

ЗМІСТ

1 АНАЛІЗ СТРУКТУРИ І МЕТОДІВ ПІРОУЩІЛЬНЕННЯ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕПЛАСТИКІВ

1.1	Характеристики пористої структури.	6
1.2	Профілювання пористої структури та щільності вуглецевих композитів у середовищі діоксиду вуглецю.	14
1.3	Моделювання процесу профілювання пористої структури ВКМ у проточному реакторі.	22
1.4	Газофазні методи заповнення пористої структури вуглецевих композиційних матеріалів.	26
1.4.1	Фізико-хімічні перетворення газів у процесі осадження піровуглецю та пірографіту.	26
1.4.2	Аналіз методів газофазного ущільнення пористих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.	31

2 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ УЩІЛЬНЕННЯ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕПЛАСТИКІВ

2.1	Формалізація гомогенно-гетерогенних процесів.	42
2.2	Кінетична модель гомогенного розкладання метану в закритому реакторі.	46
2.3	Моделювання процесів ущільнення у круговому проточному реакторі.	49
2.3.1	Виведення роздільних рівнянь.	49
2.3.2	Вирішення системи вирішальних рівнянь.	60
2.3.3	Час проходження газу реактором.	62
2.4	Моделювання низькотемпературного заповнення пористої структури у плоскому реакторі проточного типу.	64
2.5	Щільність вуглецевих композиційних матеріалів при ущільненні за умов термоградієнта.	69
2.6	Методика визначення вмісту піровуглецю.	73
2.7	Властивості піроущільнених вуглецевих композиційних матеріалів.	79

3 ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПІРОЛІТИЧНОГО ГРАФІТУ

3.1	Структурно-механічні характеристики пластинчастого та об'ємного пірографіту.	88
-----	--	----

3.2	Формування структурних параметрів пірографіту у багатомісних реакторах.	96
4 АКТИВАЦІЯ ГАЗОФАЗНИХ ПРОЦЕСІВ В ЕЛЕКТРИЧНИХ РОЗРЯДАХ		
4.1	Аналіз кінетики активації газофазних процесів в електричних розрядах.	103
4.2	Пристрій для іонізації вуглеводнів.	111
4.3	Дослідження швидкості утворення піровуглецю з іонізованих вуглеводнів.	113
4.4	Аналіз впливу іонізації вуглеводнів при осадженні піровуглецю.	117
5 ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ХІМІЧНО ЧИСТИХ МЕТАЛІВ		
5.1	Розробка розрахункової моделі руху атомів у градієнтному полі тисків.	119
5.2	Розподіл домішкових атомів у розплаві на основі кремнію.	125
5.3	Розподіл домішкових атомів у розплаві на основі олова.	127
6 СУЧАСНІ СПОСОБИ ВИРОБНИЦТВА СПЛАВІВ, ЛЕГУВАННЯ ТУГОПЛАВКИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ З ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ		
6.1	Способи ресурсозбереження у металургійному виробництві.	135
6.2	Прогресивні способи підготовки та переробки техногенних відходів.	138
6.3	Закономірності відновлення металів у системах Me-O-C, Me-O-H, Me-O-H-C, Me-O-C-Si.	147
6.4	Аналіз способів одержання та використання губчастих і порошкових лігатур.	162
7 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСЛЮВАЛЬНО- ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ РЕАКЦІЙ ТУГОПЛАВКИХ ЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ		
7.1	Методика дослідження окисно-відновних реакцій.	173
7.2	Термодинаміка окисно-відновних реакцій у системах Me-O-C.	180
7.3	Застосування хімічного, рентгеноструктурного фазового аналізів та растрової електронної мікроскопії.	184
8 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВІДНОВЛЕННЯ ТУГОПЛАВКИХ ЕЛЕМЕНТІВ З РУДНИХ КОНЦЕНТРАТІВ		
8.1	Оцінка стійкості з'єднань у системі (Mo, W, Cr, V, Co, Nb)-O-C.	185
8.2	Термодинамічний аналіз рівноваги реакцій відновлення в системі (Mo, W, Cr, V, Co, Nb, Ca)-O-C.	188

8.3	Розробка діаграм рівноваги в системі (Mo, W, Cr, V, Co, Nb, Ca)-O-C.	205
8.4	Термодинамічний аналіз рівноваги реакцій відновлення у системі (Mo, W, Cr, V, Co, Nb)-O-Si.	214
9 МЕХАНІЗМ ФАЗОВИХ І СТРУКТУРНИХ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ ТУГОПЛАВКИХ ЕЛЕМЕНТІВ		
9.1	Фазові та структурні процеси відновлення ангідридів молібдену, вольфраму, хрому, ванадію та ніобію вуглецем.	218
9.2	Дослідження фізико-хімічних властивостей оксидних молібдено- та вольфрамовмісних концентратів.	235
9.3	Фізико-хімічні закономірності відновлення вуглецем оксидних молібденового та шеєлітового концентратів.	241
9.4	Фазовий склад сплаву для легування та розкислення швидкорізальних сталей на основі техногенних відходів.	246
10 ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ МЕТАЛІЗОВАНИХ КОНЦЕНТРАТІВ І ПЛАВЛЕНИХ ЛЕГУЮЧИХ СПЛАВІВ		
10.1	Отримання сплаву для легування та розкислення швидкорізальних сталей.	265
10.2	Виплавлення комплексного легуючого матеріалу зі зниженим вмістом розкислювача у дуговій електропечі СКБ-6069.	268
10.3	Підвищення якості металізованого молібденового концентрату.	273
10.4	Отримання губчастих порошкових легуючих матеріалів.	283
10.5	Напрямки розвитку виробництва та розширення областей використання нових легуючих та розкислюючих матеріалів.	300
10.6	Оцінка ефективності виробництва та використання металізованого губчастого феромолібдену.	310
10.7	Оцінка ефективності виробництва та використання металізованого вольфрамового концентрату.	313
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ ПЕРЕЛІК		320

1

АНАЛІЗ СТРУКТУРИ І МЕТОДІВ ПІРОУЩІЛЬНЕННЯ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕПЛАСТИКІВ

1.1 Характеристики пористої структури

Композиційні матеріали є мікронеоднорідними тілами. При цьому елементи які армують можуть утворювати жорсткий каркас, а також можуть бути окремими частинками у вигляді зерен, коротких або безперервних волокон.

Композиційні матеріали з пористою матрицею отримують, наприклад, у результаті карбонізації вуглепластиків на основі фенолоформальдегідних зв'язуючих. Для таких композиційних матеріалів характеристики пористої структури відповідають класифікації М. М. Дубініна. У рамках цієї класифікації виділяють три типи пор [1]:

- мікропори, що мають ефективний радіус $r < 10^{-9}$ м;
- перехідні пори, $r = 10^{-9} - 10^{-7}$ м;
- макропори, $r > 10^{-7}$ м.

Композиційні матеріали на основі жорстких каркасів формуються на основі стрижнів з вуглецевих волокон або вуглецевих джгутів з утворенням структур типу 3D, 4D тощо. Стрижні, джгути або вуглецеві нитки мають мікропори, перехідні пори та макропори.

Композиційні матеріали, які отримано газофазним ущільненням початкових частинок у вигляді зерен, коротких або безперервних волокон добре описуються глобулярною моделлю. Структура армуючих елементів таких матеріалів виходить шляхом пресування сухих порошоків, коротких або безперервних волокон, а також намотування вуглецевих сухих волокон на формуючу оправку. Основними параметрами глобулярної моделі є діаметр глобул (d) та число контактів глобули із сусідніми глобулами (n).

У будь-якій корпускулярній системі проміжки між частинками утворюють звивисту систему пор з розширеннями та звуженнями, що утворюють між собою шари. Така корпускулярна система може описуватися однорідною моделлю, яка має постійні параметри d і n або неоднорідною, для якої зазначені параметри є змінними. При цьому для матеріалів із формою частинок, відмінною від сферичної, вводиться коефіцієнт форми.

Для глобулярної моделі об'ємна відносна пористість безпосередньо пов'язана зі ступенем армування співвідношенням:

$$\varepsilon = 1 - \mu, \quad (1.1)$$

де ε – об'ємна відносна пористість;

μ – об'ємний ступінь армування.

При однакових діаметрах волокон усіх напрямків та відстані між найближчими точками перерізів двох сусідніх волокон, рівним h , об'ємна ступінь армування задається формулою:

$$\mu = \mu_{\text{кр}} \left(\frac{1}{1 + h/d} \right)^2, \quad (1.2)$$

де $\mu_{\text{кр}}$ – об'ємний ступінь армування для ідеалізованого укладання волокон;

d – діаметр волокон.

Реальні карбонізовані вуглецеві композиційні матеріали представляють собою систему з багатьма складними каналами пір, що розрізняються за розмірами та формою. Тому неможливо дати точний опис реальної пористої структури. Для наближеного уявлення пористої структури використовують якісні та кількісні характеристики.

Основними якісними характеристиками пористої структури матеріалів є:

- форма бічної поверхні пори;
- конфігурація поперечного перерізу;
- профіль пори в поздовжньому розрізі;
- звивистість порового каналу;
- взаємне з'єднання пір;
- взаємне розташування пор або елементів каркасу тіла;

- пов'язаність елементів між собою;
- мікрорельєф поверхні стін пор.

Форма бічної поверхні пори визначається елементами каркасу тіла. Стінки пори можуть бути плоскими або криволінійними (сферичними, циліндричними, еліптичними тощо).

Поперечний переріз пори в елементах найпростішої форми має складну конфігурацію. Перетин реальної пори може наближатися до кола, еліпсу, багатогранника з плоскими або криволінійними межами. Площа та форма перерізу значно змінюються вздовж осі пори.

Профіль пори в поздовжньому розрізі може бути трубчастим, точковим (зі звуженнями та розширеннями), сфероїдальним, пляшкоподібним.

Звивистість порового каналу визначається конфігурацією її осі, яка у окремому випадку буває дуже складною. Звивистість призводить до того, що дійсний шлях дифузійної речовини виявляється більше довжини пористого тіла. За інших рівних умов матеріал з менш звивистими порами має кращі масопровідні властивості.

За взаємним розташуванням пори діляться на транспортні, які відкриті з обох боків, тупикові та закриті. Якщо відкриті та тупикові пори заповнюються при ущільненні із газової фази, то закриті залишаються без зміни.

За взаємним розташуванням пор (або елементів тіла) розрізняють упорядковані структури, коли пори (елементи) орієнтовані певним чином по відношенню до поверхні тіла і одна до іншої, і неупорядковані, коли розташування пор (елементів) хаотичне.

Мікрорельєф поверхні стінок пір визначається властивостями армуючих елементів тіла та способами його формування.

Найважливішими кількісними характеристиками пористої структури тіла є [1]:

- загальна пористість;
- радіус пори;
- розподіл пір за розмірами;
- питома поверхня;
- коефіцієнт звивистості пір;
- масопровідність пористої структури.

Загальна пористість визначає сумарний обсяг пір всіх розмірів в одиниці об'єму або маси тіла і вимірюється відповідно $\text{м}^3/\text{м}^3$ або $\text{м}^3/\text{кг}$.

Розподіл пір за розмірами визначається інтегральною або диференціальною функціями розподілу. Інтегральна функція дає відносну частку часу, що мають радіус менше або дорівнює поточному значенню r :

$$\varepsilon_r = F(r), \quad (1.3)$$

де $F(r)$ – інтегральна функція розподілу пір по радіусах.

Похідна за радіусом від функції $F(r)$ називається диференціальною функцією розподілу або щільністю розподілу пір за розмірами:

$$f(r) = \frac{dF(r)}{dr}. \quad (1.4)$$

Враховуючи наведені вирази, загальна пористість визначається наступним інтегралом:

$$\varepsilon = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dF(r)}{dr} dr. \quad (1.5)$$

Питома поверхня $S_{\text{пит}}$ визначається як сумарна площа бічної поверхні пор в одиниці об'єму тіла або в одиниці маси тіла і має розмірність відповідно $\text{м}^2/\text{м}^3/\text{м}^2/\text{кг}$. Питома поверхня залежить від пористості ε , розмір пор і форми елементів скелета тіла. Визначення питомої поверхні ґрунтується на знаходженні об'єму сорбованих молекул деякого газу (зазвичай азоту) або пари, що покривають всю бічну поверхню пор шаром в одну молекулу. Знаючи обсяг моношару, можна розрахувати величину питомої поверхні:

$$S_{\text{пит}} = \frac{C_M}{M} \times N \times A_M \times 10^3, \quad (1.6)$$

де C_M – величина заповнення моношару (1 кг сорбату на 1 кг твердого тіла);

M – молекулярна маса сорбату;

N_A – число Авогадро;

A_M – площа поперечного перерізу молекул сорбату.

Коефіцієнт звивистості χ дорівнює відношенню довжини порового каналу до відстані між точками, що розглядаються, по прямій лінії. Зазвичай коефіцієнт звивистості задається співвідношенням:

$$\chi = \frac{dl}{dx}, \quad (1.7)$$

де l і x – відстань вздовж осі пори і нормалі до поверхні тіла відповідно.

При ущільненні пористих матеріалів з газової фази найважливіше значення має транспортування газу, що реагує, по його пористій структурі. Транспорт газу по пористій структурі визначається процесами дифузії та кінетикою взаємодії з поверхнею пір.

Дифузія може бути вільною чи кнудсенівською. Яка їх обумовлює транспорт газу, залежить від співвідношення середньої довжини вільного пробігу молекул і пори. Якщо довжина вільного пробігу молекул набагато більше діаметра пір, тобто $\lambda/d_n \gg 1$, то має місце кнудсенівська дифузія; коли дотримується ставлення $\lambda/d_n \ll 1$ – вільна дифузія; при $\lambda/d_n = 1$ механізм перенесення – змішаний.

При вільній дифузії газу розрізняють нормальну дифузію, що відбувається в порах, відкритих з обох кінців, і односторонню (стефанівську) – в закритих з одного кінця порах.

Стефанівська дифузія враховує конвективне перенесення газу, що виникає в цих умовах.

У молекулярно-кінетичній теорії газів даються такі рівняння для розрахунку середньої довжини вільного пробігу молекул:

$$\lambda = \frac{k \times T}{1,41 d_{\text{эф}}^2 \times \pi \times P \left(1 + \frac{C}{T}\right)} = \frac{a_1 T}{P \left(1 + \frac{C}{T}\right)}, \quad (1.8)$$

де k – постійна Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К);

R – універсальна постійна (8,314 Дж/моль К);

P – тиск газу;

$d_{\text{эф}}$ – ефективний діаметр молекул газу;

C – постійна Сезерленда, що враховує вплив температури на середню довжину вільного пробігу молекул.

У суміші різних газів довжина вільного пробігу молекул визначається формулою Максвелла:

$$\lambda = \frac{1}{\pi(n_A \sigma_A^2 \sqrt{2} + n_2 \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 - \frac{M_A}{M_B}} + n_0 \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 + \frac{M_A}{M_B}})}, \quad (1.9)$$

де $\sigma_{A,B} = 0,5 (\sigma_A + \sigma_B)$; $\sigma_{A,C} = 0,5 (\sigma_A + \sigma_C)$;

$\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$ – діаметри молекул газів A, B, C, \dots ;

M_A, M_B, M_C – маси молекул газів A, B, C, \dots ;

n_A, n_B, n_C – число молекул газів в 1 см^3 .

$n_0 = 9,656 \times 10^{18} \text{ P/T}$,

P – тиск, Па.

Відповідно до кінетичної теорії газів коефіцієнт нормальної дифузії дорівнює:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \times \vartheta, \quad (1.10)$$

де ϑ – швидкість руху молекул, $\vartheta = 145,51 (\text{T/M})^{0,5}$.

Коефіцієнт дифузії в порах (стиснений коефіцієнт дифузії), що визначає дифузійний опір пористого середовища, залежить від виду дифузії.

Залежно від діаметра пори розрізняють твердотільну дифузію ($D_n < 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), поверхневу дифузію ($D_n < 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$), кнудсенівську дифузію ($D_n \cong 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) та вільну дифузію ($D_n \cong 10^{-5} - 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$).

Стиснені коефіцієнти дифузії, згідно з С. П. Рудобашти можна знайти з наступних рівнянь [1]:

— для твердотільного дифузії:

$$D_t^* = D_\infty \times \exp\left(\frac{-E_t}{RT}\right); \quad (1.11)$$

— для поверхневої дифузії:

$$D_n^* = D_\infty \times \exp\left(\frac{-E_n}{RT}\right); \quad (1.12)$$

— для кнудсенівської дифузії:

$$D_k^* = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8R \times T}{\pi \times M}}; \quad (1.13)$$

— для вільної дифузії:

$$D_c^* = C \times \frac{T^{(1,5-2)}}{P}, \quad (1.14)$$

де C – коефіцієнт, який залежить від природи газу.

Коефіцієнт дифузії в пористому середовищі можна виразити через коефіцієнт вільної дифузії рівнянням:

$$D^* = D \times \frac{N}{\lambda} \times \frac{\pi \times d_n^2}{4}, \quad (1.15)$$

де N – число пор;

d_n – діаметр пор;

χ – коефіцієнт звивистості.

Якщо перенесення газу реалізується за механізмом Кнудсена, коефіцієнт дифузії визначається з рівняння:

$$D^* = 1,27 \times 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{N \times d_n^3}{\chi}. \quad (1.16)$$

Уілк для розрахунку коефіцієнтів дифузії в суміші газів, на підставі рівняння Максвелла-Стефана, отримав просте рівняння, що дозволяє приблизно, але досить точно визначити кінематичний коефіцієнт дифузії компонента A_i в суміші компонентів $A, B, C, D \dots$ [2]:

$$D_{A_i} = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{A,B}} + \frac{x_C}{D_{A,C}} + \frac{x_D}{D_{A,D}} + \dots}, \quad (1.17)$$

де x_A, x_B, x_C, x_D – мольні частини компонентів $A, B, C, D \dots$ в суміші;

$D_{A,B}, D_{A,C}, D_{A,D}$ – кінематичні коефіцієнти дифузії для бінарних систем $A-B, A-C, A-D$ відповідно.