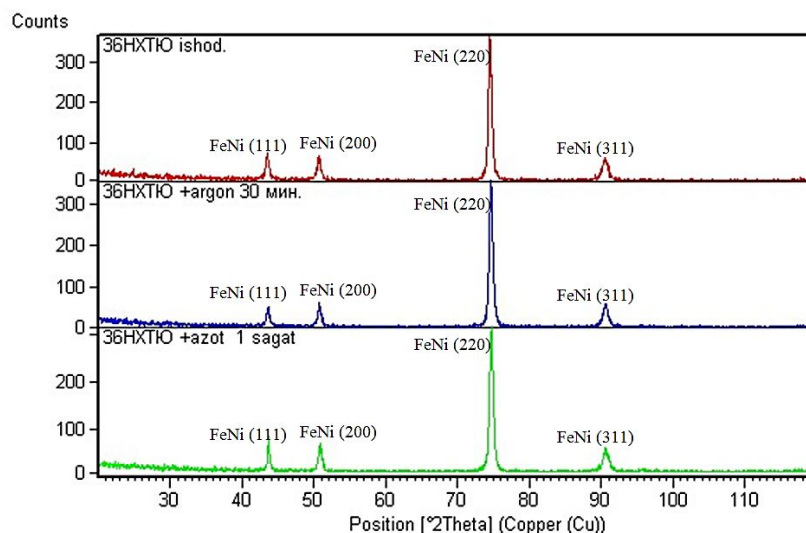


1-сурет - 36НХТЮ қорытпасының микроқаттылығының орташа мәні: 1 – бастапқы күйі;

2 – 36НХТЮ+аргонмен өндеу (30 мин); 3 – 36НХТЮ+аргонмен өндеу (1 сағат);

4 – 36НХТЮ+азоттау (30 мин); 5 – 36НХТЮ+ азоттау (1 сағат)

[7] Жұмыста қаттылықты жоғарылатуға дуплекс әдісімен азоттау және үлгі бетін TiN қаптау әдістері қолданылып, металдың беткі бөлігінің, бастапқымен салыстырғанда, азоттың иондарымен әсер етуден кейін қаттылығы айтарлықтай жоғарылады. Өңдеу ВУП-5 әмбебап тозаңдау құралының көмегімен жүзеге асырылды. Жоғарыдағы суретте 36НХТЮ қорытпаның бастапқы және аргонмен, азотпен әртүрлі уақытта өңдеуден кейінгі микроқаттылығының өзгерісі бейнеленген. Бастапқы күйінде микроқаттылығы 3751 МПа-ды көрсетті, аргонмен 30 минут және 1 сағат қорытпаның бетін өңдеуден кейін микроқаттылықта көп өзгеріс болмағаны байқалды, мұның себебі аргон бейтарап газ болғандықтан, қорытпа құрылымына әсер етпеді. Азотпен 30 минут және 1 сағат өңдеуден кейін микроқаттылығы жеке-жеке 4184 МПа және 4826 МПа-ды көрсетті, бастапқымен салыстырғанда 1075 МПа-ға артты. 36НХТЮ қорытпаны азоттау уақыты артқан сайын беткі құрылымына әсері артып, микроқаттылығы да жоғарылады, себебі үлгінің бетіне азоттың атомдары еніп, микроқаттылығы артты.

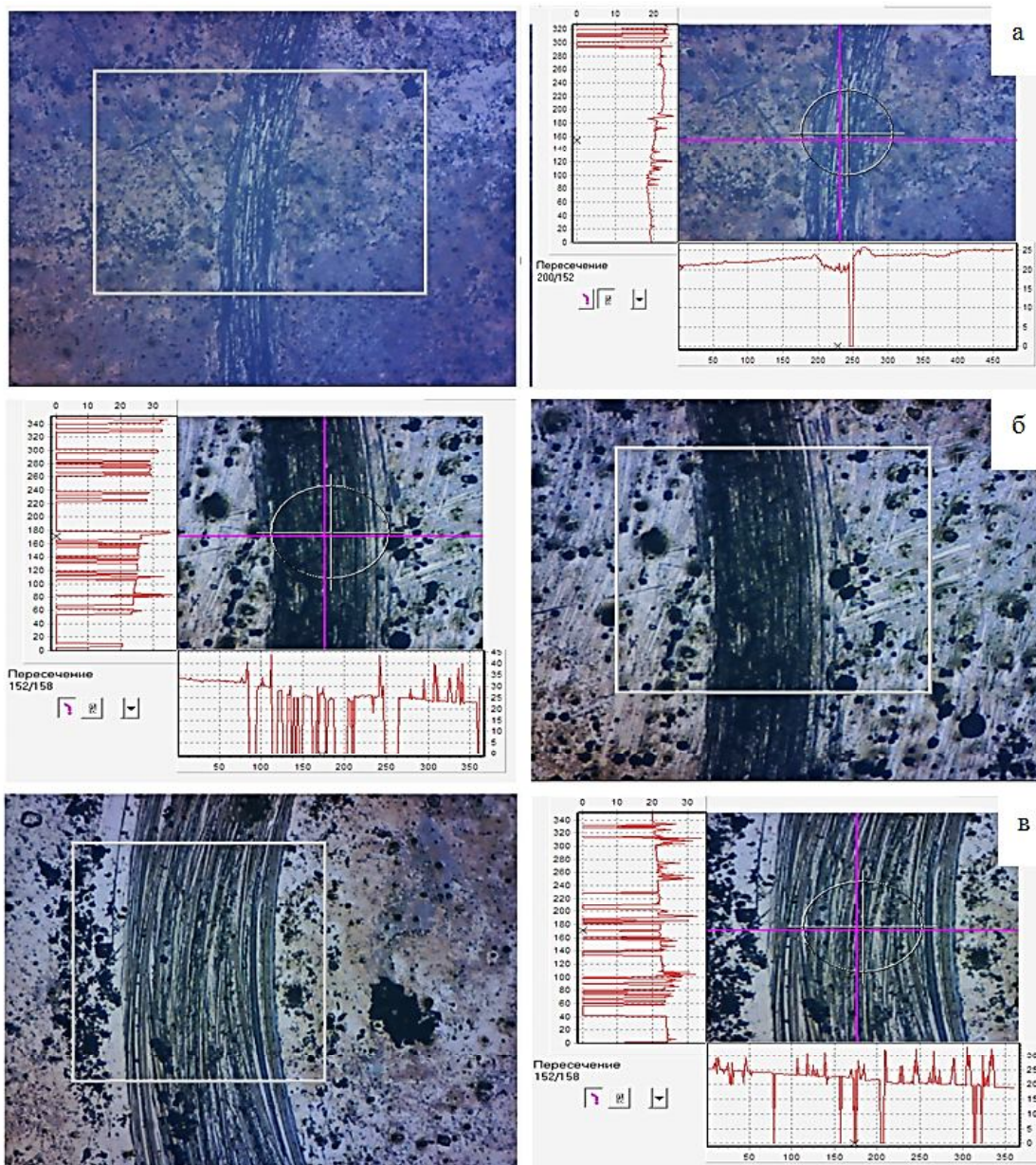


2-сурет – 36НХТЮ қорытпасының рентген-фазалық анализі: 1 - бастапқы күйі; 2 – 36НХТЮ+аргонмен өңдеу (30 мин); 3 – 36НХТЮ+ азоттау (1 сағат)

Жоғарыда 2-суретте бастапқы күйінде FeNi негізіндегі қабырғасы центрленген кубтық тордан тұратындығы, аргонның иондарымен атқылаудан кейін фазалық өзгеріс байқалмады, жоғарыдағы 1-суреттегі микроқаттылықтың өзгеріс графигінен де байқауға болады. Қорытпаның бастапқы күйі аргонмен атқылаудан кейінгі пиктерге ұқсас сияқты болғанымен, жазықтықаралық ара қашықтығы d -ның мәніне қарасақ, FeNi негізіндегі қабырғасы центрленген кубтық тордан немесе Fe_3N гексогональды тордың жазықтықаралық ара қашықтық мәніне де жуық екендігі анықталып, Fe_3N фазасы болуы немесе азоттың иондары беткі қабатқа еніп тығыздалып, топталып, микроқаттылықтың артуына әкелді деп болжанды.

S-фазаның қалыптасуы нәтижесінде аустениттік болат бетінің коррозияға төзімділігінің артуы анықталған [8-11]. Алынған нәтижелерді бекіту жүйелі құрылымдық зерттеулерді талап етпейді. 36НХТЮ қорытпаның микроқаттылығының артуына қарап (1-сурет) тозуға және коррозияға төзімділігін зерттеу көзделді, тозуға төзімділігін трибометрдің, коррозияға төзімділігін потенциостаттың көмегімен зерттедік. Зерттеу нәтижелері (3, 4,

5-суреттерде) бейнеленді. 3-суреттен үлгінің бастапқы күйі мен өндеуден кейінгі беткі қабатына $d=3$ мм шарикпен $\omega=250$ айналым жасап әсер етілді. Қорытпаның бетіндегі түскен іздің диаметрін ескере отырып, тозуға төзімділігі анықталды. Бастапқы күйінде тозуға төзімділік коэффициенті $0,0229079 \cdot 10^{12}$, 30 минут аргонмен өндеуден кейін $0,404413 \cdot 10^{12}$ және азотпен 1 сағат өндеуден кейін $6,68287 \cdot 10^{12}$ көрсетті. Тозуға төзімділік коэффициенті бастапқы күймен салыстырғанда аргонмен жарты сағат атқылаудан кейін 17,7 есеге, азотпен 1 сағат атқылаудан кейін 291,7 есеге артты.

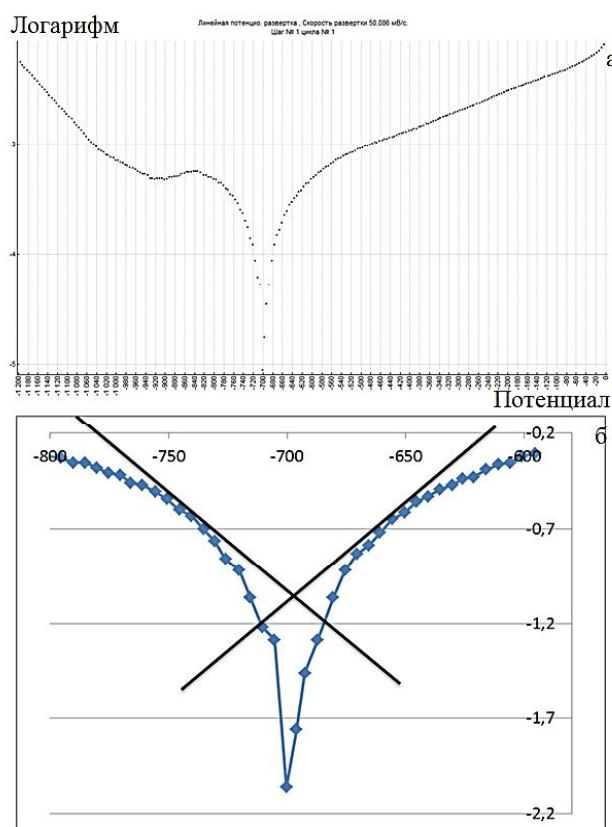


3-сурет – 36НХТЮ қорытпасын төзімділікке сынау: а – бастапқы күйі;
б – 36НХТЮ+аргонмен өндеу (30 мин.); в – 36НХТЮ+ азоттау (1 сағат)

Коррозияға тұрақтылыққа сынау нәтижелері

Үлгіні өңдеу	S, мм ²	E _{согг} , мВ	lg(i)	i _{согг} , А	i _{согг} , А/см ²	m, г *10 ²	L, см	R _{согг} см/жыл
Бастапқы күйі	56,25	-700,37	-2,06	8,7·10 ⁻³	0,0177	3,32	0,75	0,029
36НХТЮ+аргон (30 минут)	52,5	-660,6	-5,06	8,7·10 ⁻⁶	1,66·10 ⁻⁷	0,00163	0,00039	0,00039
36НХТЮ+ азот (1 сағат)	49	-696,23	-5,06	8,7·10 ⁻⁶	1,77·10 ⁻⁷	0,00033	0,000085	0,000085

R_{согг} = коррозия жылдамдығы, см/жыл.; i_{согг} = ток тығыздығы, А/см²; E_{согг} = коррозия потенциалы, В; j_{согг} = ток күші, А; m = коррозиялық масса, г; Mr = металдың молекулярлық салмағы, г/моль; L = коррозиялық материал қалыңдығы

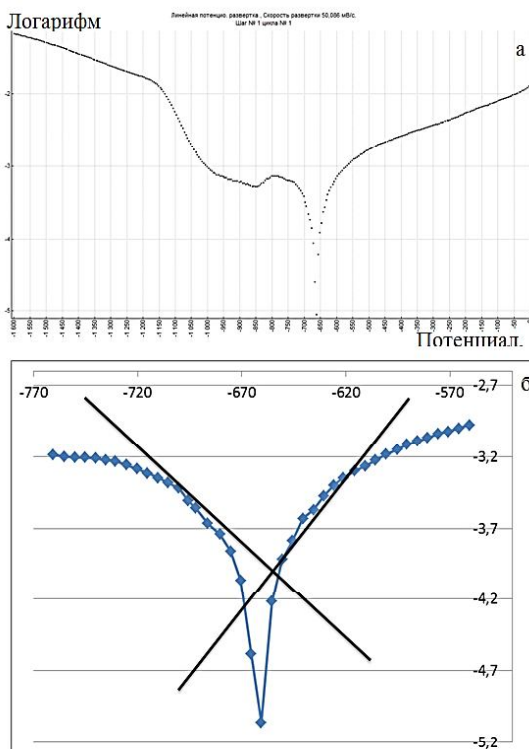


4-сурет – Бастапқы күйдегі 36НХТЮ қорытпаның коррозияға төзімділігінің графигі

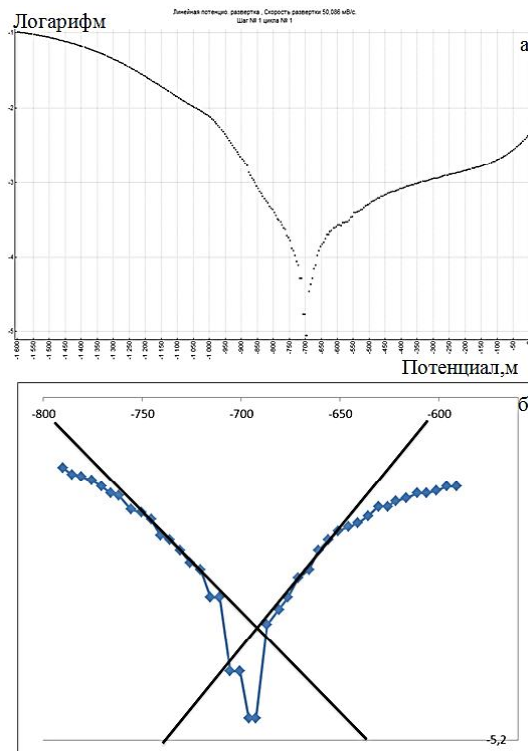
Коррозияға тексермес бұрын 36НХТЮ бастапқы, аргонмен (30 минут) және азотпен (1 сағат) өңделген қорытпаның өңделмеген екінші бетіне электр сымды пайкілеп алдық, келесі бетінің белгілі бір бөлігін қалдырып, қалған бөлігін лактадық, 1 тәулік лакты кептіріп, арнайы стақанға NaCl 33 г/л химиялық ертіндісіне батырып, ток берілді. Потенциостаттың көмегімен потенциал мен ток логарифмінің қисығы алынып, (4,а-сурет) Excel программасында жылдық коррозияға ұшырау жылдамдығы анықталды (4,б-сурет). Қорытпаның бастапқы күйі 0,75 см/жыл көрсетті.

5-суретте 36НХТЮ+аргонмен (30 минут) өңделген бөлігінің потенциал мен ток логарифміне байланысты тұрғызылған графигі мен есептеу нәтижесіне қарап, қорытпаның коррозияға ұшырау жылдамдығы 0,00039 см/жыл–ды көрсетті.

6-суретте 36НХТЮ+азотпен (1 сағат) өңделген бөлігінің потенциал мен ток логарифміне байланысты тұрғызылған қисығына және (6,б-сурет), есептеу нәтижесіне қарап қорытпаның коррозияға ұшырау жылдамдығы 0,000085 см/жыл болды. Алынған нәтижелерді бастапқы үлгінің нәтижесімен салыстырғанда коррозияға ұшырауы аргонмен 30 минут өңделген үлгіден 1923 есеге, азотпен 1 сағат өңделгені 8823 есеге аз ұшырағаны анықталды. Бұл (3-суретте) тозуға төзімділікті тексеру кезінде де анықталып дәлелденді.



5-сурет – 30 минут аргонмен өңделген 36НХТЮ қорытпаның коррозияға төзімділігінің графигі



6-сурет – 1 сағат азотпен өңделген 36НХТЮ қорытпаның коррозияға төзімділігінің графигі

Қорытынды. Қорытпаның бастапқы күйінде микроқаттылығы 3751 МПа-ды көрсетті, аргонмен 30 минут және 1 сағат қорытпаның бетін өндеуден кейін микроқаттылықта көп өзгеріс болмаған себебі, аргон бейтарап газ болғандықтан, қорытпа құрылымына әсер етпеді. Азотпен 30 минут және 1 сағат өндеуден кейін микроқаттылығы жеке-жеке 4184МПа және 4826МПа-ды көрсетті, бастапқымен салыстырғанда 1075МПа-ға артты.

Бастапқы күйінде тозуға төзімділік коэффициенті $0,0229079 \cdot 10^{12}$, 30 минут аргонмен өндеуден кейін $0,404413 \cdot 10^{12}$ және азотпен 1 сағат өндеуден кейін $6,68287 \cdot 10^{12}$ көрсетті. Бастапқы күйімен салыстырғанда аргонмен жарты сағат атқылаудан кейін 17,7 есеге, азотпен 1 сағат атқылаудан кейін 291,7 есеге артты.

Қорытпаны аргонмен (30 минут) өндеуден кейін коррозияға ұшырау жылдамдығы 0,00039 см/жыл екені анықталды.

36НХТЮ азотпен (1 сағат) өңдеуден кейін қорытпаның коррозияға ұшырау жылдамдығы 0,000085 см/жыл екені анықталды. Бастапқымен салыстырғанда қорытпаның коррозияға ұшырауы аргонмен 30 минут өңделген үлгінікі 1923 есеге аз, азотпен 1 сағат өңделгені 8823 есеге аз екендігі анықталды.

Әдебиеттер тізімі

1. Аксенов, И. И. Вакуумно-дуговые покрытия. Технология, материалы, структура, свойства / И.И. Аксенов, Д.С. Аксенов, А.А. Андреев и др. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2015. – 379 с.
2. Sobol', O. V. Nanostructural ordering in W-Ti-B condensates [Text] / O. V. Sobol' // Physics of the Solid State. – 2007. – Vol. 49, Issue 6. – P. 1161–1167.
3. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 317 с.
4. Герасимов, С.А. Сопротивление изнашиванию газобарических азотированных слоев на стали 12Х18Н10Т / С.А. Герасимов, М.А. Гресс, В.Г. Лаптева и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – Т. 2 (632). – С. 34–37.
5. Пастух И.М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Харьков: ННЦХФТИ, 2006. – 364 с.
6. Молотиллов Б.В. Справочник // Под ред. Б.В. Молотилова. - М.: Металлургия, 1983. - 284 с.
7. Gorokhovskiy, V. Ion treatment by low pressure arc plasma immersion surface engineering processes [Text] / V. Gorokhovskiy, P. D. B. Belluz // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 215. – P. 431–439.
8. Fernandes, B.B. Mechanical properties of nitrogen-rich surface layers on SS 304 treated by plasma immersion ion implantation [Text] / B.B. Fernandes, S. Mändl, S.M. Oliveira, M. Ueda // Applied Surface Science. – 2014. –Vol. 310. – P. 278–283.
9. Wei, C. C. Analyses of Material Properties of Nitrided AISI M2 Steel Treated by Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) Process [Text] / C. C. Wei // Advanced Science Letters. – 2012. – Vol. 12, Issue 1. – P. 148–154.
10. Köster, K. Material condition tailored to plasma nitriding process for ensuring corrosion and wear resistance of austenitic stainless steel [Text] / K. Köster, P. Kaestner, G. Bräuer, H. Hoche, T. Troßmann, M. Oechsner // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 228. – P. 615–618.
11. Соболев О.В. Использование структурного подхода при оценке эффективности газового и ионного азотирования сталей / О.В. Соболев, А.А. Андреев, С.В. Шепель и др. // Физическая инженерия поверхности. – 2015. – Т. 13. - № 2. – С. 202–208.

Получено 16.08.2017

UDK 621.095

S.D. Kapayeva

Eastern Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

M.J. Bergander

Magnetic Development, Inc., Madison, CT, USA

A.Vakhguel't, S. I. Khairaliyev

Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

COMPLEX APPROACH TO CONDITION ASSESSMENT FOR BOILER

Большую проблему электростанций составляют незапланированные остановки котлов, дорогостоящий их ремонт. Разрыв труб приводит к аварийному отключению котлов, теплоэлектростанций. В данной статье описывается совместная международная работа специалистов по разработке быстрого и эффективного метода оценки состояния и прогнозирования остаточного ресурса котельных труб.

Қазандарының жоспарланбаған тоқтауы, қымбат жөндеу электрстансының үлкен мәселесі болып табылады. Құбырлардың жарылуы жылу электрстансының қазандығын төтенше жағдайда өшіруіне әкеп соғады. Бұл мақалада қазандық құбырлардың қалдық ресурсының жағдайы мен оны болжауды бағалаудың жылдам және тиімді әдісін дамыту үшін халықаралық сарапшылардың бірлескен жұмысы сипатталады.

Boilers, the most troublesome components of electric power plants generate high costs in unscheduled shutdowns, repairs and power replacement. Every occurrence of ruptured tubes leads to emergency shutdown of the entire plant. This paper describes the joint international effort to develop faster and more efficient methods for condition assessment and remaining life prediction for boiler tubes.

One common procedure for measuring the water-wall thickness is to grind or sandblast the fire side of the water-wall to expose a bare metal and use ultrasonics (UT) to determine the wall thickness. Most often, this is done manually, every 15-20 cm of vertical height, to provide more-or-less a continuous "map" of wall thickness [1]. This approach usually provides highly reliable results but, due to laborious preparation process (sandblasting, need to erect scaffolding) the inspection is costly and takes long time. In addition, the conventional ultrasonic method requires a liquid couplant in order to transmit ultrasound wave into the metal and for that reason it is hard to automate [2]. One of the goals of this research was the improvement to existing methods of tube evaluation, therefore a feasibility of using EMAT (ElectroMagnetic Acoustic Transducer) was evaluated for specific conditions, i.e. operating parameters, type of fuel/coal, for Central Asian coal-fired electric plants. EMAT offers certain advantages over standard UT – no need for tube cleaning and couplant, therefore it brings a potential for significant cost reduction [3]. Additionally, EMAT allows to obtain continuous thickness measurement throughout entire tube length and further, to eliminate human labor and need for scaffolding by using robotic equipment, so more thickness data is obtained in a shorter time [4].

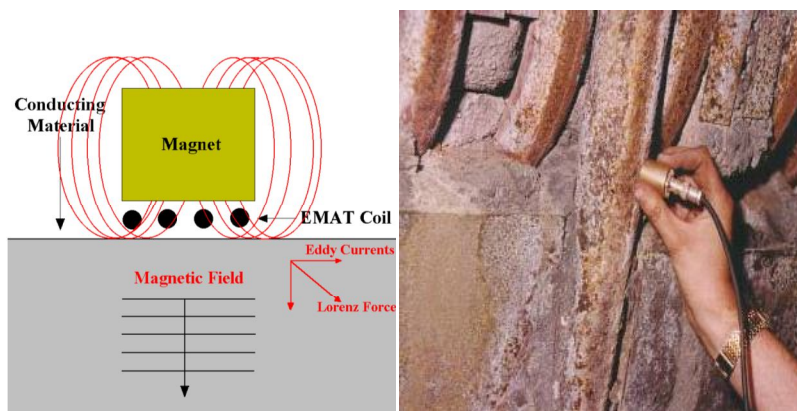


Figure 1- Principle of EMAT operation (*left*) and the manual EMAT thickness measurement performed on boiler tubes (*right*)

Technically, EMAT method relies on ultrasonic principle, however, while in standard UT system, ultrasonic wave is generated by a piezoelectric effect of a crystal transducer, EMAT generates such wave directly in tube material by electromagnetic method. Figure 1 shows the principle of operation and a typical field inspection with EMAT transducers.

The EMAT transducer has a strong permanent magnet, usually Neodymium-type and a spiral coil supplied with a current of high frequency (1-2MHz). The current in the coil induces eddy currents on the surface of tested tube and the magnet “pushes” those currents into the tube in the form of elastic wave with ultrasonic velocity, characteristic for a given metal. When the metal is

exposed to conditions commonly encountered in the fire box of coal-fired boilers (temperatures over 400-450 C), a tightly bonded scale having a large magnetostrictive (MS) coefficient is formed. Elastic waves generated via this MS require very little excitation power and can result in very accurate thickness measurements.

The important part of feasibility study for using EMAT in Central Asian coal-fired electric plants was determination whether external corrosion scale has adequate magnetostrictive properties to generate useful EMAT signal. This depends on boiler operating parameters, temperatures, pressures, type of coil, burning conditions that determine the chemical composition of corrosive scale. The high temperatures, over 400-450C in the boiler causes the reaction between steel tube material and steam and flue gas producing hard, adhering scale with high contents of iron oxides. The scale is first produced on tube external surface, directly exposed to the flame, where temperatures are highest. For the purpose of obtaining magnetostrictive coupling between EMAT transducer and the tube it is not, however critical where the scale is located as good indications were obtained with scale on either surface while testing from the outside. More important than location is the chemical composition of the scale, determining its magnetostrictive properties and its adherence to the parent metal. The scale thickness, even so emphasized in many previous publications was found not to be that important as authors were able to obtain good EMAT indications through scale ranging from less than few microns to 7mm thick. In majority of tube samples collected from Central Asian coal-fired plants by these authors, EMAT signals could be generated through the scale ranging from 0.02-3mm thick. In few cases, the scale was not formed uniformly throughout the fire box, and accurate thickness measurements could not be always obtained. Additionally, the MS coefficient that determines the strength of elastic wave signals can vary dramatically with location within the fire box that was visible by EMAT signal amplitude. In order to determine the chemical composition of the scale and to compare it to boilers in other regions of the world, the spectrometry was performed with further investigation by Scanning Electron Microscope (SEM). Figure 2 shows two microphotographs of external scale with various thicknesses, various degree of adherence to parent tube metal with their corresponding chemical composition.

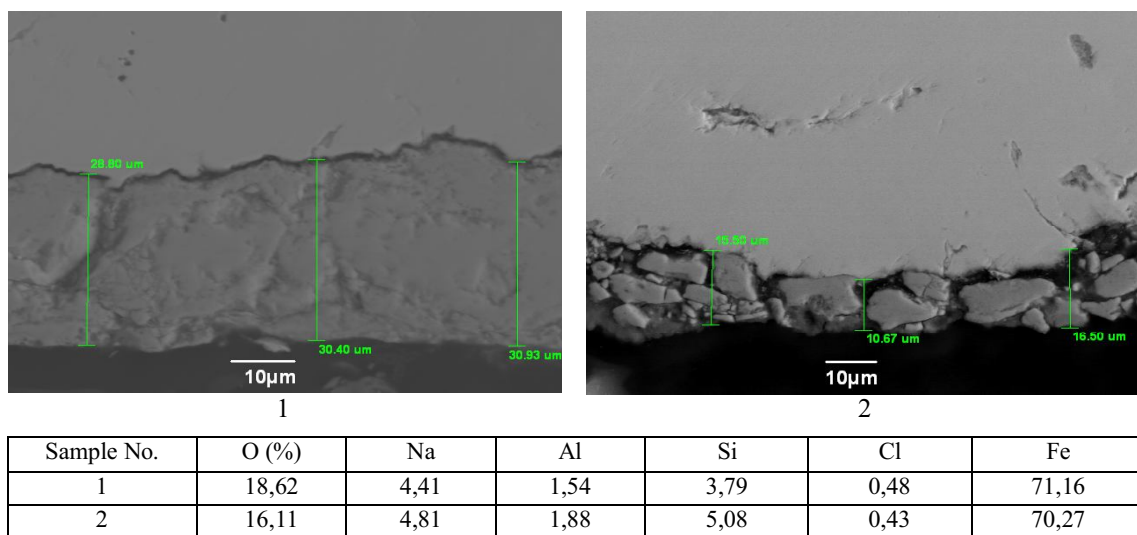


Figure 2 - Microphotographs of two (2) samples with external oxide scale of various thickness with their corresponding chemical analysis

A solid EMAT signal was obtained for the sample on the *left* while the sample on the *right* has produces only a sparse signal. This was most probably due to lack of adherence between the scale and parent metal in the *right* sample [5].

Based on the research to-date, the usefulness of EMAT in Central Asia coal-fired electric stations was well proven. First, it was determined that corrosion and erosion wall thinning is indeed one of the major damage mechanisms experienced in this region of the world where coal is a fuel of choice in over 60-70% of all generating units. Further, authors were able to obtain EMAT signals in a great majority of all visited plants even though operating conditions differed from plant to plant and there were great variations in scale thickness.

Two types of overheating failures in water-wall boiler tubes are usually occurring: a short-term and long-term overheating. This was initially discussed above but for plant personnel, it is most important to recognize the root causes of this damage and to able to prevent them. There are numerous past publications, handbooks and individual plant maintenance procedures that discuss this issue and in this paper we will concentrate on application of non-destructive test methods and their role in preventive maintenance and remaining life assessment (RLA). The main purpose will be to ascertain that failures will not occur between maintenance intervals and therefore, plant operating history, past metallurgical and NDT examinations and their results as well as fracture mechanics calculations have to be used to setup the proper inspection schedule, intervals between inspections and test procedures. The RLA is very often mixed with “life extension”. While the procedures described here may or may not extend the life of the boiler, but nevertheless, they should result in significant financial benefits, by increasing plant availability. For that reason, NDT and testing in general should be seen as a profit, and not as a cost.

A tube rupture caused by overheating may occur within few minutes or take several years. A long-term overheating can be usually detected in its early stage by several non-destructive and destructive test methods, while short-term overheating can be compared to sudden accidents that will be very hard to predict. On the other hand, the long-term overheating is a damage mechanism that can be detected and prevented. It is caused by a combination of long exposure to temperature that can be only slightly above the designed temperatures and stress well below the yield point. It is referred to as “creep damage” and characterizes by gradual degradation of metallurgical structure, cracks, bulges, swelling but no detectable changes in wall thickness. Creep has been researched for many years and broad literature base exists to assist plant engineers in its recognizing and preventing. The prevention should start at the designing stage to correctly select tube material to withstand the metal temperatures. Inside the boiler, the heat is transferred from burning fuel or hot gases by radiation or convection and the outside of tube is very hot – this heat is being transferred to water (in water-wall tubes) or steam (in reheater and superheater tubes) inside the tubes. The temperature gradient then exists from the outermost to innermost layer of the tube. From the standpoint of preventive maintenance, the most useful is the temperature at the middle of wall thickness, called “mid-wall metal temperature”. Mid-wall temperature is hard to determine and can only be estimated by a “rule of thumb”. For example, some authors recommend the following formula:

For water cooled tubes, such as in water-wall:

$$(\text{Mid-wall temperature}) = (\text{saturation temperature at drum operating pressure}) + 30 \text{ C} \quad (1)$$

For steam cooled tubes in reheaters and superheaters:

$$(\text{Mid-wall temperature}) = (\text{steam temperature inside of tube}) + (40-50) \text{ C} \quad (2)$$

Mid-wall temperatures in carbon steel boiler tubes are designed to be in a range of 370 C-420 C and its increase by 100C or even less may already start the process of creep deterioration. At the initial stage, creep can only be detected by destructive metallographic examination under the microscope. It starts with graphitization, i.e. changing iron carbide to graphite at high tem-

peratures. Graphite may be distributed in irregular way, forming cavities that in turn can initiate micro-cracks, most often oriented axially. The post-mortem analysis shows thick-lip (low ductility) burst with spheroidized microstructure and creep cavities in the immediate vicinity of a rupture.

Detecting overheating. The electric power industry has been looking for a reliable non-destructive test method to detect creep damage in its early stage. Research performed in last several years throughout the world pointed to internal oxide layer as an important marker of overheating condition. The degree to which creep condition had deteriorated metal structure can be then indirectly determined by measuring the thickness of internal oxide scale in boiler tubes. Indeed, even very basic calculation of heat transfer would be able to demonstrate that in order to keep the internal tube temperature at saturation temperature, the external tube surface has to be many degrees hotter since the oxide scale has thermal conductivity approx. 15 times less than steel. Thus the mid-wall tube temperature may reach levels high enough for creep damage to initiate. Some sources show so called “transition temperature” from non-creep affected regime to creep affected regime. Such temperature for plain carbon steel is 427 C while for 2,25%Cr-1% Mo (widely used in reheater and superheater section) is 510 C [6]. Therefore, it is easy to exceed that temperature, which is only slightly higher than normal operating temperature, especially for carbon steels.

The hard, brittle iron oxide, containing magnetite and hematite can be formed on the inside and outside surfaces of steel boiler tubing. The industry experience had confirmed the importance of periodic internal scale thickness measurements as a tool for evaluating the useful operating life of boiler tubing. In order to determine this thickness in nondestructive way, ultrasonic method proved to be most useful. Few ultrasonic testing companies had developed a transducer and embedded software for their instruments, which now enables an internal oxide thickness measurement to be made quickly and accurately. Investigations performed within this project, were done using the Olympus 38DL hand-held instrument with transducer M2017, operating on 20MHz frequency with a delay line. This system can measure internal oxide layers down to a minimum thickness of approximately 0,2 mm, but is also capable to measure the scale down to 0.1 mm with special transducer. Prior to measurements, the instrument has to be calibrated on scale with known thickness, such calibration reading is shown in Figure 3.

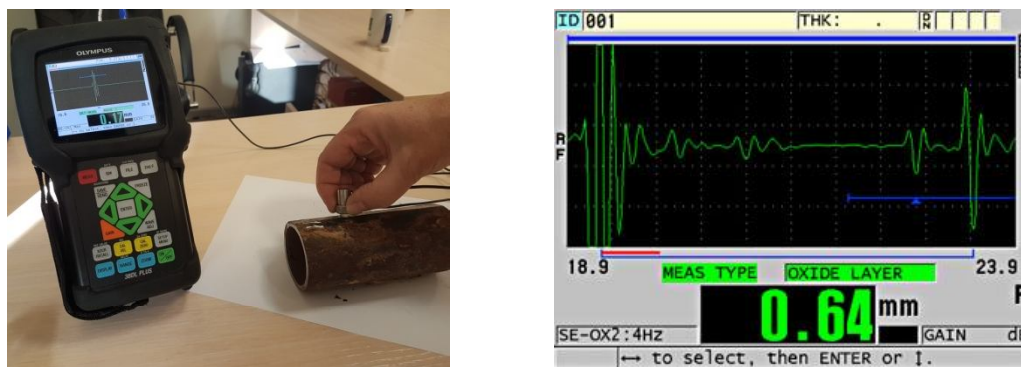


Figure 3 - Olympus 38DL instrument (*left*) and measurement of internal oxide of known thickness (0,64mm) (*right*)

The extensive studies were performed to confirm the applicability of this method for Central Asian electric plant boilers. First, a total of 17 tube samples from 6 plants throughout the country of Kazakhstan were collected - both carbon steel (steel 20) and 12X1MΦ, which is low alloy

steel with 0,9-1,2% Cr and 0,25-0,35% Mo. Steel20 design temperature is 400C while 12X1MΦ is intended for 450 C. All samples were then tested according to the following regime: 1) EMAT wall thickness test (this was done at the plant to determine if the external scale has any magnetostrictive properties), 2) chemical analysis (SEM) of external scale, 3) ultrasonic measurement of internal scale thickness, 4) chemical analysis (SEM) of internal scale and microscopic measurement of its thickness, 5) metallographic structure analysis of tube metal, for tube samples with and without internal scale.

Metallographic structure analysis. For each of two steels considered, cross sections were prepared at or close to mid-wall location and metallurgical structures were observed by optical microscope under 100X and 400X magnification. Figures 4 and 5 below show the comparison between samples with and without internal oxide together with appropriate discussions and explanations.

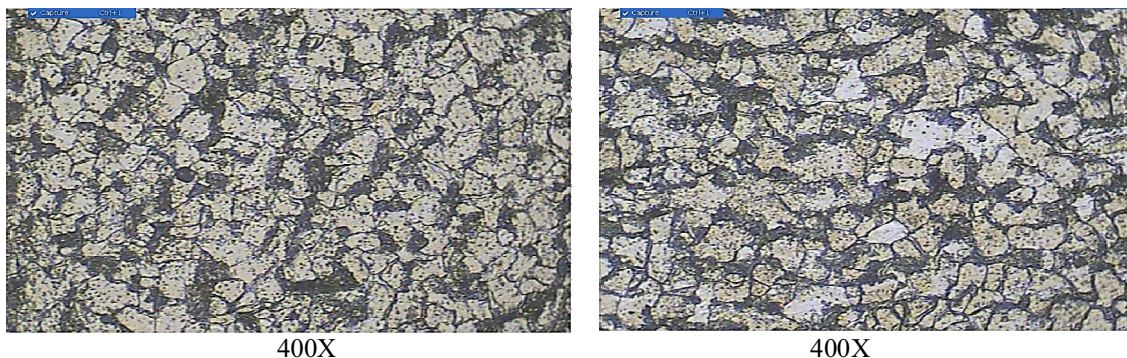


Figure 4 - Metallographical structures for Steel 20. Sample without presence of internal oxide (*left*) and with oxide scale approx. 130 micron thick (*right*)

Ferritic-pearlitic structure observed in both samples with occasional inclusions in ferrite grains. Sample on the *right* differs slightly by enlarged and elongated grains, indicating the initiation of structural degradation – classified between Stage A and B on Toft and Mardsen scale [7] (note that this scale was developed for Cr-Mo steels and not for low carbon steels).

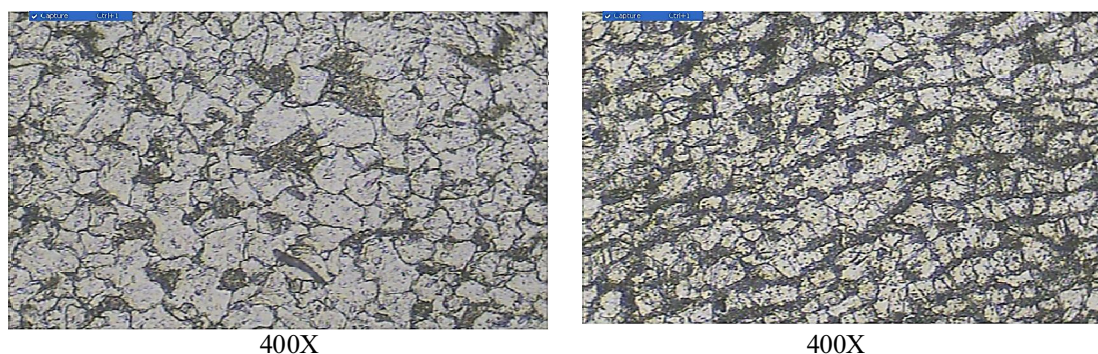


Figure 5- Metallographical structures for Steel 12X1MΦ (Cr-Mo). Sample without presence of internal oxide (*left*) and with oxide scale approx. 75 micron thick (*right*)

Ferritic-pearlitic structure observed in both samples. Sample on the left has uniform grains with well defined boundaries. Sample on the right has grains elongated with insoluble carbides “bundled” and precipitated on grain boundaries. This is indicative for definite creep initiation and this structure can be classified between stage B and C on Toft and Mardsen scale [7].

The above results have fully confirmed the previous statement that creep analysis has to be more conservative than previous recommendations based on available literature. This is especially true for Cr-Mo steel, which indicated definite creep initiation with only minor internal scale (75 microns), which according to previous research could be easily ignored.

Considering two separate NDT methods discussed here, it was concluded for Central Asia that (i) for accurate wall thickness measurement, EMAT technology can be successfully used since external scale had similar chemical composition, magnetostrictive properties and range of thickness as elsewhere in the world [8] and (ii) evaluation of the degree of creep damage can be made by correlating it to the thickness of internal oxide scale, measured by specialized ultrasonics, although, more conservative approach than in western countries should be taken. The question arises how to treat a combined effect of both overheating and wall thinning, which will determine the way NDT results are utilized. To-date, both results are treated separately, and consequently separate reject criteria exist for overheating and separate for wall thinning. For example, overheating has been historically evaluated by destructive methods, i.e. removing tube samples from the boiler and sending them to the lab. The candidates for removal are tubes with certain location especially prone to damage or tubes with swelling, bulges, microcracks, external erosion, identified by visual examination. Metal degradation is then determined by loss of tensile strength, change in hardness and finally by observing metallographic structure under optical microscope. Certain criteria were developed for measurable properties (strength, hardness) but evaluation of structural degradation is still somewhat subjective. Special classification methods exist, like Toft & Mardsen method [7] that classifies the condition by six (6) stages of spheroidization of carbides. Other methods were proposed as well, one of them, based on metallographic examination by replication classifies the damage progress by four stages: isolated cavities, oriented cavities, micro-crack, formation of macro-crack.

As far as wall thinning, reject criteria are simpler to determine because we are dealing with numbers instead of subjective pictures/photos of microstructure. The basic guidelines has been prescribed by ASME Boiler and Pressure Vessel Code and they require that tube with certain thinning expressed in percentage wall loss be removed/replaced. The maximum allowable wall loss for water-cooled tubes (water-wall, economizer) is 30% while for steam-cooled tubes (re-heaters, superheaters) is 15% [9].

Very limited information exists about effect of combined damage mechanisms on remaining life of boiler tubes. The most comprehensive study to-date has been done by EPRI [10] and it recommends that many factors, and not only NDT results be taken into consideration when evaluating boiler condition. It has to be recognized that two mechanisms of damage that were discussed in this paper are not the only types as boiler tubes may also suffer from hydrogen embrittlement, fatigue, corrosion fatigue, stress corrosion cracking, foreign object failure and many others. General EPRI method for calculating boiler remaining life [10] recommends first to estimate mean metal temperature to the present time, considering that it is not constant and is varying due to load variation, scale build-up and other factors. There are several approaches described in literature to figure such mean temperature: hardness-based approach, microstructure-based approach [7] and oxide scale approach [10]. While microstructure can be only evaluated on removed sample, i.e. by destructive method, the hardness and especially thickness of oxide scale are the parameters that can be measured in non-destructive way, i.e. without the need to remove tube sample from the boiler. Once the mean temperature is determined, the Larson-Miller parameter can be calculated [11], which in turn will provide a guidance as to the time to failure at a given stress level.

Summary and conclusions. The major objective of this work was to develop a reliable method for non-destructive evaluation of boiler tubes, which would be especially suited for Central

Asia coal-fired electric power plants. All this work had concluded that the major damage mechanisms were either wall thinning or overheating damage and a combination of both. Two ultrasonic test procedures were then recommended for early detection of both these damage types without necessity of removing tube from the boiler.

EMAT ultrasonic has been proven as an effective method for accurate wall thickness measurement in water-wall boiler tubes without prior cleaning. The method is also well-suited for automatic inspection with boiler-crawling robots. The chemical analysis had shown that the properties of external scale, specifically its composition and magnetostrictive characteristics are very similar in Central Asia to those experienced in western countries. In order to further improve EMAT and make it applicable in cases where lower magnetostriction and poor adhesion of scale to parent metal limits its application, new more powerful permanent magnets should be used for better transducer design. The prototype was designed and fabricated and will be tested shortly.

Indirect detection of long-term overheating condition and creep by ultrasonic measuring of internal oxide layer thickness was found to be fully applicable in Central Asia. A comparison between NDT results and metal structure examination had demonstrated that correlation exists between the scale presence and various degrees of creep degradation for carbon steel tubes. The formula was developed to estimate the temperature rise for various oxide scale thickness. This is an original work as all previous research was done on Cr-Mo steels. Future work is needed to obtain a full quantitative correlation for creep damage vs. internal oxide thickness for carbon steel. Our research had shown that more conservative approach needs to be taken for carbon steel than previously reported, as scale as thin as 0.15mm had already cause initiation of creep in tubes. Similarly, we found that 0,075mm thick scale in Cr-Mo steel also resulted in structural tube degradation. Existing recommendations for Cr-Mo steels suggest that scale thickness up to 0.3mm can be ignored.

Relatively small amount of research has been devoted in the past to combined effect of overheating and wall thinning in boiler tubes. Existing reject/removal criteria treat each of these damage mechanisms separately. Some recommendations for combined treatment were developed, mainly for Cr-Mo steels but they all considered the results of destructive examination. More work is needed to adopt NDT methods for remaining life assessment, both for carbon steel and Cr-Mo steels. These authors are continuing the research under the grants from Kazakhstan Ministry of Education and Science with the goal to develop the reliable method for the assessment of remaining life of a boiler under combined effect of wall thinning and overheating.

Bibliography

1. G.J. Nakoneczny, R.D. Murphy, "Application of EPRI/B&W Developed EMAT Systems for Assessing Boiler Tubes", ICOLM International Conference on Life Management and Life Extension of Power Plant, May 2000, Xi'an, P.R. China.
2. Alers G.A. et al., "ASNT Nondestructive Testing Handbook", Vol. 6, Ultrasonic Testing, Section 10: Other Ultrasonic Techniques, December (1990).
3. G. Ya. Bezlyud'ko, et al., "Portable Electromagnetic-Acoustic Thickness Meters (EMAT)", Russian J. of Nondestructive Testing, Vol. 40, No. 4, 004, pp. 239–245. Translated from Defektoskopiya, Vol. 40, No. 4, 2004, pp. 28–35.
4. Boonyaprasorn A., et al., "A Prototype of Inspection Robot for Water Wall Tubes in Boiler", Proc. Of 3rd Intern. Conf. on Applied Robotics for the Power Industry (CARPI), Foz do Iguassu, 2014.
5. Won-Bae Na, "A combination of PZT and EMAT transducers for interface inspection" J. Acoust. Soc. Am., Vol. 111, No. 5, Pt. 1, May 2002.
6. Viswanathan R., "Life Assessment Technology for Fossil Power Plants", Integrity of Engineering Components, Feb. 1995, Vol. 20, Issue 1, pp.301-329.
7. Toft L.H., Mardsen R.A., "The Structure and Properties of 1%Cr-0.5%Mo Steel After Service in CEGB Power Stations", Conf. of Structural Processes in Creep, JISI/JIM, London (1963), 275.

8. Boynard C., et al. "Influence of Superficial Scale in Signal Variation generated by EMAT on Boiler Tube Inspection", Proc. of ECNDT (2006) (1996), paper Tu. 3.8.2.
9. Paterson, I.M., Rettig T.W., "Remaining Life Estimation in Boiler Pressure Parts – 2.25Cr/1Mo Superheater and Reheater Tubes", EPRI, Project RP2253-5, Final Report, Palo Alto, CA 1987.
10. Bergander M., Pechacek R., "Advancements in EMAT Technology for Boiler Tube Inspection", Proc. of ASNT Fall Conference, Indianapolis, November 2000.
11. Bergander M., "EMAT Thickness Measurement for Tubes in Coal Fired Boilers", Applied Energy, 2003, Vol. 74, (3-4) pp.439-444.
12. Babcock&Wilcox Co., Power Generation Group, "Plant Service Bulletin 1994".
13. Bergander M., Levesque L., Hryn W., "EMAT Thickness Measurement for Tubes in Coal Fired Boilers", Proc. of ASNT Fall Conference, Columbus, October 2001.

Получено 16.08.2017

УДК. 669.1

К.К. Комбаев

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

Д.У. Смагулов, У.А. Мурзахметова, Е. Кожа, Г.Е. Ахметова

Казахский национальный исследовательский университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы

УПРОЧНЕНИЕ МАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Разработана и внедрена в лабораторные исследования установка для электролитно-плазменной обработки металлов и сплавов. Приведено подробное описание устройства и работы установки. Проведены лабораторные испытания установки, определены оптимальные режимы ЭПО марганцевистой стали. Исследовано влияние электролитно-плазменной обработки (ЭПО) на структуру и свойства марганцевистой стали. Показана высокая эффективность работы опытной установки, она рекомендована для внедрения в производство.

Электролиттік-плазмалық қондырғы арқылы металдар мен қорытпаларға жобаланған тәжірибелік зерттеулер жүзеге асырылуда. Мұнда қондырғының жұмыс істеу механизмдері нақты көрсетілген. Қондырғыда зертханалық сынақтар жүргізілуде, ЭПӨ-мен металды өңдеу ең оңтайлы зерттеу әдістердің бірі болып табылады. Электролиттік-плазмалық өңдеу (ЭПӨ) болаттың құрылымы мен қасиетіне әсер етті. Сондықтан жоғары тиімділікке ие бұл әдісті өндіріске енгізуге ұсынуға болады.

An installation for electrolytic-plasma treatment of metals and alloys has been developed and introduced into laboratory studies. A detailed description of the device and operation of the installation is given. The laboratory tests of the installation were carried out, the optimal EPT regimes of manganese steel were determined. The effect of electrolyte-plasma treatment (EPT) on the structure and properties of manganese steel has been studied. The high efficiency of the pilot plant is shown and recommended for implementation in production.

Ключевые слова: марганцевистая сталь, трубы, нефтегазопровод, структура, свойства, электролитно-плазменная обработка.

Основной проблемой современного энергомашиностроения является внедрение в технологию упрочнения готовых изделий новых энергосберегающих и экономически обоснованных режимов и технологий. Одним из таких режимов является процесс нанесения износостойких, жаропрочных, стойких к агрессивным средам покрытий электролитно-плазменным методом.

Используя этот метод, можно заменить применяемые в настоящее время диффузионные процессы насыщения поверхности деталей, многоступенчатые стадии термической обработки и др., которые относятся к энерго- и трудозатратным процессам.

Электролитно-плазменные процессы отличаются от тепловых диффузионных процессов тем, что при их проведении значительно усиливаются и ускоряются физические и химические составляющие процесса диффузии и уменьшается время проведения обработки за счет плазменного электролиза [1].

В современных условиях упрочнение нефтегазовых труб из сталей марок 35Г2, 35Г2С, 37Г2С, 40Г, 45Г и др., повышение их эксплуатационных свойств и обеспечение гарантий качества труб нефтяного сортамента достигается использованием следующих способов, таких как разработка новых и совершенствование известных трубных марок сталей, внедрение участков внутреннего гладкостенного и наружного полиэтиленового покрытий, а также разработка термодиффузионных методов обработки поверхности.

Однако существенным недостатком всех вышеуказанных способов является их достаточно высокая стоимость и недолговечность полученных результатов. Тогда как в настоящее время большое значение приобретает задача сокращения объемов потребления электроэнергии и рационального использования дорогих и дефицитных легирующих элементов без снижения уровня технологических и механических характеристик конечной продукции.

В связи с этим одним из эффективных и перспективных путей решения проблемы упрочнения трубных сталей является применение способа электролитно-плазменной обработки.

Целью настоящей работы является изготовление и апробация лабораторной установки для электролитно-плазменной обработки (ЭПО) марганцовистой стали нефтегазового сортамента и исследование влияния ЭПО на структуру и свойства стали марок 35Г2 и 45Г.

Разработку используют для упрочнения материалов разного рода, в том числе для упрочнения и обеспечения коррозионной стойкости обсадных и насосно-компрессорных труб. В основе принципа действия установки лежит электролитно-плазменная технология нагрева поверхности изделия и закалки. Упрочнение производится путем периодического нагрева и охлаждения поверхности упрочняемого образца за счет электрического потенциала в слое плазмы, создаваемого между жидким электродом (электролитом) и поверхностью катода (образец).

В статье представлен вариант катодного нагрева в рабочей камере с проточным электролитом, где его охлаждение осуществляется непосредственно внутри камеры. Катодное диффузионное насыщение представляет собой один из вариантов электрохимико-термической обработки металлов и сплавов, осуществляемой в водных электролитах. Применяя оптимальный режим ЭПО, можно улучшить механические свойства поверхности сталей 35Г2 и 45Г, а также достичь повышения надежности и долговечности работы труб, изготовленных из этих сталей.

Для исследования структуры и свойств были изготовлены пластинчатые образцы размером 30х30х5 мм из стали 35Г2 и 45Г, химический состав которых приведен в таблице. Начальная структура образцов стали 35Г2 и 45Г феррито-перлитная. Далее образцы подвергались обработке ЭПО.

Химический состав марганцовистых сталей

Марка стали	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P	Cu
	%						не более %		
35Г2	0,31-0,37	1,2-1,6	0,6-0,9	до 0,30	до 0,3	0,30	0,04	0,04	до 0,30
45Г	0,37-0,45	0,7-1,0	0,17-0,37	до 0,30	до 0,3	0,30	0,035	0,035	до 0,30

Обычно для обеспечения требуемых эксплуатационных свойств заготовки из вышеуказанных марок стали подвергают термической обработке: закалке при температуре $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отпуску при $620\text{ }^{\circ}\text{C}$. После такой обработки твердость исследуемого материала достигает $249\ldots 291\text{HV}$ [2].

Для повышения твердости и упрочнения поверхностного слоя необработанных термически образцов в работе была использована лабораторная установка для ЭПО лаборатории «Материаловедение и нанотехнологии» КазННТУ имени К.И. Сатпаева, которая позволяет провести непрерывную закалку в процессе ЭПО.

Устройство и принцип работы установки ЭПО. Установка ЭПО состоит из источника постоянного тока 1, пульта управления 2, механизма зажима и установки 3, конусного сопла 4 с вставленным анодом из нержавеющей стали, рабочей ванны 5, изготовленной из диэлектрического оргстекла, объемом 4 литра. Также использовался насос 6 с регулируемой подачей электролита, работающий в агрессивных средах, и диэлектрический резервуар 7 объемом 5 литров (рис. 1).

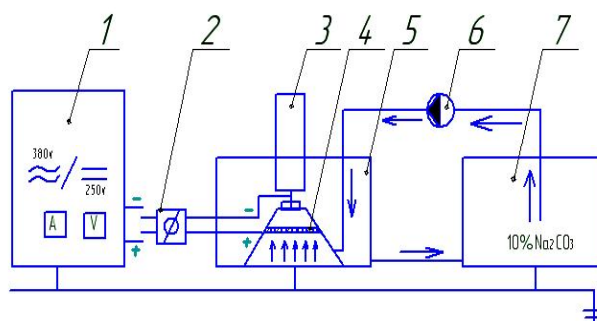


Рисунок 1 - Схема установки для ЭПО: 1 – источник питания; 2 – пульт управления; 3 – механизм зажима и установки заготовки; 4 – сопло для ЭПО; 5 – рабочая ванна; 6 – насос; 7 – резервуар для электролита

Электролит из резервуара 7 подается насосом 6 на сопло 4 конусной формы, в которое вставлен анод из нержавеющей стали. При циркуляции электролита обеспечивается охлаждение ванны до необходимой ($20\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуры. Использованный электролит из рабочей ванны подается обратно в резервуар.

Испытуемый образец (из марганцовистой стали) служит катодом. Он устанавливается на механизме зажима 3, который позволяет регулировать необходимую глубину погружения катода в электролит.

Результаты лабораторных испытаний установки. При лабораторных испытаниях в качестве рабочей среды был выбран электролит – 10% водный раствор кальцинированной соды Na_2CO_3 с известными значениями вязкости и удельного электрического сопротивления.

Методика проведения экспериментальных исследований [3] влияния ЭПО на изменения параметров качества стали в процессе его эксплуатации заключалась в следующем. Катод 2-образец погружается в электролит на глубину 4-6 мм. Анод, имеющий форму диска диаметром 50 мм, толщиной 2 мм, с просверленными отверстиями $\varnothing 4$ мм, изготовлен из нержавеющей стали. Плазма возникает между катодом и жидким электролитом.

При включении электрического потенциала происходит быстрый прогрев, а при отключении – быстрое охлаждение поверхностного слоя изделия выше температуры фазовых превращений. Последующие повторения цикла нагрева и охлаждения позволяют осуществить режим термоциклической обработки поверхности.

При включении постоянного напряжения между двумя электродами – катодом (упрочняемый образец) и анодом (электролит) возникает слой плазмы, генерируемой электрическими разрядами. В результате происходит интенсивный разогрев поверхностного слоя образца. Протекающий через плазменную оболочку электрический ток может обеспечить нагрев активного электрода от 100 °С вплоть до температуры плавления его материала. После отключения источника питания плазма гаснет, что обеспечивает доступ электролита к разогретому изделию и его быстрое охлаждение (закалка). Скорость закалки увеличивается также за счет отвода тепла в массивную подложку. Для устранения оплавления поверхности разработан импульсный режим нагрева. Поскольку продолжительность импульса с напряжением ограничена временем, перегрева поверхности при ЭПО не происходит.

Испытания установки позволили установить оптимальный режим ЭПО марганцовистой стали: напряжение $U=200$ В, сила тока $I=10$ А, время обработки 4 с, закалка 4 с, общее время 2 мин. Испытуемый образец (деталь) служит катодом. Он устанавливается на механизме зажима 3, который позволяет регулировать необходимую глубину погружения катода в электролит.

После ЭПО изменение фазово-структурного состояния поверхности сталей 35Г2 и 45Г изучали с использованием металлографического микроскопа МЕТ-1М, измерение микротвердости образцов осуществляли на приборе типа ПМТ-3М в лаборатории «Материаловедение и нанотехнологии» КазНУ им. К. Сатпаева (рис. 2, 3).

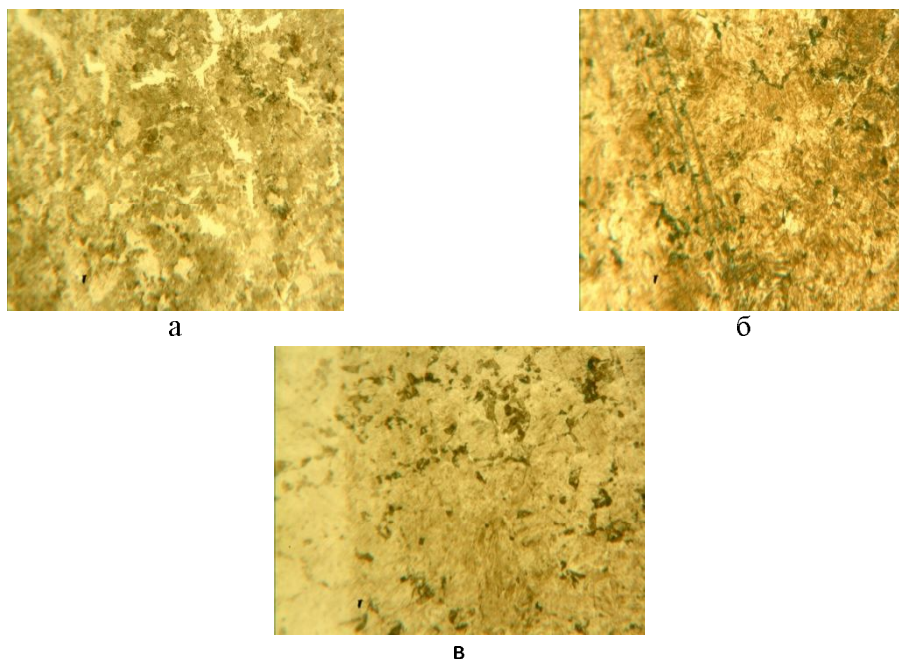


Рисунок 2 - Микроструктура стали 35Г2: а – исходная структура; б – после ЭПО; в – граница обработанных и необработанных поверхностей, $\times 500$

Полученные данные показывают, что в результате ЭПО происходит изменение морфологии и структуры поверхностных слоев сталей 35Г2 и 45Г. При изменении температуры быстрой закалки при ЭПО (время обработки 2 мин) глубина поверхностного упрочненного слоя возросла почти в 2 раза до 67 ± 4 мкм. Под упрочненным слоем находится структу-

ра в виде нижнего высокодисперсионного бейнита, за которой находится исходная структура. Такая структура гарантирует более лучший комплекс механических свойств, что было подтверждено испытаниями образца на износостойкость и твердость (рис. 4).

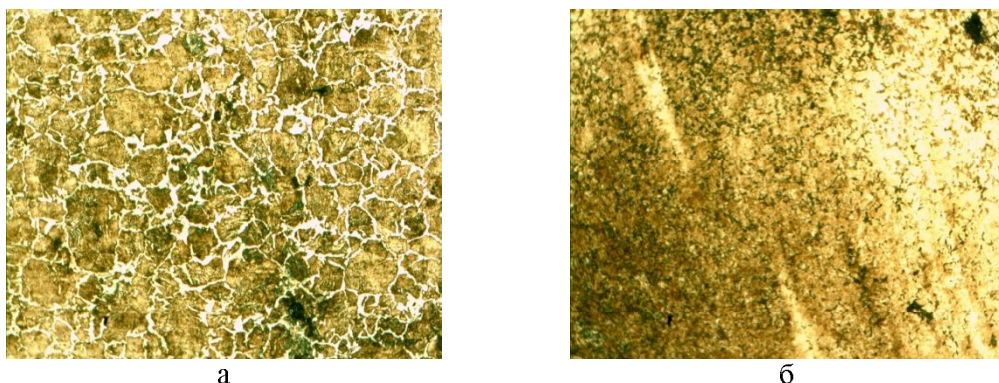


Рисунок 3 - Микроструктура стали 45Г: а – исходная ферритно-перлитная структура; б – структура после ЭПО

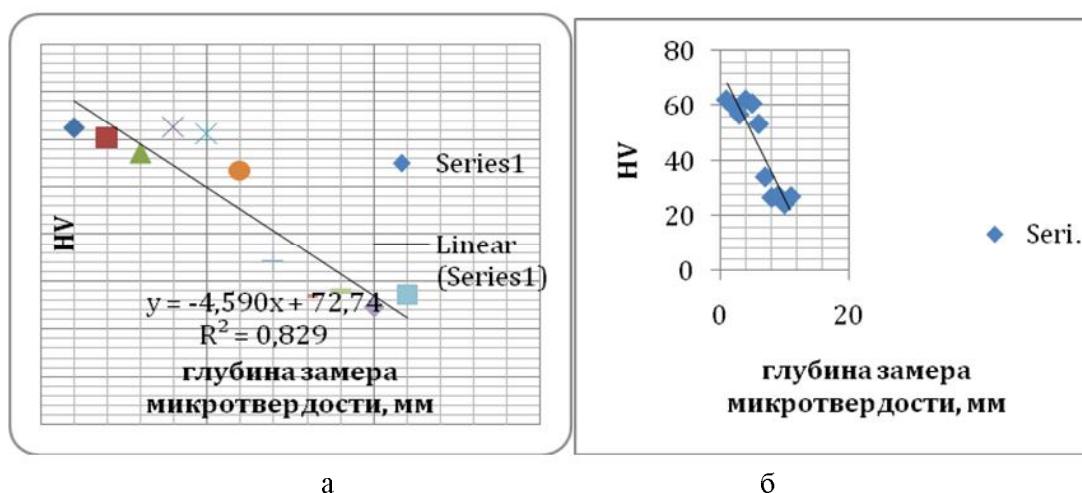


Рисунок 4 - Изменение микротвердости поверхностного слоя образца сталей 45Г и 35Г2 после ЭПО

Микротвердость образца стали 45Г, обработанного ЭПО, на поверхности имеет максимальное значение ($62,5 \text{ Н/м}^2$), стали 35Г2 – $67,8 \text{ Н/м}^2$, с удалением от поверхности вглубь образца твердость постепенно уменьшается до характерной начальной твердости образца с феррито-перлитной структурой.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о достаточно высокой эффективности применения установки и метода ЭПО для повышения поверхностной прочности материалов на примере обработки образцов из стальных труб нефтегазового сортамента.

Способ ЭПО является эффективным методом и позволяет упрочнять поверхностный слой практически любого изделия из металлов и сплавов. При этом сокращаются затраты на электроэнергию и длительность технологического процесса обработки, что позволяет сокращать общие затраты на производство готовой продукции.

На установке также можно проводить ЭПО сплавов на основе цветных металлов [4].

В заключение можно сказать следующее. Применена лабораторная установка для ЭПО марганцовистой стали нефтегазового сортамента. Приведено подробное описание устройства и работы установки. Проведены лабораторные испытания установки, определены оптимальные режимы ЭПО марганцовистой стали. Исследовано влияние ЭПО на структуру и свойства стали марок 35Г2 и 45Г. Выявлено, что ЭПО является дешевым аналогом химико-термической обработки. Структура стали меняется, измельчается, меняется морфология зерен. Повышается прочность обработанных поверхностных слоев. Улучшаются механические и технологические свойства стали. Показана высокая эффективность работы опытной установки: резко сокращаются затраты электроэнергии и длительность термической обработки.

Список литературы

1. Комбаев К.К. Повышение механических свойств и коррозионностойкости нержавеющей стали с помощью плазменной обработки / К.К. Комбаев, Ш.Р. Кылышканов // Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей: Сб. материалов Междунар. конф. - Иванов, 2013. - С. 126.
2. Ахметова Г.Е. Влияние электролитно-плазменной обработки на структуру и свойства трубной стали 40Г. Технология машиностроения и материаловедение / Г.Е. Ахметова, К. Еркин, Д.У. Смагулов и др. // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. - Новокузнецк: НИЦ МС, 2017. - № 1. - 153 с.
3. Кылышканов М.К. Методы поверхностного упрочнения деталей на основе электролитно-плазменной обработки / М.К. Кылышканов, К.К. Комбаев // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева: Усть-Каменогорск, 2008. - № 4. - С. 59-61.
4. Комбаев К.К. Влияние режимов электролитно-плазменной закалки на структуру и свойства стали бурового долота / К.К. Комбаев, М.К. Кылышканов // Тр. университета, КарГТУ. - Караганда, 2009. - № 2. - С. 16-18.
5. Кылышканов М.К. Методы поверхностного упрочнения чугуна на основе электролитно-плазменной обработки / М.К. Кылышканов, К.К. Комбаев // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева: Усть-Каменогорск, 2008. - № 3. - С. 46-49.
6. Кылышканов М.К. Инновационные направления обработки стали для ремонтных предприятий / М.К. Кылышканов, К.К. Комбаев // Роль университетов в создании инновационной экономики: Междунар. науч.-практ. конф.: Усть-Каменогорск, 2008. - Т. II. - С. 520-522.

Получено 16.08.2017

УДК 669.1

Zh. Konurbaeva, A. Zakimova, R. Kimossov, A. Myakinin, A. Tyrlybekuly
East-Kazakhstan State Technical University named after D. Serikbayev, Oskemen

DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC RESEARCH IN THE FIELD OF SUPERCONDUCTING MATERIALS

Проведен краткий обзор по развитию и исследованию явления сверхпроводимости, а также ее применимости. Проведен обзор интерметаллических соединений материалов, применяемых в сверхпроводниках.

Асқын өткізгіштік құбылысын зерттеуге, сондай-ақ оның қолданылуына қысқаша шолу жасалған. Асқын өткізгіштерде қолданылатын материалдардың интерметалдық қосылыстары қарастырылады.

This article gives a brief overview of the development and research of the phenomenon of superconductivity, as well as its applicability. A review of intermetallic compounds of materials used in superconductors is given.

Keywords: superconductivity, MRI, superconductor market, intermetallic compounds of materials, low-temperature superconductors

The phenomenon of superconductivity is one of the most studied areas of physics, a phenomenon that opens up serious prospects for engineering practice. The devices based on the phenomenon of superconductivity were widely used, and no modern electronics, medicine, or cosmonautics can do without them [1]. This made it possible to create unique research facilities, such as charged particle accelerators for ultrahigh energies, detectors for nuclear physics and elementary particle physics, devices for thermonuclear research with magnetic confinement of hot plasma, laboratory superconducting (JV) magnetic systems, devices special equipment, measuring instruments of record sensitivity and accuracy, as well as equipment that became the subject of direct commercial interest [2]. The latter relates to those spheres of activity in which the use of superconductors gives either a fundamentally new quality of the produced products, as in the case of, for example, magnetic resonance tomographs or high-gradient magnetic separators, or completely new equipment, such as for example, inductive storage devices electricity with an unlimited period of its storage.

Purpose and subject of research. The purpose of this work is to study the prospects for the development of scientific research in the field of superconducting materials, as well as to study the world market for the production and consumption of superconductors.

Superconductors are substances in which, as the temperature is lowered to a certain critical value T_c , the phenomenon of superconductivity is revealed - their electrical resistance completely disappears. In this case, superconductors behave as ideal diamagnets with an anomalously large magnetic susceptibility $1/4\mu_0$, which results in the ejecting of the magnetic field from the volume of superconductors (the Meissner effect). As the magnetic field strength increases to a certain critical value, the superconducting state is destroyed [3].

The basis of technical superconductor materials are two substances.

One of them is a deformable Nb-Ti alloy with the following parameters: critical temperature 9,6 K at zero magnetic field and current, critical magnetic field 12 T at 4,2 K, zero current and critical current density $3 \cdot 10^9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ at 4.2 K and in a magnetic field of 5 T.

The second superconductor, later developed by the industry, was the intermetallic compound Nb₃Sn, which somewhat extended the range of operating temperatures and magnetic fields for the SP devices [4]. The Nb₃Sn-based material had a critical temperature of 18,3 K at zero magnetic field and current, a critical magnetic field of about 22 T at 4,2 K and zero current, a critical current density higher than in materials based on the Nb-Ti alloy in particular, at 4,2 K in a field of 10 T the current density in it exceeded $10^9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Substances in the superconducting state possess specific magnetic properties. First of all, this manifests itself in the dependence of the critical temperature of superconductivity on the intensity of the external magnetic field. The critical temperature is maximal in the absence of an external magnetic field and decreases with increasing its intensity [5]. At a certain external field strength H_{km} , called critical $T_k = 0$. In other words, in fields equal to or greater than H_{km} , the superconducting state in matter does not arise at any temperatures. This behavior of superconductors is illustrated by the curve $H_k(T)$ (Fig. 1). Each point of this curve gives the value of the critical external field H_c at a given temperature $T < T_c$, which causes the loss of superconductivity. This curve is a phase transition curve: superconducting phase $\rightarrow$ normal phase. In the absence of a magnetic field, this transition is a second-order phase transition [7]. In the presence of an external magnetic field, this is the first-order transition.

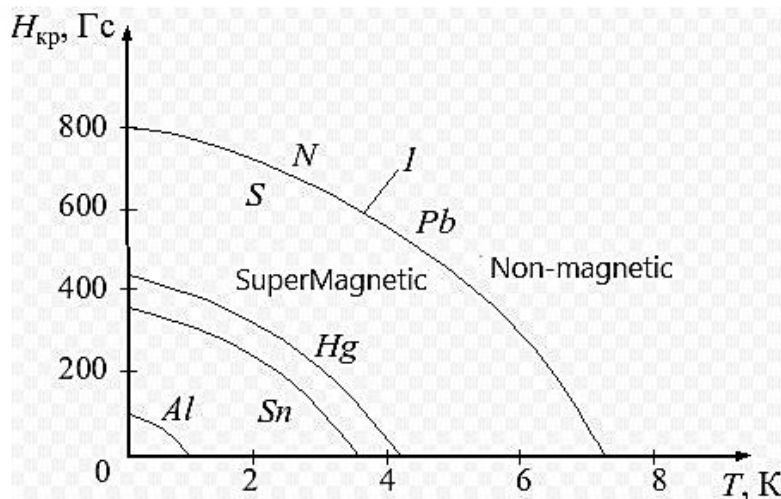


Figure 1 - Dependence of the critical field of a superconductor on temperature

The fundamental difference between type I and type II superconductors is the sign of the surface energy between the normal and superconducting phases. In superconductors of the second kind this energy is negative. Because of this, in such superconductors in fields less than critical, the appearance of normal (nonsuperconducting) regions, separated from superconducting regions by boundaries parallel to the external magnetic field, is possible [8]. The appearance of such normal regions (magnetic flux lines) can lead to a decrease in the free energy of the body if the boundary energy is negative. In superconductors of the first kind with positive boundary energy, the appearance of normal regions is energetically unprofitable; therefore, type I superconductors remain completely in the superconducting state in fields less than the critical field.

World market of superconductors: history and forecasts. During the present work, the research group studied the development of scientific research in the field of superconducting materials, studied the main manufacturers of superconductors in the world and in the region.

According to the European Connectus consortium, the world market of superconductors in 2007 amounted to about 4.0 billion euros. Both sales of superconductor materials themselves and final devices (or their components), whose work is based on the phenomenon of superconductivity, were taken into account. In addition, the cost of maintenance and warranty services, as well as orders for research, research and development and prototyping, were taken into account. Statistical analysis of the market for superconductors for 2004 and 2007 and forecasts for 2010 and 2013 are shown in Figure 2 [9].

Historically, superconducting technologies first began to be used in such branches as fundamental physical research and military technologies, and at the next stage the JV technologies began to master medicine. Most of the devices used are based on low-temperature superconductors. Currently, the market of industrial products is limited, mainly by superconducting magnets of various sizes and purposes: from small research devices to huge industrial installations. Now the most demanded for JV magnets, the scope of application is medical diagnostics (magnetic resonance imaging - MRI). As can be seen from Fig. 1, two areas - research equipment and MRIs occupy almost the entire world market of superconducting devices.

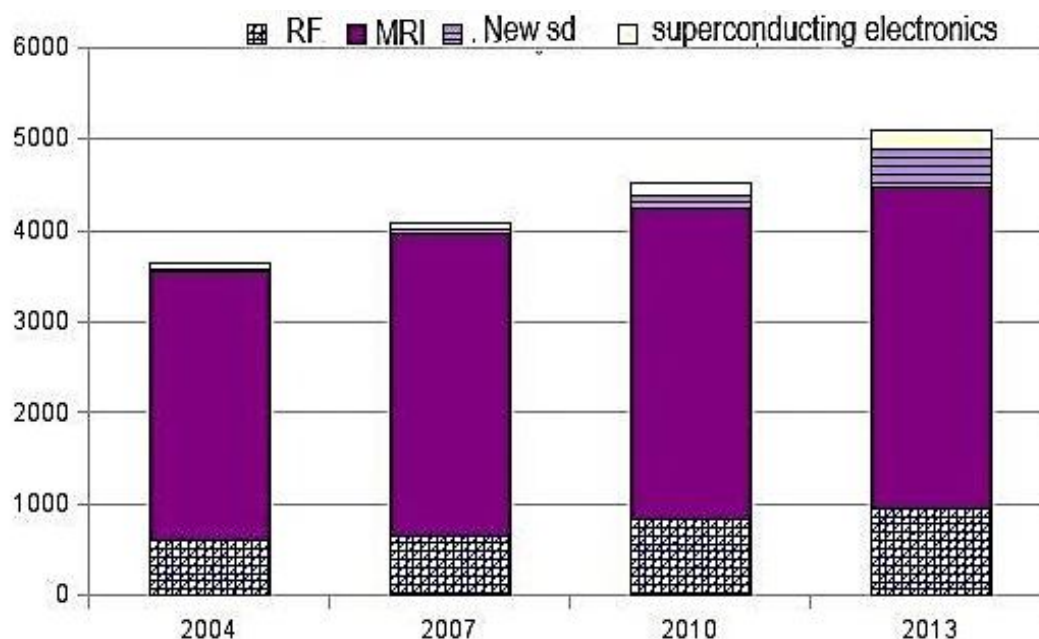


Figure 2 - World market of superconductor applications in 2004-2013, million euros

According to the consortium's forecasts, by 2019 the JV market will grow somewhat and amount to about 6,5 billion EUR. Despite the fact that the contribution of devices based on high-temperature superconductors (HTSC) will increase, devices based on low-temperature superconducting materials will continue to play a key role in the market (Fig. 3).

On the other hand, new fields are beginning to gradually join the above industries, which are expected to widely use superconducting materials and technologies. Such areas are the electric power industry, information technologies, new methods of processing materials in industry, transportation and new applications in medicine. In the diagram they are designated as "new SP-devices" and "SP-electronics". To increase commercial efficiency in these areas, further development of technologies will be required, which will reduce the price of SP-devices. Moreover, for the development of the market, it is necessary to improve the link between pilot projects and industry, to increase production capacity, which will transfer the market of superconducting applications to a fundamentally new level of investment. According to estimatesConnectus, the world market for new superconducting applications, may by 2013 be 0,6 billion EUR.

It is expected that the share of NTSC will continue to grow and by 2019 will amount to 6,6 million. Euro. The share of products from HTSC will approach 0,9 billion euro in 2018. Today, the European Union accounts for about half of the world market of joint ventures [10]. It is assumed that in the future the EU share will significantly decrease, primarily due to the rapid development of the economy of the Asian region.

In Kazakhstan, JSC «Ust-Kamenogorsk Iron and Steel Works» was established production of superconducting wires in 1974. The company established the production of a wide range of superconducting winding wires. More than 30 sizes of superconducting wires with a diameter of 0,5-2,0 mm with a number of veins from 1 to 9 000, a diameter of cores from 6 to 205 μm and a length of up to 5 km are produced.

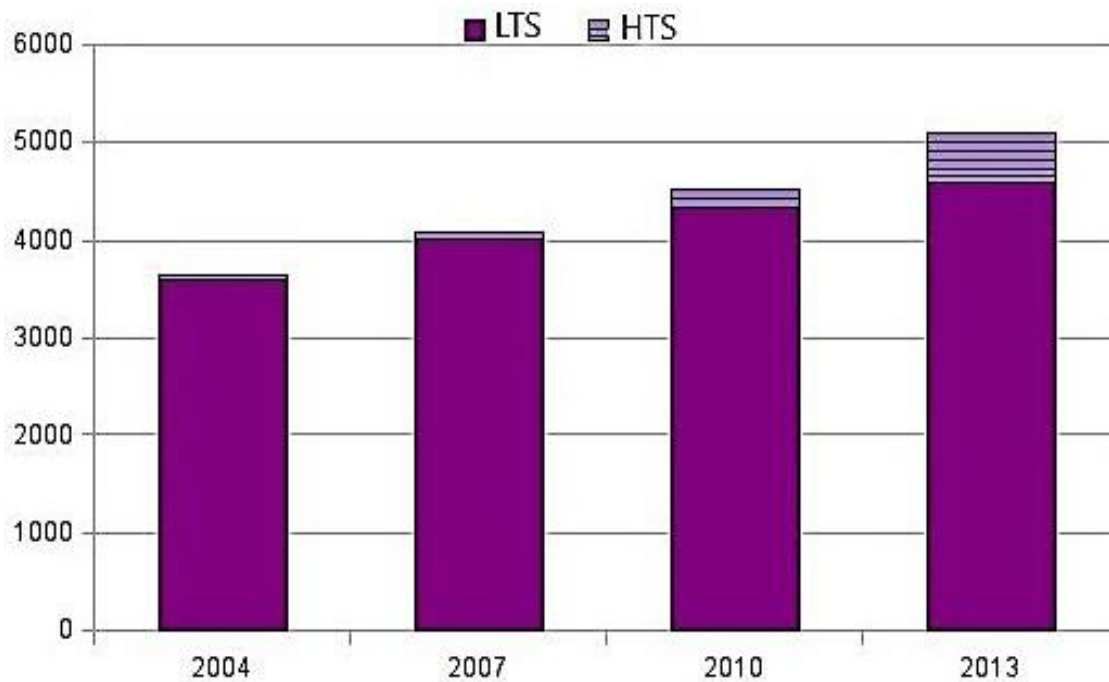


Figure 3 - World market of low-temperature superconductors and high-temperature superconductors in 2004-2013, € million

Research and development in the field of electrical equipment is successfully developing. The reason for this is the unique possibilities that have opened up superconductivity in the field of electronics (high, close to the ultimate quantum sensitivity and accuracy of measuring instruments, high denseness of resonant systems, miniaturization of many critical devices of radio engineering and electronics), as well as low material consumption of these devices and modest requirements for power cryostatting. Supersensitive meters of magnetic current, current and voltage were developed and tested, a quantum standard of Volta, unique magnetometers and gradiometers, radiation receivers superior to the most sophisticated semiconductor devices were designed. Some of them, for example, superconducting bolometers and stroboscopic consoles for oscilloscopes, were produced in small batches mainly by small firms. Mostly Nb / AlOx / Nb was used.

Very interesting are the developments of a new generation of magnetometric systems of non-destructive testing, which are necessary, first of all, for the atomic, aviation and space industries. The perspective direction of medical diagnostics is magnetocardiography and magnetoencephalography.

In the field of digital, or discrete, superconductor electronics, there is a constant increase in the number of elements on a single chip. An increasing practical application finds the quantum Volta standard obtained by the integration of Josephson junctions on a single chip [11]. In the space experiment on the ARGOS satellite, along with passive SP elements, digital subsystems were tested, providing more than a 100-fold decrease in power consumption with a 10-fold increase in speed and a 10-fold decrease in mass compared with semiconductor systems based on silicon or gallium arsenide.

Conclusion. Thus, according to forecasts, the market share of global superconducting materials in the research and development sector on a global scale will grow by more than 17% annually. The growth of the segment will be mainly due to a wide range of research and development in various sectors of the final consumer, including telecommunications, electronics, medicine, transportation, etc. For the development of new products and services, key players in the aforementioned industries are actively investing in research and development to stimulate innovation in products and services to achieve competitive advantages around the world. For example, the telecommunications sector is involved in replacing conventional filters with superconducting filters that are more efficient in collecting signals and thereby improve the antenna range. Such research in the field of R&D will help increase the size of subsequent years.

References

1. Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. - М.: Металлургия, 1980. - 320 с.
2. Сайт Центр маркетинговой компетенции в области чистых технологий маркетинговой группы «Текарт». - Режим доступа: www.conectus.org.
3. L.M. Dougherty G.T. Gray III E.K. Cerreta R.J. McCabe R.D. Field J.F. Bingert Rare Twin Linked to High-Pressure Phase Transition in Iron, ScriptaMaterialia 60(9):772-775 · May 2009 with 10 Reads, DOI: 10.1016.
4. Wright T.W. The physics and mathematics of adiabatic shear bands. Cambridge University Press, 2202. 240 p.
5. Беликова А.Ф. Локализация деформации и связь ее с деформированным состоянием материала / А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова, Ю.А. Гордополов // Журнал технической физики, 2013. – Т. 83. - Вып. 2.
6. W.M. Isbell Shock Waves: Measuring the Dynamic Response of Materials, London Imperial College Press 2005.
7. M.A. Meyers, C.Sarseto, C.Y. Hsu A Technique for Obtaining Shock-Wave Parameters Using Wave Superposition in Low- Carbon Steel, Metallurgical transactions A, V. 11A, 1980.
8. Валяев А.Н. Влияние градиента давления ударной волны в α -железе, облученном мощным ионным пучком, на появление максимума микротвердости / А.Н. Валяев, А.Д. Погребняк, С.Н. Братушка и др. // Письма в ЖТФ. - 1998. – Т. 24. - № 20.
9. Тылкин М.А. Справочник термиста ремонтной службы. – М.: Металлургия, 1981.
10. Олешко В.И. Электрический пробой и взрывное разложение монокристаллов тетранитрата пентаэритрита при облучении электронным пучком / В.И. Олешко, В.М. Лисицын, А.С. Скрипин и др. // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. - Вып. 9.
11. Хомская И.В. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе железа и меди при интенсивных ударно-волновых и деформационных воздействиях. – Дисс. ... д-ра техн. н. - Екатеринбург, 2014.

Получено 31.08.2017

УДК 621.01

Zh. Konurbaeva, A. Zakimova, A. Myakinin, R. Kimossov, A. Tyrlybekuly

East-Kazakhstan State Technical University named after D. Serikbayev, Oskemen

**PROSPECTS OF ESTABLISHING A TRABECULAR TANTAL IMPLANT
BY THE ADDITIVE METHOD**

Проведено комплексное исследование рынка ортопедических имплантатов РК, проведен анализ существующих технологий производства имплантатов и материалов, предназначенных для их производства. Определены конкурентные преимущества трабекулярных танталовых имплантатов, произведенных аддитивным методом. Дана оценка состоянию рынка ортопедической хирургии РК.

Қазақстан Республикасының ортопедиялық имплантант нарығын кешенді зерттеу жүргізілді, имплантанттар мен оларды өндіруге арналған материалдарды өндіру бойынша аддитивті технологияларға талдау жүргізілді. Аддитивтік әдіспен өндірілетін трабекулярлық тантал имплантанттарының бәсекелестік артықшылығы анықталды. Қазақстан Республикасының ортопедиялық хирургия нарығының жағдайы зерттелді.

The complex research of the orthopedic implants market of the Republic of Kazakhstan was carried out, the analysis of the existing technologies for the production of implants and materials intended for their production was carried out. The competitive advantages of trabecular tantalum implants produced by the additive method are determined. The state of the orthopedic surgery market in the Republic of Kazakhstan was assessed.

Key words: *implants, materials for the production of implants, additive method, orthopedic surgery market, implant technology.*

Introduction. Today, porous orthopedic implants reveal new horizons in skeletal reconstructive surgery, in the general replacement of the hip joint, recently called the "operation of the century" [1]. Until now, general arthroplasty of the hip joint has become a routine operation, when the treatment of hip osteoarthritis and the number of surgical interventions has been increasing since the 1970s. The most common causes for revision are mechanical weakening, infection and instability / dislocation [2]. Most of these failures are due to the wear of polyethylene and periprosthetic osteolysis and, more recently, metallosis [1, 3]. Such defects cause larger defects of bones and cavities in the bone structure, when the dimensions of these defects become too large, there is a possibility of aseptic weakening of the implant. These defects of bone tissue need to be restored and filled during the revision operations with new structures on which new elements of the prosthesis are attached. These new structures can be autografts, polymethylmethacrylate (bone cement), or allografts. Currently, transplants are the best solution for creating a mechanical stable reconstruction that can withstand postoperative mechanical loading, in cases of large bone defects [4, 5]. In connection with the increased demand for allograft and its limited availability, more and more surgeons began to use artificial bone substitutes. Preferably, these substitutes should provide initial fixation and long-term stability for surrounding prostheses. Porous metals have the ability to provide bone growth and prevent stress by reducing stiffness without too much loss of strength and therefore suitable for use as bone substitutes in load-bearing loads.

Purpose and subject of research. The purpose of this work is to determine the relevance of the development of technology for the production of trabecular tantalum implants by the additive method.

The first porous implants had only porous coatings of cobalt-chromium, but were soon replaced by the surgical type 5 Ti-6Al-4V, which is still the most widely used material for porous biomaterials [1]. An alternative with a large potential is tantalum (Ta). Ta is a solid, plastic,

highly chemically resistant material with good biocompatibility to human bone [6]. It has been used successfully as a biomaterial since the 1940s in clinical medicine [6, 7], but because of its high cost and complexity in processing, the use of Ta as a biomaterial has been limited [8]. The parameters of human biocompatibility and differentiation for Ta-based osteoblasts are excellent compared to the more commonly used in surgery Grade 5 Ti-6Al-4V [11, 12, 13]. Despite its promising biological properties, Ta is not considered to be a suitable material for large implants because of its high density and high price. Recent work devoted to research depending germination bone implant (trabecular implants are based on a porous alloy Ti-Nb-Ta, obtained by powder metallurgy techniques) showed a strong dependence on the alloy porosity and pore dimensions themselves [11-19]. The best biocompatibility was shown by Ti-Nb-Ta based alloys with pore sizes from 200 to 400 μm , which correspond to the pore sizes of animals and human bones. The porosity of the alloy should be at least 70% with a plateau voltage of 53 MPa and an elastic modulus of 3.4 GPa [12].

However, the preparation of a porous material based on the alloy of the Ti-Nb-Ta system is a difficult task, which leads to an increase in the cost of the implant itself. Production appears to yield implants with desired porosity, pore size and mechanical characteristics of the additive method to give the finished product, sintering the powder in an inert atmosphere by optical radiation. Problems associated with the technology of obtaining a porous material by an additive method that has a high biocompatibility is an urgent task of medical material science.

Results and discussion. The research team made an attempt to assess the competitive advantages of the proposed technology in comparison with the main market implants produced in the classical way.

A study of the endoprosthesis market showed that among the metals that are used for implantation, the proportion of titanium and its alloys that are best for implantology, in terms of biocompatibility and specific strength, is about 5%. This is due to the low processability of titanium, and, consequently, the high cost of implants, which are mainly manufactured by machining. In addition, the final finish of the bone-contacting surfaces is quite difficult.

Practically there are no cast implants, although casting of titanium alloys is widely used in the aerospace industry. The fact is that pure titanium has low casting properties, and its cast alloys contain components (nickel, vanadium, etc.), which have a harmful effect on the tissue surrounding the implant.

The unique quality of tantalum is its high biological compatibility, i.e. The ability to get accustomed to the body without causing irritation to surrounding tissues. This property is based on the widespread use of tantalum in medicine, mainly in reconstructive surgery.

Tantalum has an advantage over titanium, stainless steel and other metals, which are used for the production of implants. Tantalum implants are more porous than titanium, which promotes bone growth and elasticity of the prosthesis itself.

However, only 5% of tantalum produced in the world is spent on medical needs, about 20% is consumed by the chemical industry. The bulk of tantalum - over 45% - goes to metallurgy. Leaders in the field of tantalum implants are the American company ZIMMER.

The main differences between tantalum implants and ordinary titanium are, of course, its composition and a rare trabecular structure.

Implant made of tantalum, in contrast to standard titanium and zirconium. The implant has an unusual trabecular structure, the implant is more like a piece of bone, rather than a familiar metal "screw". It is easier to call it spongy, as it copies the natural structure of the bone. This structure provides a more effective splice of the implant with bone at the cellular level. And this in turn allows even in complex cases to do without the build-up of bone tissue. With spongy implants, additional surgeries can often be avoided.

Tantalum production in East Kazakhstan is the only one in the CIS and one of the largest in the world, equipped with powerful modern equipment capable of processing any tantalum-niobium-containing raw materials into ingots, chips, powders, rolled products.

The Kazakhstan plant has a full cycle of production - from processing raw materials of any kind to the production of condenser powders, flat and round rolled products.

The key competence of tantalum production of UMP is the production of high-purity metallic tantalum (99.995% Ta). The use of tantalum in medicine will allow us to master a new segment, increasing the Kazakhstan content in the full cycle of production. The market of tantalum implants remains undeveloped due to various factors considered above. We are able to become the first in the market of modern implants to have a raw material base, a growing demand for endoprosthetics, and the use of new technologies in the production of implants. The combination of these factors will allow Kazakhstan to become a market leader with a fundamentally new approach to the production of medical products.

This study showed that the durability and inertness of this high-strength metal are maintained throughout the production process. Tantalum demonstrated a significant potential for creating lattice structures using selective laser melting for use in hip joints, implants and other new biomedical products that will benefit the well-being of patients and ultimately lead to cost savings in a more mass market.

A study by Metalysis and TWI used tantalum powder of the first grating structure to print, which ultimately could lead to individual hip replacements and spinal implants.

The lattice structures obtained during this study proved that they are able to replicate natural bone in terms of strength and rigidity and integrate with existing bone cells in such a way as to sharply reduce the risk of rejection. Like other three-dimensional printing devices, implants can be produced at much lower costs than with traditional production methods. Titanium and tantalum were particularly expensive and difficult to produce in the past, but their effectiveness in medical implants makes them very attractive, so the medical industry has so many hopes associated with the possibility of 3D printing of these metals. Since the launch of its commercial plant in 2015, Metalysis has successfully supplied tantalum powder to its customers around the world, working with LPW Technology to serve its customers interested in applying additive production technology.

Tantalum production in East Kazakhstan is the only one in the CIS and one of the largest in the world, equipped with powerful modern equipment capable of processing any tantalum-niobium-containing raw materials into ingots, chips, powders, rolled products.

The use of tantalum as a material in prototyping allows:

- improve the efficiency of medical care, reduce the time of surgery and reduce risks to the patient;
- diversify the nomenclature of tantalum production in Kazakhstan;
- reduce dependence on imports of implants in favor of biocompatible implants;
- use tantalum raw materials in a completed production cycle;
- increase the share of Kazakhstan content in endoprosthetics.

Marketing research demonstrated the feasibility of the process of realization of the target program financing, market demand in individual tantalum implants and the prospect of their production additive method.

The use of additive technologies in medicine makes it possible to solve questions in a wide variety of fields, such as surgery, dentistry, surdology (making crowns, skeletal prosthesis frames, surgical templates for implantation, vertebral implants, individual earmolds for hearing aids, prosthetics of limbs, joints etc.).

Rapid prototyping is rightly called the technology of the XXI century, and it seems that now no one needs to be convinced of this - just look at the statistics. Terry Wohlers cites in his annual review the following data characterizing the state of the art in the field of RP (Rapid Prototyping) technologies as of the end of 2009:

- for the years 2006-2009. the growth of investments in the RP industry was 153%;
- for the period from 1993 to 2009, annual sales of RP-printers increased more than 30 times.

Given the unique qualities of tantalum - its high biocompatibility, i.e. the ability to take root in the body without causing irritation of surrounding tissues, the combination of metal with additive technologies will bring to a qualitatively new level the issues of prosthetics in the country.

Tantalum production in East Kazakhstan is the only one in the CIS and one of the largest in the world, equipped with powerful modern equipment capable of processing any tantalum-niobium-containing raw materials into ingots, chips, powders, rolled products.

The Kazakhstan plant has a full cycle of production - from processing raw materials of any kind to the production of condenser powders, flat and round rolled products.

The key competence of tantalum production of UMP is the production of high-purity metallic tantalum (99,995% Ta). The use of tantalum in medicine will allow us to master a new segment, increasing the Kazakhstan content in the full cycle of production. The market of tantalum implants remains undeveloped due to various factors considered above. We are able to become the first in the market of modern implants to have a raw material base, a growing demand for endoprosthetics, and the use of new technologies in the production of implants. The combination of these factors will allow Kazakhstan to become a market leader with a fundamentally new approach to the production of medical products.

According to the Research Institute of Traumatology and Orthopedics, in the Republic of Kazakhstan, at least 30,000 people need joint replacement in arthroplasty annually. Of these, about 15,000 need endoprosthetics for the hip joints, and about 9,000 people in the knee arthroplasty. However, recent world trends indicate that the ratio of endoprosthetics of the hip and knee joints is close to 1:1. Thus, it can be concluded that the number of knee joints in need of an endoprosthesis replacement in the Republic of Kazakhstan will soon approach 15 thousand cases per year.

In general, the volume of the market of medical products of Kazakhstan is at least USD 380 million (the volume is calculated on the basis of import / export / production data, as well as expert assessment of market participants), including about 27.6 million items of orthopedics and traumatology .US dollars. (about 7.2%). The share of the market for implants on the general market of medical devices is at least 16% or about 41.6 billion US dollars. The average annual growth of the global implant market for the period 2007-2012 was 4.1%, which is higher than the growth rate of world GDP for this period. The largest market for implants in the territory of the post-Soviet space is the Russian market The market size of orthopedics and traumatology of the Russian Federation is about 347 million US dollars.

This segment is completely import-dependent (the share of imports is almost 99%). Import supplies of the studied medical devices are strongly monopolized. More than 96% of the market studied by IMN is controlled by 5 companies - LLP "Apex Co", LLP "A-37", LLP "Medicus-M", LLP "Medcor" and LLP "Medicine".

The largest countries-suppliers of studied medical devices are Switzerland, Great Britain, Poland and Russia. The largest companies-manufacturers are Stryker, Euller and Johnson & Johnson, which account for almost $\frac{3}{4}$ of the market of imported medical devices of the studied groups.

In the structure of imports studied by the Institute of Mathematics, the largest share belongs to the knee, hip prosthesis and plates, rods and screws - the imports of these three categories account for up to 65% of the imports of the studied medical devices in 2015.

The leader in the import of implants for osteosynthesis in the Eurasian Economic Union is SYNTHES. In the import of joint endoprostheses, ZIMMER products (tantalum implants) occupy a leading position, accounting for about 20% of imports. The leader in the import of endoprostheses for fixation and osteosynthesis of the spine in 2013 was the American company MEDTRONIC.

Among the metals that are used for implantation, the proportion of titanium and its alloys, the best for implantology, in terms of biocompatibility and specific strength, is about 5%. This is due to the low processability of titanium, and, consequently, the high cost of implants, which are mainly manufactured by machining. In addition, the final finish of the bone-contacting surfaces is quite difficult. Practically there are no cast implants, although casting of titanium alloys is widely used in the aerospace industry. The fact is that pure titanium has low casting properties, and its cast alloys contain components (nickel, vanadium, etc.), which have a harmful effect on the tissue surrounding the implant.

Conclusion. Unlike titanium, tantalum has a higher biocompatibility. Tantalum is a unique material - it has a high biological compatibility with the tissues of a living organism, without causing rejection, which is why it is widely used in medicine: reconstructive surgery, orthopedics. Tantalum plates cover the damaged skull, tantalum with alloys of other metals used to make endoprostheses.

Tantalum successfully serves for the radiographic analysis of the lungs, bronchi. The patient inhales harmless tantalum dust, which settles on the lungs, bronchuses marks the diseased areas, and they become visible on the x-ray. Thus, the doctor has the ability to accurately diagnose the disease. But it should be said that only 5-6% of all tantalum produced is used for medicine, about 20% is consumed by the chemical industry. The bulk of tantalum - over 45% - goes to metallurgy.

Similar properties - biological compatibility - are alloys of tantalum with niobium. The lower density of alloys compared with tantalum makes them more promising in medicine, including implantology. The human body perceives tantalum not as a foreign body, but as its own bone tissue.

Increasing the share of medical use of tantalum will allow solving a wide range of tasks in traumatology, orthopedics and surgery. Diversified use of tantalum properties makes this metal a promising raw material in the future medicine. However, in the modern world there is no commercial application of tantalum implants obtained by the additive method, having scientific developments are at the stage of preclinical research.

The use of tantalum as a material in prototyping will allow:

- improve the efficiency of medical care, reduce the time of surgery and reduce risks to the patient;
- diversify the nomenclature of tantalum production in Kazakhstan;
- reduce the dependence on imported implants in favor of biocompatible implants;
- use tantalum raw materials in a completed production cycle;
- increase the share of Kazakhstan content in endoprosthetics.

References

1. Learmonth ID, Young C, Rorabeck C. The operation of the century: total hip replacement. *Lancet* 2007;370:1508-19.
2. Bozic KJ, Kurtz SM, Lau E, Ong K, Vail TP, Berry DJ. The epidemiology of revision total hip arthroplasty in the United States. *J Bone Joint Surg Am* 2009;91:128-33.
3. Sundfeldt M, Carlsson LV, Johansson CB, Thomsen P, Gretzer C. Aseptic loosening, not only a question of wear: a review of different theories. *Acta Orthop* 2006;77:177-97.

4. Villanueva M, Rios-Luna A, Pereiro De Lamo J, Fahandez-Saddi H, Bostrom MP. A review of the treatment of pelvic discontinuity. HSS J 2008;4:128-37.
5. Brubaker SM, Brown TE, Manaswi A, Mihalko WM, Cui Q, Saleh KJ. Treatment options and allograft use in revision total hip arthroplasty the acetabulum. J Arthrop 2007;22:52-6.
6. Helsen JA, Missirlis Y. Biomaterials – a tantalus experience. Heidelberg: Springer; 2010.
7. Black J. Biological performance of tantalum. Clin Mater 1994;16:167-73.
8. Balla VK, Bose S, Davies NM, Bandyopadhyay A. Tantalum – a bioactive metal for implants. JOM 2010;62:61-4.
9. Matsuno H, Yokoyama A, Watari F, Uo M, Kawasaki T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. Biomaterials 2001;22:1253-62.
10. Johansson CB, Hansson HA, Albrektsson T. Qualitative interfacial study between bone and tantalum, niobium or commercially pure titanium. Biomaterials 1990;11:277-80.
11. Findlay DM, Welldon K, Atkins GJ, Howie DW, Zannettino ACW, Bobyn D. The proliferation and phenotypic expression of human osteoblasts on tantalum metal. Biomaterials 2004;25:2215–27.
12. Stiehler M, Lind M, Mygind T, Baatrup A, Dolatshahi-Pirouz A, Li H, et al. Morphology, proliferation, and osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells cultured on titanium, tantalum, and chromium surfaces. J Biomed Mater Res, Part A 2008;86:448–58.
13. Tang Z, Xie Y, Yang F, Huang Y, Wang C, Dai K, et al. Porous tantalum coatings prepared by vacuum plasma spraying enhance BMSCs osteogenic differentiation and bone regeneration in vitro and in vivo. PLoS One 2013;8:e66263.
14. Miyazaki T, Kim H-M, Kokubo T, Ohtsuki C, Kato H, Nakamura T. Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. Biomaterials 2002;23:827–32.
15. Garbuz DS, Hu Y, Kim WY, Duan K, Masri BA, Oxland TR, et al. Enhanced gap filling and osteoconduction associated with alendronate-calcium phosphate-coated porous tantalum. J Bone Joint Surg Am 2008;90:1090–100.
16. Justesen J, Lorentzen M, Andersen LK, Hansen O, Chevallier J, Modin C, et al. Spatial and temporal changes in the morphology of preosteoblastic cells seeded on microstructured tantalum surfaces. J Biomed Mater Res, Part A 2009;89:885-94.
17. Wang N, Li H, Wang J, Chen S, Ma Y, Zhang Z. Study on the anticorrosion, biocompatibility, and osteoinductivity of tantalum decorated with tantalum oxide nanotube array films. ACS Appl Mater Interfaces 2012;4:4516-23.
18. Paganias CG, Tsakotos GA, Koutsostathis SD, Macheras GA. Osseous integration in porous tantalum implants. Indian J Orthop 2012;46:505–13.
19. Miyazaki T, Kim HM, Kokubo T, Miyaji F, Kato H, Nakamura T. Effect of thermal treatment on apatite-forming ability of NaOH-treated tantalum metal. J Mater Sci - Mater Med 2001;12:683-7.

Получено 31.08.2017

УДК 669; 658.567.1

Н.А. Куленова, Ж.С. Оналбаева, З.М. Ахметвалиева

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск

А.А. Хайруллина, А.В. Троеглазова

Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова,
г. Усть-Каменогорск

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

В данной работе приведены результаты исследований по утилизации техногенных отходов Усть-Каменогорского титано-магниевого комбината, в частности осадка шламонакопителей. Изучен вещественный состав осадка шламовых накопителей производства химическим, фазовым, микроскопическим и рентгеноструктурным методами. Даны рекомендации по повторному использованию техногенных отходов в качестве строительного материала.

Берілген жұмыста Өскемен титан-магний комбинатының қиын ашылатын қалдықтарын, соның ішінде шлам жинақтауыштардың шөгінділерін кедеге асыру бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Шлам жинақтауыш шөгінділерінің заттық құрамы химиялық, фазалық, микроскопиялық және рентген құрылымдық әдістермен зерттелді. Қиын ашылатын қалдықтарды құрылыс материалы ретінде қайта қолдану бойынша ұсыныстар берілген.

In this paper, the results of research on the utilization of man-caused waste from the Ust-Kamenogorsk titanium-magnesium plant, in particular sediment of sludge collectors, are presented. The material composition of the sediment of sludge collectors was studied by chemical, phase, microscopic and X-ray diffraction methods. Recommendations on the reuse of man-caused waste as a building material are given.

Ключевые слова: техногенное сырье, шламовые отходы, вторичная переработка, известковый шлам, рециклинг.

Принятое комплексное использование техногенного сырья как заменителя природного минерального сырья в промышленности строительных материалов развивается последовательно. Первым этапом, в значительной мере опробованным, является использование техногенного сырья для получения продукта путем максимального упрощения технологий. Такой подход к решению технически сложной задачи не всегда дает положительный результат и в подавляющем большинстве случаев приводит к малоэффективному использованию отходов производства. Однако продолжающийся рост отходов заставляет искать новые пути их использования. В результате исследований, как правило, наступает второй этап, сводящийся к изысканию рациональных методов и направлений использования техногенного сырья с учетом его специфических свойств.

В Восточно-Казахстанской области в настоящее время действует ряд металлургических предприятий, для которых утилизация, хранение и содержание техногенного сырья требует больших площадей и постоянного вложения средств. Одним из таких предприятий является Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат.

Аналитический обзор литературных и патентных данных по технологиям обезвреживания, переработки и утилизации отходов титано-магниевого производства показывает, что объем образования и выброс твердых хлоридных отходов может быть существенно снижен за счет дальнейшего совершенствования основных технологических процессов, использования отходов в собственном производстве, снижения их токсичности, попутного извлечения ценных компонентов, в том числе для производства товаров народного потребления, что позволяет комплексно использовать природное сырье. Использование обезвреженных и переработанных отходов титано-магниевого производства в различных отраслях промышленности взамен дефицитных и дорогостоящих реагентов может дать значительный экономический эффект. Особо можно отметить, что использование твердых отходов титано-магниевого производства в промышленности строительных материалов позволит ощутимым образом оздоровить экологическую обстановку региона, снизив объем существующего захоронения в землю.

На данном этапе нам представляется перспективным проведение переоценки всех техногенных отходов титано-магниевого производства и разработка эффективных (не требующих больших капитальных затрат) технологий переработки твердых отходов, в том числе и при производстве строительных материалов.

Образующиеся в процессе производственной деятельности УК ТМК промышленные отходы представлены двумя разновидностями: пульпой хлоридной и так называемым минерализатором. Пульпа хлоридная (смесь шламов с водой) образуется в процессе очистки технологических газов и размывки технологического оборудования титанового и магниевого производства. Пульпа хлоридная представляет собой пастообразный продукт с содержанием влаги 85-95%. Химический состав пульпы хлоридной приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав пульпы хлоридной

Наименование компонентов	Содержание, %		
	Мин.	Макс.	Среднее
SiO ₂	2,0	4,5	3,2
Ca _{общ}	16,2	23,0	18,6
CaO	2,0	4,0	3,21
CaCO ₃	8,7	15,4	11,8
TiO ₂	6,9	11,0	9,1
Fe	3,4	6,6	5,5
Al	2,8	4,8	3,8
Cr	0,38	0,77	0,67
Cl	8,7	12,3	11,3
Mg	-	0,4	0,4
V	-	0,16	0,16
Ta ₂ O ₅	0,016	0,036	0,025
Nb ₂ O ₅	0,18	0,25	0,20
Cu	0,013	0,10	0,056
H ₂ O гигр.	22,4	25,8	24,1
Прочие	-	-	4,0

Шламы от производственных цехов комбината в смеси со стоками после размыва технологического оборудования, предварительного разложения присутствующего в составе стоков гипохлорита кальция раствором тиосульфата натрия по системе промышленной канализации отводятся на станцию нейтрализации. Направляемая в шламонакопители хлоридная пульпа представляет собой смесь пастообразных шламов с водой. Шламовые отходы отнесены к 4 классу опасности.

После нейтрализации известковым молоком хлоридная пульпа направляется в шламонакопитель на отстаивание. Осветленная при отстаивании вода при избытке по отводящим трубопроводам перекачивается на выпуск в р. Иртыш. Выпавшие в осадок шламы складываются в шламонакопителях.

Минерализатор образуется в процессе производства титана и магния в виде отработанных расплавов титановых и карналлитовых хлораторов, отработанных электролитов и шламов электролизеров. Минерализатор имеет твердое агрегатное состояние, фракционный состав изменяется от порошкообразного материала до крупных монолитов весом до 2-3 т. Минерализатор складывается на полигоне.

В химическом отношении минерализатор представляет собой смесь хлоридов кальция, магния и других легко растворимых солей, вес %: KCl - 42,2; NaCl - 16,6; MgCl₂ - 8; CaCl₂ - 1,8; MgO - 0,5; FeCl₂ - 15; FeCl₃ - 5,6; AlCl₃ - 2,4; TiO₂ - 2,3; SiO₂ - 4,2. Растворимость минерализатора в воде - 60% и более. Минерализатор вывозится специальным автотранспортом на полигон захоронения, где складывается в грунтовые траншеи. После заполнения до проектных отметок траншеи закрываются чехлом глинистого грунта и рекультивируются.

С целью определения возможных путей переработки осадка шламонакопителей в Восточно-Казахстанском государственном техническом университете проведены исследования по его максимальной утилизации в производстве строительных материалов. Изучение вещественного состава осадка проводилось химическим, фазовым, микроскопическим и рентгеноструктурным методами.

По заключению Республиканской областной санэпидемстанции осадок шламонакопителей относится к материалу IV класса опасности – вещество малоопасное. Показатель LD_{50} - среднесмертельная доза для белых крыс составляет для минерализатора 7000 ± 25 мг/кг и 45423 ± 69 мг/кг для пульпы хлоридной.

Он не обладает способностью к кумуляции и проникновению через кожу, не вызывает повышенной чувствительности организма и усиленного роста тканей. Осадок не выделяет летучих веществ в воздух. При соблюдении правил охраны труда и техники безопасности в работе с осадком он не вызывает поражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей. И, следовательно, может использоваться при производстве строительных материалов. Это тонкодисперсный, глиноподобный материал, имеющий сложный химический состав. По срокам хранения осадок шламонакопителя подразделяется на текущий (срок хранения до 1 года) и лежалый (срок хранения более одного года). Химический состав осадка шламонакопителей представлен в табл. 2-4. В химическом составе твердого осадка представлены соединения кремния, кальция, алюминия, титана и других элементов.

Минералогическое исследование материала осадка показало, что визуально пробы представлены буровой тонкодисперсной массой. Основной фазой являются гидрослюды: $K_4Al_2[(Si, Al)_4 \cdot O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$, гидромусковит, биотит. Приблизительно 8 -12% составляет соединение $CaC_12 \cdot 6H_2O$.

Таблица 2

Химический фазовый анализ осадка

№	Вещество, % вес.	Осадок текущий	Осадок лежалый
1	Кремнезем общий свободный	4,34 1,9	6,84 1,25
2	Кальций общий хлорид карбонат сульфат, связанный с алюмосиликатом	20,4 7,24 10,76 2,0	23,9 3,9 19,94 0,2
3	TiO_2 общий ильменит рутил (лейкоксен)	5,64 2,36 3,28	6,06 3,88 2,18
4	Сера общая сульфатная * *сера сульфатная связана с кальцием (в форме гипса)	1,53 1,24	0,8 0,74
5	Железо общее двухвалентное трехвалентное	2,8 <0,2 2,8	4,83 <0,2 4,83

Несоответствие компонентного состава 100% объясняется особенностями вещественного состава осадка, т.к. элементы присутствуют в материале не только в форме оксидов. В осадках ППП (потери при прокаливании) производились из невысушенного материала вследствие тонкодисперсности и гигроскопичности проб (из ППП надо вычесть воду).

Таблица 3

Элементарный анализ в пересчете на оксиды (% вес.)

Наименование материала	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Текущий осадок	4,34	39,98	2,26	2,44	3,92	5,64
Лежалый осадок	6,84	32,76	2,49	1,88	6,02	6,06

продолжение таблицы 3

Наименование материала	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O гигр	H ₂ O связ	ППП
Текущий осадок	3,82	0,46	0,22	12,24	9,65	35,94
Лежалый осадок	2,0	0,23	0,12	6,79	4,43	35,47

Таблица 4

Концентрация компонентов (в % к сухому осадку)

Наименование материала	Al	Mg	Na	K	Cl	ППП	H ₂ O гигр.	H ₂ O связ.	V
Текущий осадок	1,29	1,36	0,16	0,36	9,87	35,94	12,24	9,65	0,18
Лежалый осадок	1,00	1,5	0,09	0,18	3,21	35,47	6,79	4,43	0,18

Под биноклем определены следующие материалы: гипс - 3-5%, кварц - 1-2%, рутил - 2-3%, лейкоксен, анатаз -2%, ильменит, ильменорутит -1-2%.

В результате рентгеноструктурного анализа в осадках установлены следующие фазы: кальцит, кристаллогидрат кальция (состава CaCl₂·6H₂O), ильменит FeTiO₃. Результаты исследований физико-механических свойств осадка приведены в табл. 5.

Анализ полученных данных указывает на то, что и текущий и лежалый осадки по своим свойствам и составу близки к природному сырью для получения строительных материалов. Однако лежалый осадок (осадок шламонакопителей) в своем составе содержит в 3 раза меньше иона хлора и менее гигроскопичен. Поэтому для достижения поставленной цели были рассмотрены варианты использования именно лежалого осадка при производстве строительных материалов - тяжелого, ячеистого и асфальтового бетонов, бетонов для закладки выработанного пространства, также с целью уменьшения физического объема накопленных отходов рассматривалась технология их брикетирования.

Таблица 5

Физико-механические свойства осадка

Наименование показателей	Текущий осадок	Лежалый осадок
1. Истинная плотность, г/см ³	2,67	2,57
2. Насыпная плотность, т/м ³	0,89	0,6
3. Зерновой состав, % по массе не менее:		
мельче 1,25 мм	100	100
мельче 0,315 мм	96	95
мельче 0,071 мм	94	91
4. Средняя плотность в уплотненном состоянии под нагрузкой 40 МПа, т/м ³	1,7	1,7
5. Пористость в уплотненном состоянии, %	34	36
6. Удельная поверхность (по ПСХ-2), см ² /г	10800	5200

В ВКГТУ были проведены дополнительные исследования по применению осадка шламонакопителей в естественном виде в качестве минерального порошка для производства асфальтовых бетонов. В результате исследований для улучшения структурно-механических свойств осадка предложена корректировка его известняком и совместная их подготовка. При этом наибольший эффект может быть получен путем совмещения физико-химической обработки с механическим воздействием.

Вторым перспективным направлением является использование шламового осадка в качестве минеральной добавки-пластификатора в кладочные и штукатурные растворы для промышленного и гражданского строительства. Однако в настоящее время степень использования осадка шламонакопителей довольно низка, в том числе из-за отсутствия экономически обоснованных методик расчета эффективности переработки отходов с учетом экологических требований, а также экономического стимулирования предприятий. Немаловажную роль играет общее снижение темпов и объемов строительства. В этой связи авторами предложено использовать часть отходов УКТМК - отработанный известковый шлам газоочистки (см. рис.).

Известковый шлам возможно получить при обезвреживании хлоридов, поступающих из шахтных хлораторов в виде паров и газов на газоочистку, известковым молоком. Использование отработанного шлама газоочистки без смешивания его со всеми отходами комбината решается проще в технологическом плане: возможностью выделения из технологической цепочки до попадания его в шламонакопители, что позволяет использовать шлам в стройиндустрии без дополнительной подготовки. Шлам сгущается, затаривается в полиэтиленовые мешки, что исключает изменение его состава при хранении на складе потребителя.



Рисунок - Схема использования известкового шлама УКТМК

Исследованиями показана возможность использования известкового шлама в твердеющих кладочных бетонах со значительным эффектом на близлежащих рудниках. Экономия дорогостоящего и дефицитного портландцемента марки «400» на каждом кубо-

метре составит до 100 кг при требуемой прочности закладочного бетона. Известковый шлам не требует дополнительного измельчения, так как в технологическом процессе диспергируется. Актуальным направлением является использование отходов металлургической промышленности и энергетики в производстве ячеистых бетонов автоклавного и неавтоклавного твердения, которые обладают низким коэффициентом теплопроводности и изготавливаются из дешевого исходного сырья.

Новизна данного исследования заключается в том, что известь в традиционной автоклавной силикатной технологии заменена на известковый шлам Усть-Каменогорского титано-магниевого комбината. Критериями интереса его использования следует назвать прежде всего наличие больших запасов, химический состав, простоту и легкость подготовки шлама к применению и быстроту внедрения технологии использования его на предприятиях стройиндустрии.

В ходе многочисленных испытаний было установлено влияние хлорида кальция, гидроксида магния, содержащихся в известковом шламе, на твердение межпоровых перегородок. Анализ образцов с добавкой известкового шлама показал, что их структура более легкая, чем у образцов без добавки, с большим количеством замкнутых и равномерно распределенных пор правильной округлой формы. Образцы, приготовленные при оптимальном соотношении цемент:зола-унос - 1:1 с добавкой 25% известкового шлама от веса цемента, показали при прочности 0,4-0,42 МПа плотность 450-460 кг/м³.

Результаты лабораторных исследований подтвердили возможность управления структурообразованием ячеистого бетона с помощью введения в смесь известкового шлама в качестве комплексной добавки. Даже при условии использования цемента низкой активности. Введение известкового шлама обеспечило энергичное протекание реакции газообразования и получение теплоизоляционного бетона плотностью менее 500 кг/м³.

Решение экологической проблемы, вызванной техногенными отходами титано-магниевого производства, в настоящее время возможно с помощью утилизации их методом брикетирования, который позволит обеспечить их относительно безопасное складирование и значительно уменьшить площади для захоронения текущих отходов. Несомненные преимущества брикета: правильная одинаковая форма; высокая прочность и лучшая транспортабельность; более высокая средняя плотность; экологическая безопасность (безотходность, отсутствие высоких температур при изготовлении); возможность применения брикета в виде строительных блоков для малоэтажного строительства или перезахоронения отходов, значительно уменьшая существующие их объемы; возможность использования всех видов тонкодисперсных отходов металлургического передела.

Экспериментами установлено, что получение брикета из осадка шламонакопителей возможно как с добавкой вяжущего, так и без него. Компонентный состав брикета выбирается в зависимости от целей использования готового продукта, требующих обеспечения определенных прочностных и иных характеристик. Эффективность производства и применения брикета достигаются благодаря возможности размещения брикетирующего оборудования в непосредственной близости от шламонакопителей. Готовым продуктом можно заполнять карьеры, различные выемки с рекультивацией растительностью, обеспечивая безущербное для окружающей среды складирование указанных отходов. Следует отметить, что технология брикетирования осадка шламонакопителей позволит в 2,8 раза уменьшить его объем.

Таким образом, отходы титано-магниевого производства при условии их комплексного использования являются определенным резервом развития строительной индустрии. Многокомпонентность отходов позволяет при их введении в строительные материалы более рационально использовать вяжущие и создавать оптимальную микроструктуру бетонов.

Список литературы

1. Урьев Н.Б. Физико-химическая механика в технологии дисперсных систем. – М.: Знание, 1975. – 64 с.
2. Соломатов В.И. Элементы общей теории композиционных материалов // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1980. - № 8. – С. 61-70.
3. Михайлов Н.В. Физико-химическая механика асфальтового бетона // Материалы симпозиума по структуре и структурообразованию в асфальтобетоне. – Балашиха, 1968.
4. Ребиндер П.А. Образование и механические свойства дисперсных структур // Журнал Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. - 1983. - Т. 8. - № 2. - с. 162-170.
5. Грушко И.М. Дорожно-строительные материалы: Учеб. для автомобильно-дорожных институтов / И.М. Грушко, И.В. Королев, И.М. Борщ и др. - М., 1983.
6. СТ РК 1221-2003. «Порошок минеральный для асфальтобетонных смесей. Методы испытаний».
7. СТ РК 1218-2003. «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний».
8. ГОСТ 32761-2014. «Дороги автомобильные общего пользования».
9. Рыбьев И.А. Закономерности в структурно-механических свойствах асфальтового бетона // Сб. тр. ВЗИСИ. – М., 1957. – Т. 1. – С. 78-95.6-7.
10. Ребиндер П.А. Научные основы технологии производства новых строительных материалов / П.А. Ребиндер, Н.В. Михайлов // Вестник АН СССР. – М.: Изд-во АН СССР. –1961. – № 10. – С. 70-77.

Получено 31.08.2017

УДК 622.807. 2

**Н.А. Медеубаев, Г.К. Сапарова, Н.Р. Жолмагамбетов, С.Р. Жолмагамбетов,
Н.Н. Акимбекова**

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда

ОСНОВНЫЕ НЕПОВТОРЯЮЩИЕСЯ ПРИЧИНЫ ПОЖАРОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

Аэрогели и аэрозоли многих металлов пожаро- и взрывоопасны; известны разрушительные промышленные взрывы металлической пыли. Как уже было показано, температура воспламенения не является постоянной характеристикой. Она может оказаться равной комнатной температуре, если полученный определенным способом металл сильно диспергирован, или близкой к температуре горения. Горение может происходить на поверхности образца либо в паровой фазе. Если температура кипения металла выше температуры испарения окисла, происходит поверхностное горение.

Метал шаңдарының өндірістік жарылыс кезінде жойқын күшке ие болатыны, сонымен қатар көптеген металдардың аэрозольдары мен аэрогельдерінің өрт және жарылыс қаупі бар екені белгілі. Тұтану температурасы тұрақты сипатқа сай емес екені бізге белгілі. Ол дегеніміз - белменің температурасындай жағдайда болуы мүмкін, егер алынған металл жану температурасына жақын немесе өте ұнтақталған болса. Жану берілген заттың бетінде немесе буланып тұрған күйде болуы мүмкін. Егер металдың қайнау температурасы булану температурасынан жоғары болған жағдайда беттік жану пайда болады.

Aerogels and aerosols many metals fire and explosion hazards; known destructive industrial metal dust explosions. As already indicated, ignition temperature characteristic is not constant. It may be equal to room temperature when the resulting metal specific highly dispersed manner, or close to the combustion temperature. Combustion may occur on either surface of the sample in the vapor phase. If the boiling point of the metal above the evaporation temperature of the oxide, there is a superficial burn.

Современное металлургическое предприятие - это сложный производственный комплекс, включающий много разнообразных цехов, а иногда и отдельных заводов, которые

могут в значительной степени загрязнить воздушный бассейн окружающего района. Избежать этого полностью при существующем уровне развития техники невозможно.

Одни из этих газов (мартеновские, агломерационные) сразу выбрасывают в атмосферу, а другие используют для химической переработки (коксовый) или сжигают в качестве топлива (доменный, конверторный, ферросплавный). Во всех случаях газ подвергают очистке от пыли, а иногда и от газообразных компонентов.

Нормы загрязненности для газов, выбрасываемых в атмосферу, пока не установлены, и допустимость их выброса в воздушный бассейн устанавливается по концентрациям вредных веществ в окружающем воздухе, создаваемым в совокупности всеми источниками загрязнений. В цветной металлургии ввиду особой токсичности некоторых выбросов допустимые концентрации пыли в отходящих газах в ряде случаев должны быть значительно ниже.

Работа подавляющего большинства металлургических агрегатов связана с выделением газов, содержащих пыль и различные газообразные компоненты, вредно действующие на организм человека. Для пыли и газов с общетехническим действием установлена максимальная среднесуточная концентрация, для пыли и газов с раздражающим слизистые оболочки действием или запахом установлены максимальные разовые концентрации.

Металл – основа народного хозяйства. В процессах производства и обработки металлов заняты миллионы людей, а так как металлы при определенных условиях обладают опасными свойствами, которые могут привести к пожару, взрыву или токсическому воздействию на организм, проблема обеспечения производственной безопасности приобретает особое значение. Многие металлы и сплавы способны загораться. Одни быстро окисляются в присутствии воздуха или влаги, генерируя достаточно тепла для достижения температуры воспламенения. Некоторые металлы, особенно магний, титан, натрий, калий, литий, гафний, считаются горючими из-за их способности относительно легко воспламеняться и поддерживать горение. Отдельные металлы, которые обычно не считаются горючими, воспламеняются и горят в мелко раздробленном состоянии. Аэрогели и аэрозоли многих металлов пожаро- и взрывоопасны; известны разрушительные промышленные взрывы металлической пыли.

Как уже было показано, температура воспламенения не является постоянной характеристикой. Она может оказаться равной комнатной температуре, если полученный определенным способом металл сильно диспергирован, или близкой к температуре горения. Горение может происходить на поверхности образца либо в паровой фазе. Если температура кипения металла выше температуры испарения окисла, происходит поверхностное горение. Если же температура испарения окисла выше температуры испарения металла, горение происходит в паровой фазе.

Минимально возможная температура воспламенения металла в кислороде зависит от переходной температуры, т.е. от той температуры, при которой низкотемпературный продукт реакции окисления становится незащитным. В результате плавления окисла, механического или термического разрушения его поверхностная пленка теряет защитные свойства, т.е. больше не контролирует реакцию окисления. Если переходная температура, при которой поверхность металла обнажается, меньше температуры самовоспламенения или критической температуры, воспламенение и горение может произойти при переходной температуре. Если же она выше температуры спонтанного воспламенения, металл воспламеняется мгновенно.

На основании многочисленных литературных источников по причинам пожаров было установлено 898 неповторяющихся источников и причин пожаров. Из установленных основных однотипных причин пожаров в металлургии имеет место 36 основных причин, или 4% от общих установленных основных неповторяющихся причин.

Одной из причин пожара в металлургии является неосторожное обращение с огнем, которое имеет место в 15 различных отраслях, организациях и в быту. Всего было проанализировано 25 различных отраслей, организаций и предприятий. Таким образом, неосторожное обращение с огнем приходится на 60% рассматриваемых различных организаций и отраслей, в том числе и металлургию.

Далее причиной пожара в металлургии является халатное обращение с огнем, в том числе характерное для 16% различных отраслей.

Разряды статического электричества вызывают пожар в 36% различных отраслей, в том числе в металлургии. За энергию воспламенения принимают минимальную энергию электрического искрового разряда, способную воспламенить систему горючее-окислитель. Воспламеняющее действие местного энергетического импульса определяется его мощностью и не зависит от природы источника зажигания. Но процессы, происходящие при воспламенении аэрогеля электроискровым разрядом, существенно отличаются от температуры самовоспламенения, поэтому зависимости энергии воспламенения и температуры самовоспламенения от различных факторов носят различный характер.

Также причиной пожара является разряды атмосферного электричества - 25% рассматриваемых отраслей, в том числе в металлургии.

Неправильная эксплуатация электрооборудования вызывает пожар в 20% от всех отраслей.

Для металлургии характерны следующие причины основных пожаров:

- недостатки в строительных конструкциях;
- недостатки в строительных сооружениях;
- недостатки в планировке помещений;
- недостатки в устройстве коммуникаций;
- дефекты оборудования;
- нарушение режимов технологических процессов;
- неправильное проведение работ;
- неосторожность персонала;
- небрежность персонала;
- нерациональное проектирование металлургических цехов без надлежащего учета требований пожарной безопасности;
- нерациональное проектирование технологических процессов без надлежащего учета требований пожарной безопасности;
- нерациональное проектирование агрегатов и оборудования без надлежащего учета требований пожарной безопасности;
- неполадки в работе устройства для очистки газа;
- нерациональное устройство электросетей;
- нерациональное устройство электрооборудования;
- неправильная эксплуатация электросетей;
- неполадки при эксплуатации основных и вспомогательных агрегатов и оборудования (взрывы газа, металла, шлака);
- аварии при эксплуатации основных и вспомогательных агрегатов и оборудования (взрывы газа, металла, шлака);
- неправильное ведение работ по ремонту металлургических агрегатов;
- самовозгорание;
- выбросы искр из триб паровоза;
- применение открытого огня для освещения при ремонтных работах;
- несвоевременная уборка производственных отходов;

- несвоевременная уборка пыли;
- загромождение производственных помещений;
- захламление производственных помещений;
- неполадки в работе устройства для транспортировки газа;
- неполадки в работе устройства для потребления газа;
- неполадки при эксплуатации вспомогательных агрегатов и оборудования (взрывы газа, металла, шлака);
- неправильное ведение работ по ремонту металлургического оборудования.

Таким образом, впервые публикуются основные неповторяющиеся причины пожаров, характерные для металлургических отраслей, которые имеют большое значение для обеспечения противопожарной безопасности. Внесение всех перечисленных причин пожаров в инструкцию по технике безопасности для рабочих профессий в металлургической отрасли служит для исключения пожаров на рабочих местах.

Список литературы

1. Старк С.Б. Пылеулавливание и очистка газов в металлургии. - Москва: Металлургия, 1977. – 316 с.
2. Летавета А.А. Борьба с пылеобразованием на производстве / А.А. Летавета, Е.В. Хухриной. – М.: Медицина, 1964. – 269 с.
3. Пережилов А.Е., Диколенко Е.А., Харьковский В.С., Давиденко В.А. – Москва: Недра, 1995. – 403 с.
4. Голицын А.Н. Промышленная экология и мониторинг загрязнения природной среды. – Москва: ОНИКС, 2007. – 332 с.
5. Злобинский. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов / Злобинский, В.Г. Иоффе, В.Б. Злобинский. – Москва: Металлургия, 1972. – 261 с.

Получено 16.08.2017

УДК 622.807. 2

**Н.А. Медеубаев, Г.К. Сапарова, Н.Р. Жолмагамбетов, С.Р. Жолмагамбетов,
Н.Н. Акимбекова**

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда

УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЯ ПРИ ПЕРЕГРУЗКЕ ГОРНОЙ МАССЫ

Образование пылевого аэрозоля в основном происходит в нижней зоне укрытия перегрузочного устройства за счет частиц мелких фракций. Определяющим условием образования и распространения пылевого аэрозоля является как форма канала распространения флюента, так и самой частицы. В этом случае прогноз возможен только при знании математического ожидания, размеров канала, частиц и их ориентации в пространстве. Отношение количества объектов разрушения фиксированного размера к общей массе выражает вероятность появления определенного класса частиц, которая характеризуется закономерностью и выражает удельное пылеобразование.

Негізінен шаң аэрозольдары ұсақ бөлшектерді бір құрылымнан екінші құрылымға түсіру барысында жабыныштың төменгі жағында пайда болады. Шаң аэрозольдарының ұсақ бөлшектері мен флюенттерінің тарауы белгілі жағдайда ыдырау болып саналады. Бұл дегеніміз - шаңдардың кеңістікте ыдырау мүмкіндігі тек қана математикалық есептемелер бойынша болжамдар арқылы мүмкін. Ұнтақталған бөлшектердің белгіленген өлшемдерінің жалпы салмаққа қатынасы жорамалдап пайда болған бөлшектердің класын көрсетіп, бұл жерде пайда болған шаңның меншікті заңдылығымен анықталады.

Технологическую зону перегружаемой массы можно условно разделить на три области: область выбрасываемого аэрозоля, пространство потока разрушенного материала, подпотоковое пространство.

Представление картины работающего узла перегрузки (рис. 1) можно характеризовать как систему, которой свойственен импульсный сброс массы за непродолжительный период выгрузки в емкость, что отвечает условиям работы стационарного перегрузочного узла (работы конвейерной пересыпки) и распределения транспортных потоков на склады сырья и сортировки материалов.

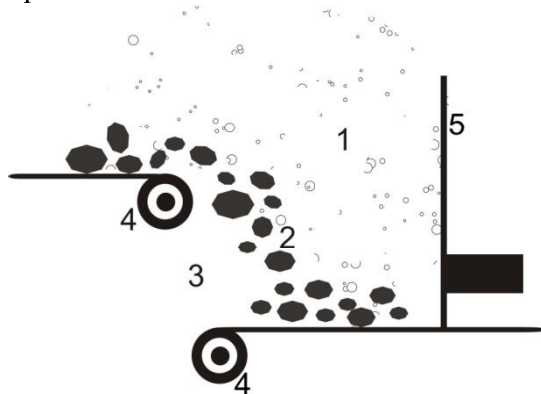


Рисунок 1 - Картина работающего перегрузочного узла: 1 – зона выброса аэрозоля; 2 – транспортируемый поток разрушенного материала; 3 – нижняя зона; 4 – разгрузочная и приемная емкость; 5 - приемное устройство

Образование пылевого аэрозоля в основном происходит в нижней зоне укрытия перегрузочного устройства за счет частиц мелких фракций, аккумулированных на поверхности разрушенного материала и срываемых, вытесняемых с поверхности кусков сжатой воздушной массы падающего материала. При этом из-за ограниченности объема пространства пылевого аэрозоля перегрузочные устройства находятся над сводом падающего материала, и попасть в рабочую зону возможно только при преодолении преград заслона: плотностей укрытия и поверхности транспортируемой массы.

Согласно принятой в настоящее время теории турбулентности [1-3], которая определяет закономерности поведения аэрозолей в анализируемом пространстве, можно констатировать, что возбуждаемая турбулентность определяется размером анализируемого объема пространства укрытия. В этом случае диссипация энергии определяется условием вихреобразования, которое оценивается приведенным размером как

$$\bar{d} = \frac{4 \sum S}{\sum P}, \quad (1)$$

где $\sum S$ - поверхность вихрей; $\sum P$ - усредненный периметр.

Следовательно, первым фактором является режим движения флюента в разных зонах.

Определяющим условием образования и распространения пылевого аэрозоля является как форма канала распространения флюента, так и самой частицы. В этом случае прогноз возможен только при знании математического ожидания, размеров канала, частиц и их ориентации в пространстве. Все это требует знания режима движения и переноса субстанций, определенного критериальным числом Рейнольдса:

$$Re = \bar{d} = U / \nu, \quad (2)$$

где $\bar{d}$ - критический размер объекта; ν - вязкость среды (условие диффузии); U - скорость (импульсная характеристика воздействия внешней силы).

Для прогноза пылевыведения необходимы следующие условия: результат работы падающего материала, оцениваемая энергия высокопроницаемого поршня, поскольку срыв пылевых частиц происходит только с поверхности разрушенного (сыпучего) материала при условии равенства диффузии частиц и среды и анализируемого пространства.

Это позволяет рассматривать условия выноса пылевого аэрозоля в рабочую зону при перегрузке сыпучего материала согласно принятой схеме работы (рис. 1) как псевдо-фильтрацию пылевого потока через слой разрушенного материала (сетку) и распространить на анализируемый процесс закон Дарси и формулу Дюпюи-Форхгеймера, то есть [4]:

$$q = Q/a = KJ; \quad (3)$$

$$J = wq + bq^2 = (w + bq)q, \quad (4)$$

где q – удельный расход на единицу длины (размерность LT^{-1}); L – размерность длины; T – размерность времени; K – гидравлическая проводимость – коэффициент фильтрации (размерность LT^{-1}); J – гидравлический градиент потока; Q – расход; a – приведенная площадь сечения фильтрации; w – ширина, мощность канала, свойство среды.

Эксперименты по фильтрационному потоку показали, что при числах Рейнольдса, больших от 1 до 10, зависимость между векторами J и q перестает быть линейной, и функция $J(q)$ возрастает с увеличением q более интенсивно. По-видимому, наилучшее приближение к нелинейному закону фильтрации дает формула Дюпюи-Форхгеймера.

При числах Рейнольдса, больших 150, фильтрационный поток, по-видимому, становится турбулентным, хотя резкого перехода из ламинарного режима в турбулентный не наблюдается. Такое поведение фильтрационного потока, так сильно отличающееся от потока жидкости в трубах, несколько напоминает обтекание сферы, при котором также не было обнаружено никакого критического значения Re , что видно на рис. 2, где представлена схема потока Дюпюи-Форхгеймера, который положен в определение алгоритма локализации пылевых потоков.

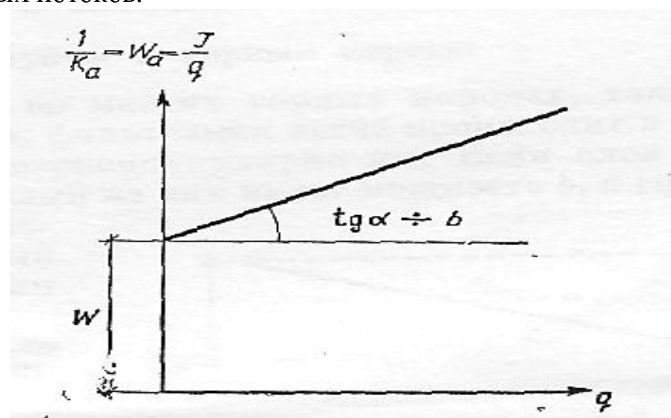


Рисунок 2 - Схема потока Дюпюи-Форхгеймера

Согласно закону Эйнштейна [2], взаимосвязь между диффузией пылевых частиц, подвижностью среды и внешним силовым полем определяется следующей зависимостью:

$$D = kT, \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии; k – подвижность среды; T – энергия среды.

При этом подвижность среды определена задельным размером частиц, т.е.

$$k = \frac{1}{3\pi\eta\alpha_n}, \quad (6)$$

где d_n – приведенный размер частицы; η – динамическая вязкость среды.

Зависимость (6) приведена для одной частицы, а для прогнозируемого пылевого потока будем иметь учитывать условие образования турбулентного потока к равномерному распределению частиц в объеме [1-5].

В простейшем случае осреднение неравномерных потоков производится путем установления состояния покоя при фиксации физических и химических свойств, что позволяет характеризовать систему только двумя параметрами. Следовательно, при переходе нужно рассматривать равенства следующих величин: энтропии, полного теплосодержания и расхода. Для получения средних величин, учитывающих поток, необходимо иметь в виду закон свободного вихря, то есть поле скоростей определяется равенством:

$$v_r = c_n = \frac{\Gamma}{2\pi r}, \quad (7)$$

где $v_r = c_n$ – центробежная скорость; Γ – циркуляция вихря; r – удаление анализируемой зоны от центра.

Анализ характеристик энергетического и импульсного воздействия на массив и образец при разрушении показывает, что оценить подвижность анализируемых пылевых потоков можно по закономерностям:

$$K = \frac{72\rho_n \cdot \Gamma}{\rho_b \cdot g U_x K_{ck} N}, \quad (8)$$

где U_x – динамическая скорость потока;

$$U_x = \frac{U}{\sqrt{\frac{8}{\lambda}}}, \quad (9)$$

где U – скорость потока среды; λ – коэффициент гидравлического сопротивления; K_c – коэффициент скваженности грузового потока.

Сведения о коэффициенте местного сопротивления, скваженности потока к скорости перегружаемого материала представлены в таблице.

Характеристика скваженности перегружаемого потока

Медианный размер потока, м	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
Коэффициент скваженности	0,215	0,364	0,215	0,215	0,364	0,615

Существует определенная связь между удельной поверхностью сил сцепления частиц и разрушающим усилием, которое оценивается критериальным соотношением [1, 3, 5]:

$$\zeta = \frac{\eta}{\rho_M U_p h} = \frac{K_\Phi}{i}, \quad (10)$$

где η – диссипативная характеристика ударных нагрузок, оцениваемая физико-механическими свойствами материала; ρ_M – плотность разрушаемой среды; U_p – скорость подвода импульсов к массиву; N – медианный размер объекта разрушения; K_Φ – коэффициент формы продукта разрушения; i – степень дробления.

Список литературы

1. Альштуль А.Д. Гидравлика и аэродинамика / А.Д. Альштуль, Д.С. Животовский, Л.П. Иванов. - М.: Стройиздат, 1987.
2. Ландау Л.Д. Теоретическая физика гидродинамики / Л.Д. Ландау, Е.И. Лифшиц. - М.: Наука, 1986. - Т. 5. - 739 с.
3. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. - М.: Наука, 1973. - 848 с.
4. Бор Я. Основы фильтрации воды / Я. Бор, Д. Заславский, С. Ирмей. - М.: Мир, 1971. - 452 с.
5. Биргоор Г. Струи, следы и каверны / Г. Биргоор, Э. Сарантонелло. - М.: Мир, 1964. - 457 с.

Получено 16.08.2017

УДК 621.704.046

А.Б. Накипбекова, А.М. Достоева, Н.Б. Айтбаев, Ж. Амангелдина

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТЛИВКАХ
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ**

Қазіргі таңда легіріленген және төменлегіріленген қорытпалардан құрылымы және химиялық қасиеттері әртүрлі құйылған болат және шойын прокаттау біліктері кеңінен қолданыс тапты. Шешуге қажет мәселелердің бірі прокаттау білік бөшкесінің тозуға төзімді жұмыс қабатын қалыптастыру үшін ақ шойынның тиімді оңтайлы химиялық құрамын анықтау болып табылады. Оңтайланған химиялық құраммен тозуға төзімді ақ шойынға рентгенспектралды талдау жүргізілген, бұл хромды тозуға төзімді болаттарда хром мөлшерін белгілі 17-26% -ға емес, 10-12% -ға дейін төмендетуге болатынын дәлелдеді. Жүргізілген тәжірибелік және теориялық зерттеулер жұмыс қабатының берік пайдалану тұрақтылығымен және берік өзегімен құйылған биметалл прокаттау біліктерін алудың жаңа технологиясын өзірлеуге мүмкіндік берді.

В настоящее время нашли широкое применение литые стальные и чугунные прокатные валки различного химического состава и структуры из легированных и низколегированных сплавов. Одной из задач, требующих решения, является определение оптимального химического состава белого чугуна для формирования износостойкого рабочего слоя бочки прокатных валков. Проведен рентгеноспектральный микроанализ белых износостойких чугунов оптимизированного химического состава, который позволил доказать целесообразным снижение содержания хрома в хромистых износостойких чугунах до 10-12% в отличие от 17-26%, рекомендованных известными различными источниками. Выполненные экспериментальные и теоретические исследования позволили разработать новую технологию получения литых биметаллических прокатных валков с высокой эксплуатационной стойкостью рабочего слоя и прочной сердцевиной.

At present, cast steel and cast iron rolling rolls of various chemical composition and structures of alloyed and low alloyed alloys have found wide application. One of the problems that need to be solved is the determination of the optimal chemical composition of white iron for the formation of a wear-resistant working layer of the roll bar of rolling rolls. An x-ray spectral microanalysis of white wear-resistant cast irons of an optimized chemical composition was made, which made it possible to prove the desirability of reducing the chromium content in chromium wear-resistant cast irons to 10-12%, in contrast to the 17-26% recommended by various sources. The performed experimental and theoretical studies allowed to develop a new technology for producing cast bimetallic rolling rolls with high operating durability of the working layer and a strong core.

Многие отрасли народного хозяйства Казахстана, в том числе машиностроительный комплекс, имеют постоянный спрос на прокат различного сортамента. Основным рабочим инструментом прокатного стана, влияющим на качество и стоимость проката, является прокатный валок. В настоящее время нашли широкое применение литые стальные и чугунные прокатные валки различного химического состава и структуры из легирован-

ных и низколегированных сплавов. Изготавливается еще один тип прокатных валков - биметаллические валки, которые могут быть как литыми, так и сборными [1, 2].

В процессе прокатки слитков валки воспринимают давление, приводящее к пластической деформации заготовки, ударные нагрузки в начале и конце процесса прокатки, температурные градиенты и т.д. Кроме этого, в процессе производства валков (литье заготовки или слитка, ковка, термическая и механическая обработка) в них возникают и накапливаются остаточные напряжения различного рода. Наличие остаточных, термических и рабочих напряжений приводит к довольно частому выходу из строя прокатных валков.

В результате непосредственного контакта рабочих валков с деформируемым материалом наблюдается их нагрев.

Температура нагрева наружных слоев валка может достигать 120 °С при холодной прокатке. Во время работы разница температур между внутренними и наружными слоями валка снижается вследствие постепенного прогрева материала валка, что приводит к уменьшению разницы в напряжениях. Однако во время перерывов (пауз между проходами) или внезапных обрывов ленты происходит снижение температуры наружных слоев и может наступить момент, когда температура внутренних слоев превысит температуру наружных. Наличие знакопеременных напряжений в материале приводит к снижению усталостной прочности. Это может послужить причиной выхода из строя прокатного валка вследствие образования и развития трещин как на поверхности валка, так и в его теле. Ситуация усугубляется тем, что прокатные валки в процессе прокатки подвергаются одновременно и циклическим нагрузкам [3].

Одной из задач, требующих решения, является определение оптимального химического состава белого чугуна для формирования износостойкого рабочего слоя бочки прокатных валков.

В ходе исследования определялись различные параметры чугуна как в литом, так и в подвергнутом различной термообработке состоянии. Выходные параметры (табл. 1), как имеющие наибольшее влияние на свойства белых износостойких чугунов, исследовались в литом состоянии после нормализации от 1050-1100 °С с выдержкой 3 часа, нормализации от 1050-1100 °С и отпуске при 630-650 °С с выдержкой 3 часа, охлаждении до 400 °С с печью и дальнейшим охлаждением на воздухе. Приведенные свойства и параметры микроструктуры были отобраны на основе анализа литературных и экспериментальных данных по влиянию на свойства прокатных валков.

Образцы изготавливали литьем в кокиль при температуре заливки 1300-1350 °С. Они представляют собой цилиндры диаметром 40 мм и высотой 15 мм. Полученные образцы проходили металлографические исследования. Исследование проводилось на микроскопах «Альтами СМ0870-Т» в отраженном и поляризованном свете при увеличении 100, 500 и 1000. Оценку полученной структуры для серого чугуна проводили согласно ГОСТ 3443-87, для сталей - ГОСТ 5639-82, оценку структуры белого чугуна производили на основе справочной литературы [4, 5].

Для более подробного изучения морфологии строения карбидов проводили исследование распределения элементов в структурных составляющих образцов чугуна рентгено-спектральным микроанализом (РСМА) на растровом электронном микроскопе Tescan Vega//. Используемая система позволяет определять содержание элементов в структурных составляющих размером до 1 мкм. С целью изучения изменений химического состава образцов РСМА осуществляли точечное сканирование и сканирование микроструктуры по линии длиной до 350 мкм при увеличении 500. Тонкие изменения химического состава в пределах отдельных структурных составляющих исследовали сканированием при

увеличении в 1000...4000 раз. Тип карбида хрома определялся по значению его микротвердости, которую определяли на микротвердомере по Виккерсу ISOSCAN OD с нагрузкой 0,5Н, в соответствии со стандартом ISO 6507.

Таблица 1

Исследуемые свойства и параметры (y_i) износостойкого чугуна

№ п/п	Свойство или параметр микроструктуры	Условное обозначение	Единица измерения
1	В литом состоянии		
1.1	Предел прочности на разрыв	σ	МПа
1.2	Относительная износостойкость по закрепленному абразиву	И	Ед.
1.3	Твердость	HRC	Ед.
1.4	Количество первичных карбидов	ПК	%
1.5	Количество аустенита	A	%
2	После нормализации (1050-1100 °С)		
2.1	Предел прочности на разрыв	σ_b	МПа
2.2	Относительная износостойкость по закрепленному абразиву	И	Ед.
2.3	Твердость	HRC	Ед.
2.4	Количество первичных карбидов	ПК	%
2.5	Количество аустенита	A	%
2.6	Количество троостита	T	%
3	После нормализации (1050-1100 °) и отпуска (630-650 °С)		
3.1	Предел прочности на разрыв		МПа
3.2	Относительная износостойкость по закрепленному абразиву	И	Ед.
3.3	Твердость	HRC	Ед.
3.4	Количество первичных карбидов	ПК	%
3.5	Количество вторичных карбидов	BK	%
3.6	Количество аустенита	A	%
3.7	Количество мартенсита	M	%

В ходе дальнейших исследований было изучено взаимодействие твердого стального сердечника с чугунным расплавом (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав образцов, использованных в ходе исследований

Форма образца	Химический состав, мас. %								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti	Cu
Белый чугун									
Цилиндр диам. 10 мм	3,19	0,20	0,43	0,030	0,031	0,16	0,11	0,001	0,15
Серый чугун									
Цилиндр диам. 25 мм	3,8	0,84	0,18	0,023	0,068	0,05	-	-	-

Температура расплава поддерживалась на уровне 1400 °С. Во время исследований изменяли время выдержки образца в расплаве.

При анализе полученных данных можно сделать следующие выводы:

– в начальный период времени (до 10 с) поверхностные слои подвергаются интенсивному нагреву до температур выше температур фазового превращения; наблюдается некоторый рост зерна к краю образца;

– при увеличении времени выдержки начинают проявляться диффузионные процессы, ускорившиеся вследствие увеличения температуры нагрева образца, это выражается в росте зерен в структуре сердечника.

Анализ полученных микрошлифов позволяет сделать вывод, что при температуре расплава в 1400-1500 °С первоначально не происходит плавления образца. Но с течением времени при повышении температуры нагрева образца начинают ускоряться диффузионные процессы. Поверхность стального низкоуглеродистого образца насыщается углеродом, о чем свидетельствует начало роста цементитной сетки.

При контакте чугунного образца с расплавом из чугуна, ввиду равных температур плавления взаимодействующих металлов, происходит постепенное расплавление поверхностного слоя образца без осязательного изменения его структуры (рис. 1). Это является наилучшим вариантом, так как в этом случае возможно постепенное образование втулки из расплава.

При образовании переходной зоны в биметаллической отливке на основе железоуглеродистых сплавов наилучшие условия будут создаваться в ходе взаимодействия материалов с близкими теплофизическими параметрами и сходными конечными структурами.

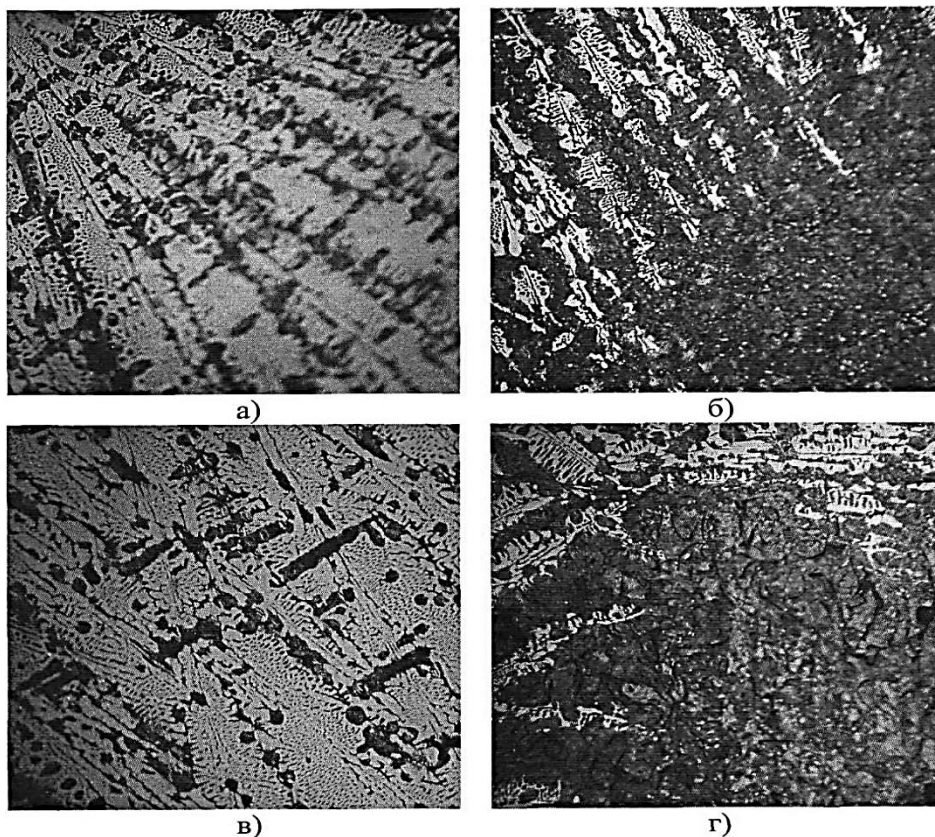


Рисунок 1 - Микроструктура чугунного образца, находившегося в чугунном расплаве 10 с при $t=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (x100): а - структура краевой зоны образца; б - графит в краевой зоне; в - центральная зона образца; г - графит в центральной части образца

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Материал втулки должен обладать достаточной прочностью (>350 МПа) для предотвращения образования из-за термических напряжений микротрещин при производстве.

2. Наилучшие условия для образования качественной переходной зоны формируются при взаимодействии сплавов с близкими теплофизическими параметрами.

Исходя из полученных выводов, можно дать следующие рекомендации:

- белый износостойкий чугун, предназначенный для формирования рабочей поверхности бочки прокатного вала, должен обладать достаточной прочностью на разрыв для обеспечения достаточной прочности при действии тепловых напряжений в ходе заливки;

- наиболее благоприятные условия для формирования переходной зоны создаются при взаимодействии чугунной подложки с расплавом чугуна, поэтому в качестве материала сердечника, взаимодействующего со втулкой из белого чугуна, целесообразно выбрать высокопрочный чугун, как обладающий достаточной прочностью на растяжение и кручение.

Список литературы

1. Полухин В.Н. Надежность и долговечность валков холодной прокатки / В.П. Полухин, В.А. Николаева, М.А. Тылкин и др. - 2-е изд. - М.: Металлургия, 1976. - 448 с.
2. Франценюк И.В. Альбом микроструктур чугуна, стали, цветных металлов и их сплавов / И.В. Франценюк, Л.И. Франценюк. - М.: Академкнига, 2004. - 192 с.
3. Малинина Р.И. Практическая металлография. - М.: Интермет Инжиниринг, 2004. - 230 с.
4. Каннуникова С.Г. Особенности формирования и методы оценки структуры чугуна доменной плавки / С.Г. Каннуникова, Т.Ж. Жукебаева, А.М. Достаева и др. // Металлургия машиностроения. - М. - 2013. - № 1. - С. 2.
5. Исагулов А.З. Developing technological process of obtaining quality casts / А.З. Исагулов, Д.А. Исагулова, В.Ю. Куликов и др. // Metallurgija. - Хорватия, 2014. - № 53 (4). - с. 601-604.

Получено 16.08.2017

по страницам



МЕТЕОРИТЫ ИЗ ВОДОСТОЧНЫХ ТРУБ

Изучив под микроскопом пыль, собранную из водосточных желобов на крышах разных городов Европы, английские астрономы пришли к выводу, что среди частиц диаметром 0,3-0,5 мм, кроме вполне обыкновенной земной пыли, довольно много микрометеоритов, благодаря своим размерам не сгоревших в атмосфере. По оценкам ученых, на Землю ежегодно падают около 100 миллиардов микрометеоритов – порядка 10 тонн в день.

«Наука и жизнь» № 10, 2017