6. на основе полученных данных разработать теоретические основы расчёта величины сцепления АСК с лёгким бетоном.

***

1. Максимов С.П., Башкова Ю.Б., Вшивков Е.П. Экспериментальные исследования работы стеклопластиковой арматуры при армировании бетонных конструкций [Текст] / С.П. Максимов, Ю.Б. Башкова, Е.П. Вшивков // UNIVERSUM: Технические науки. - 2015. - № 6(18)
2. Хозин В.Г., Пискунов А.А., Гиздатулин А.Р., Куклин А.Н. Сцепление полимеркомпозитной арматуры с цементным бетоном [Текст] / В.Г. Хозин, А.А. Пискунов, А.Р. Гиздатулин, А.Н. Куклин // Известник КГАСУ. - 2013. - № 1(23). - С. 214-220
3. Дронов А.В., Дрокин С.В., Фролов Н.В. Экспериментальное исследование сцепления стеклопластиковой арматуры с бетоном [Текст] / А.В. Дронов, С.В. Дрокин, Н.В. Фролов // Промышленное и гражданское строительство - 2016., № 11 –С. 80-83
4. Ступишин Л.Ю., Масалов А.В. Особенности определения теплопроводности каменной кладки при малых толщинах [Текст] / Л.Ю. Ступишин, А.В. Масалов // Известия Юго-Западного государственного университета - 2011., № 5 - С. 189
5. Кобелев Н.С., Ступишин Л.Ю., Масалов А.В. Дистанционный мониторинг состояния несущих конструкций покрытий зданий и сооружений в виде железобетонных куполов [Текст] / Н.С. Кобелев, Л.Ю. Ступишин, А.В. Масалов // Известия Юго-Западного государственного университета - 2011., № 1 - С. 32
6. Ступишин Л.Ю., Масалов А.В. Методы и проблемы теплотехнических испытаний многослойных кладок [Текст] / Л.Ю. Ступишин, А.В. Масалов // Промышленное и гражданское строительство - 2014., № 2 - С. 41-43

**Касимцев А.В.¹, Юдин С.Н.^{1,2}, Шуйцев А.В.^{1,2},
Володько С.С.², Табачкова Н.Ю.³, Свиридова Т.А.³**

О возможности синтеза карбонитрида циркония при температуре 1200 °С

¹ООО «Метсинтез»

²Тульский государственный университет
(Россия, Тула)

³Московский институт стали и сплавов
(Россия, Москва)

doi: 10.18411/lj-31-10-2017-12

idsp: 000001:lj-31-10-2017-12

Аннотация

На основании процесса гидридно-кальциевого восстановления-карбидизации ZrO_2 с последующим азотированием в одном реакционном объёме была предпринята попытка получения карбонитрида ZrC_xN_{1-x} при относительно низкой температуре 1200 °С. Рентгенографическим анализом установлено, что независимо от режимов синтеза формируется фаза типа В1 с периодом решётки равным 0,4691 нм, который отвечает практически чистому карбиду ZrC . При этом готовый порошок во всех случаях содержал углерода и азота около 40 и 6 % ат., соответственно. Получаемый продукт представляет собой смесь карбида и нитрида Zr .

Ключевые слова: гидридно-кальциевый метод, синтез, карбидизация, азотирование, карбид циркония, карбонитрид циркония

Введение

Карбиды, нитриды и карбонитриды переходных металлов, в частности Ti , Zr , Hf , характеризуются высокими значениями температуры плавления, микротвёрдости, модуля Юнга, предела прочности, повышенной химической стойкостью [1 – 3]. Благодаря такому сочетанию свойств, указанные фазы получили широкое распространение при производстве твёрдых сплавов [4], режущего инструмента [5], износостойких покрытий [6, 7], тиглей и других изделий, контактирующих с расплавленными металлами.

Существуют различные методы получения карбонитрида циркония (ZrC_xN_{1-x}). Из анализа научно-технической литературы установлено, что, как правило, применяется двухстадийная технология [8 – 11]. На первом этапе осуществляют операцию восстановления-карбидизации, заключающуюся во взаимодействии оксида ZrO_2 с углеродом (его количество достаточно для восстановления и карбидизации) с образованием карбида ZrC . На втором этапе проводят азотирование полученного полупродукта с формированием фазы ZrC_xN_{1-x} . В некоторых случаях ZrC_xN_{1-x} изготавливают из порошка чистого циркония, спекаемого в присутствии углерода (графит, сажа) в атмосфере азота [12, 13]. В общем виде вышеупомянутые методы синтеза можно представить в виде следующих реакций:

Технологической трудностью изготовления карбонитрида циркония по реакциям (1) и (2) является необходимость их проведения при довольно высоких температурах (свыше $1600^\circ C$).

В настоящей работе для уменьшения температуры синтеза применили также двухстадийную технологию, как в описанных выше работах [8 – 11], но где в качестве восстановителя использовали гидрид кальция (гидридно-кальциевый метод). Ниже демонстрируется обобщённая реакция получения ZrC_xN_{1-x} предлагаемым способом и реакции для каждого этапа (восстановление, карбидизация и азотирование) в отдельности:

обобщённая реакция синтеза

стадия восстановления

стадия карбидизации

стадия азотирования

Согласно результатам термодинамических расчётов [14] кальций, образующийся при термической диссоциации CaH_2 , восстанавливает ZrO_2 по реакции (4) до уровня остаточной концентрации кислорода $\sim 0,04\%$ масс. Стадия насыщения восстановленного циркония углеродом с формированием ZrC_x (реакция 5) протекает через жидкий расплав кальция [15]. После завершения процесса восстановление-карбидизация образуется так называемый спёк, представляющий собой механическую смесь продуктов реакции: CaO , ZrC_x и Ca (образуется в результате разложения избытка восстановителя CaH_2). На заключительной стадии реализуется селективное азотирование по реакции (6) частичек ZrC_x , находящихся в спёке, что сопровождается ростом концентрации азота, за счёт сокращения доли связанного углерода [16]. Этапы карбидизации-азотирования должны протекать с участием жидкой фазы (расплав кальция), что, возможно, позволит добиться снижения температуры процесса до $1200^\circ C$. Более подробно о гидридно-кальциевом методе и роли жидкого кальция в нём можно узнать в работе [17].

Материалы и методики

Синтез карбонитрида Zr осуществляли по следующей методике. Шихту, состоящую из диоксида циркония, углерода и гидрида кальция, смешивали до однородного состояния. Далее её загружали в стальной контейнер, который герметизировали, после чего напускали аргон (высший сорт, ГОСТ 10157). Контейнер устанавливали в электрическую шахтную печь с силитовыми нагревателями (SiC).

Температура восстановления составляла 1200 °С. После получасовой выдержки при 1200 °С, форвакуумным насосом из контейнера откачивали атмосферу до остаточного давления газов <10-2 мм рт. ст. и подавали азот. Азотирование (1200 °С) проводили в стационарной атмосфере. Давление N₂ поддерживали равным 1,1 атм. Время азотирования варьировали от 1 до 12 часов.

Для отделения готового продукта от оксида CaO (реакция 3) применяли стандартные операции гидрометаллургической обработки [17].

В качестве исходных компонентов использовали оксид ZrO₂ марки ОСЧ 9-2 (ТУ 6-09-4709-79); сажу марки П514 (ГОСТ 7885); азот марки ОСЧ первый сорт (кислорода <0,0005 % об., ГОСТ 9293); гидрид кальция по ТУ 14-1767-76 (содержание основного вещества ≥ 93 %).

Фазовый состав исследовали с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3, CuK α -излучение с длиной волны 1,54178 Å). Общий газовый анализ осуществляли на оборудовании фирмы “Лесо” ТС-600 для определения азота и кислорода, CS-400 для определения углерода и RHEN-602 для анализа водорода по стандартным методикам. Структуру сплавов изучали на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMN с катодом LaB₆ (СЭМ) и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 проиллюстрированы данные определения O, N, C в готовых порошках в зависимости от времени азотирования. Концентрация водорода находилась на постоянном уровне около 3 – 4 % ат. Образцы после получения содержали некоторое количество свободного углерода, соответственно, в результатах анализов углерода возможны ошибки в десятых долях процента.

Рисунок 1 – Зависимость концентрации O, N и C в порошке от времени азотирования при 1200 °С

Из рисунка 1 видно, что время выдержки от 1 до 12 часов фактически не влияет на содержание азота в порошке. Доли кислорода, азота и углерода уже после выдержки более 1 часа выходят на стационарный уровень. Концентрации углерода и азота равны около 40 и 6 % ат., соответственно.

О степени образования карбонитрида циркония можно судить по сумме O+N+C, которая должна быть равна 50 % ат. Из рисунка 1 отчетливо видно, что сумма O+N+C для полученных порошков несколько превышает 50 % ат. Наиболее вероятно, это обусловлено завышенной концентрацией кислорода. Выше было отмечено, что кальций глубоко восстанавливает ZrO₂ (остаточное содержание кислорода равно 0,04 % масс. или 0,23 % ат.), что должно гарантировать получение чистого по кислороду продукта. Однако в работах [18, 19] отмечается, что в порошках карбидов TiC и ZrC, полученных гидридно-

кальциевым методом, 70 % от общего содержания кислорода может присутствовать в форме оксидной плёнки, сплошным слоем покрывающей поверхность частиц. Сумма N + C составляет ≈ 46 % ат.

Таким образом, по данным химического анализа можно утверждать, что в ходе синтеза формируется порошок на основе карбида ZrC. Отношение концентрации азота к концентрации углерода (рисунок 1) в готовом продукте, находится на уровне 0,15.

На рисунке 2 изображена дифракционная картина рассеяния рентгеновских лучей для порошков, полученных после азотирования продуктов гидридно-кальциевого восстановления-карбидизации (уравнения 4 и 5) в течение 1 и 12 часов (крайние случаи). Сравнивая полученные результаты (рисунок 2) с картотекой JCPDS [20], установлено что рентгенограммы отвечают фазе ZrC со структурой типа B1.

В работах [8, 9] возможность образования карбонитрида Zr в ходе карботермического восстановления-азотирования оксида ZrO₂ изучали по смещению угла дифракции и уширения линий в интервале 2θ от 55 до 75°. На рисунке 3 показана дифрактограмма синтезированных в настоящей работе порошков в сравнении с литературными данными.

Рисунок 2 – Дифрактограммы порошков, полученных после азотирования при температуре 1200 °C в течение: а) 1 часа и б) 12 часов

Очевидно, что в нашем случае изначально формируется карбид ZrC, азотирование которого при температуре 1200 °C протекает неактивно и в неполном объёме. Также из рисунка 3, а заметно, что профили линий несколько уширены, в некоторых случаях фиксируются перегибы (1200 °C, 3 часа), обусловленные взаимодействием ZrC_x с азотом в ходе азотирования.

Рисунок 3 – Дифрактограмма азотированных порошков:

а) настоящая работа; б) литературные данные (в скобках указан режим азотирования в токе азота) [8, 9]

Рисунок 4 демонстрирует влияние времени азотирования на период решётки синтезированной фазы типа B1. Закономерно, что параметр решётки фазы, получаемой в ходе азотирования ZrC, не зависит от времени. Это обусловлено фактически постоянным отношением концентраций $N/C \approx 0,15$ в порошках, изготовленных по всем режимам (рисунок 1). Собственно значение периода решётки равно 0,4691 нм, что, согласно [8], отвечает практически чистому карбиду ZrC.

Рисунок 4 – Влияние времени азотирования на параметр решётки фазы типа B1

На рисунке 5 показана морфология частиц порошка, полученного после азотирования в течение 12 часов. Видно, что частички характеризуются очень тонким губчатым строением.

Рисунок 5 – Внешний вид частиц порошка, азотированного при 1200 °C в течение 12 часов

Результаты микрорентгеноспектрального анализа приводятся на рисунке 6.

Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр	% атомный		
	N	C	Zr
S1	-	52,9	47,1
S2	2,7	33,7	63,6
S3	2,8	54,3	42,9
S4	12,2	52,3	35,5
S5	-	49,2	50,8
S6	-	55,2	44,8
S7	-	53,1	46,9
S8	1,3	54,5	44,2
S9	1,8	54,3	43,9

Рисунок 6 – Микрорентгеноспектральный анализ порошка, азотированного при температуре 1200 °C в течение 12 часов

В связи с особенностями микрорентгеноспектрального анализа лёгких элементов (C, N), и с учётом кривизны зондируемой поверхности, представленные данные (рисунок 6) следует рассматривать как полуколичественные. При этом можно сделать вывод, что в реализуемых условиях экспериментов нитридная фаза образуется на выступающих участках исходных карбидных частиц.

Выводы

1. Используя гидридно-кальциевое восстановление ZrO_2 с карбидизацией и азотированием в одном реакционном объёме, была предпринята попытка синтеза карбонитрида циркония при температуре 1200 °С, что на 400 °С ниже температуры получения ZrC_xN_{1-x} в условиях карботермического восстановления-азотирования ZrO_2 .

2. Показано, что в ходе азотирования продуктов гидридно-кальциевого восстановления-карбидизации ($ZrC_x + CaO + Ca$) при 1200 °С независимо от времени выдержки формируется продукт с фактически постоянным содержанием углерода и азота на уровне 40 и 6 % ат., соответственно.

3. Рентгенографическим анализом установлено, готовый порошок независимо от режима синтеза представляет фазу типа В1 с периодом решётки около 0,4691 нм, что отвечает практически чистому карбиду ZrC .

4. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что азотирование карбида циркония, образующегося в ходе гидридно-кальциевого процесса восстановления-карбидизации диоксида циркония гидридом кальция в присутствии углерода, не приводит к получению карбонитрида Zr . Продукты реакций представляют собой смесь карбида и нитрида циркония.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ
(проект №15-03-04982 а)*

***

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Solid state properties of group IVb carbonitrides / Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., and et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 217. – PP. 137 – 147.
3. Hardness and elastic properties of $Ti(C_xN_{1-x})$, $Zr(C_xN_{1-x})$ and $Hf(C_xN_{1-x})$ / Yang Q., Lengauer W., Koch T., Scheerer M., Smid I. // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – Vol. 309. – PP. L5 – L9.
4. Zhang S. Material Development of Titanium Carbonitride-Based Cermets for Machining Application // Key Engineering Materials. – 1998. – Vols. 138 – 140. – PP. 521 – 544.
5. Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools / Bellosi A., Calzavarini R., Faga M.G., Monteverde F., Zancolò C., D'Errico G.E. // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. Vol. 143 – 144. – PP. 527 – 532.
6. Yeong Yan Guu, Jen Fin Lin, Chi-Fong Ai The tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 302. – PP. 193 – 200.
7. Yeong Yan Guu, Jen Fin Lin Analysis of wear behaviour of titanium carbonitride coatings // Wear. – 1997. – Vol. 210. – PP. 245 – 254.
8. Thermophysical characterisation of ZrC_xN_y ceramics fabricated via carbothermic reduction-nitridation / Harrison R., Ridd O., Jayaseelan D.D., Lee W.E. // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 454. – PP. 46 – 53.
9. On the fabrication of ZrC_xN_y from ZrO_2 via two-step carbothermic reduction-nitridation / Harrison R., Rapaud O., Pradeilles N., Maître A., Lee W.E. // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – PP. 1413 – 1421.
10. Mazzoni A.D., Aglietti E.F. The formation of ZrX (O–N–C) phase by the carbonitriding of zircon at high temperatures // Materials Chemistry and Physics. – 2000. – Vol. 65. – PP. 166 – 172.
11. Mazzoni A.D., Conconi M.S. Study of carbonitriding reactions of zirconia. Synthesis of $Zr(C,N,O)$ phases and β -type zirconium oxynitrides // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30. – PP. 23 – 29.
12. X-ray diffraction characterisation of carbide and carbonitride of Ti and Zr prepared through reaction between metal powders and carbon powders (graphitic or amorphous) in a solar furnace / Fernandes J.C., Amaral P.M., Rosa L.G., and et al. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 1999. – Vol. 17. – PP. 437 – 443.

13. Портной К.И., Левинский Ю.В. Взаимодействие в системах тугоплавкие металлы – углерод – азот // Издательство АН СССР. Исследование сплавов цветных металлов. – 1963. – Сборник 4. – С. 279 – 285.
14. Kubaschewski O., Dench W.A. The dissociation pressures in the zirconium-oxygen system at 1000 °C // Journal of the Institute of Metals. – 1955-1956. – Vol. 84. – PP. 440 – 444.
15. Касимцев А.В., Жигунов В.В. Механизм и кинетика получения монокристаллических порошков карбида титана гидридно-кальциевым методом // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – №6. – С. 42–48.
16. Получение порошков карбида и карбонитрида циркония гидридно-кальциевым методом / Касимцев А.В., Табачкова Н.Ю., Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Юдин С.Н., Маляров А.В. // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 244 – 245.
17. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. – М.: изд-во МИТХТ, 2012. – 248 с.
18. Содержание и формы присутствия лёгких элементов в наноразмерных порошках карбида титана / Григорович К.В., Алпатов А.В., Румянцев Б.А., Касимцев А.В., Табачкова Н.Ю., Юдин С.Н., Скрылёва Е.А. // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – №5. – С. 507 – 515.
19. Металлотермический синтез порошков карбида титана и циркония / Юдин С.Н., Касимцев А.В., Левинский Ю.В., Вольдман Г.М., Табачкова Н.Ю. // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'15): Сборник трудов международной научно-технической конференции. – Спб.: Изд-во Политех. ун-та, 2015. – С. 1905 – 1918.
20. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2000. – №8. – С. 16 – 19.

Мартынова А.Б.

Схемы распределения электроэнергии в предприятии

*Политехнический институт (филиал) федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Северо-Восточный федеральный
университет имени М.К. Аммосова»
(Россия, Мирный)*

doi: 10.18411/lj-31-10-2017-13

idsp: 000001:lj-31-10-2017-13

Аннотация

Выбор и построение схемы электроснабжения цехов на предприятии зависит от многих факторов. Например, от правильного выбора напряжения питания, категории электроприёмников, расположения объекта электроснабжения по отношению к источнику питания и многих других. Рассмотрим главные принципы построения схем.

Ключевые слова: электроэнергия, цех, электроснабжение, источник, глубокий ввод, круговая схема, магистральная схема.

Одним из принципов построения схемы электроснабжения является применение глубокого ввода. Глубокий ввод – это система электроснабжения потребителя от электрической сети высшего класса напряжения, характеризуемая наименьшим числом ступеней трансформации, включающая питающие линии и понижающую подстанцию, обеспечивающую передачу значительной мощности вглубь территории крупного города или крупного промышленного предприятия.

На малых предприятиях достаточно иметь одну подстанцию для приёма электроэнергии. Приём электроэнергии осуществляется конкретно на распределительный пункт без трансформации.

На предприятиях средней мощности подстанции глубоких вводов напряжением 35-110 кВ вводятся определено от энергосистемы на территории предприятия.

На больших предприятиях глубокий ввод отходит от главной понизительной подстанции (ГПП) или от распределительных подстанций (РП), которые получают энергию от энергосистемы.