

## ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

В.Р. Сердюк, д.т.н., проф., зав. каф., А.В. Христинич, к.т.н., доц, М.С. Лемешев, инж.  
Винницкий национальный технический университет, 21021, г. Винница, Хмельницкое шоссе, 95.  
Тел (80432) 46-51-51, E-mail: modser@rambler.ru

В последнее десятилетие металлические наполнители начали широко использовать не только в порошковой металлургии, но и для получения композиционных материалов специального назначения. Размеры частиц металлических порошков колеблются от нескольких до сотен микрометров. Ультратонкие порошки металлов получают путем восстановления, конденсацией из ионного состояния, плазменно-химическими методами, электрораспылением, электрокристаллизацией и электрофорезом [1-4]. Тем не менее, большинство порошков получают металлургическим методом.

Производство металлических порошков, даже без учета стоимости самого металла является высокоэнергоёмким и дорогостоящим процессом. В этой связи внимание исследователей сосредоточено на использовании побочных продуктов промышленности – пылевидных шламовых отходах различных производств, которые в настоящее время практически не перерабатываются и изымаются из металлооборота. Низкая эффективность традиционной технологии переработки шламовых металлических отходов обусловлена целым рядом причин: их трудно складировать, сортировать, транспортировать и перерабатывать по сравнению с отходами стружки и прочим металлоломом; в процессе их переплавки имеет место загрязнение воздушной окружающей среды, ущерб от которого превышает стоимость металла, который возвращается в производство. В результате сложности и особенностей технологии переработки таких отходов в стране ежегодно изымается до 10% перерабатываемого металла.

Металлические порошки, полученные на основе шлифовальных шламов производства подшипников (сталь ШХ-15) имеют ряд особенностей по сравнению с порошками, полученными с помощью других технологий. В процессе шлифования (абразивного истирания) при высоких температурах происходит процесс окисления металла, который иногда называют процессом его оксидирования [5]. На поверхности частиц стали образуется три слоя, которые приблизительно соответствуют закиси железа ( $\text{FeO}$ ), магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Под гомогенной оксидной пленкой образуется смешанная зона металла и оксидов. Как известно, оксидная изоляция выполняется термическим, электрохимическим или плазменным методами. Железо имеет объемный коэффициент оксидирования меньше единицы и при нагреве легко окисляется [6]. Таким образом, процесс абразивного шлифования в производстве подшипников по существу отождествляется с термическим оксидированием. При этом высокая термостойкость стали обеспечивается введением в ее состав металлов, имеющих более высокое значение объемных коэффициентов оксидации. Такими металлами являются никель, хром, алюминий. Исходная сталь ШХ-15 содержит в своем составе 1,5% хрома, 7,1% цинка и другие легирующие элементы, которые обеспечивают ее высокую термостойкость (табл. 1). В этой связи, шлифовальные шламы стали ШХ-15 необходимо рассматривать как специальный наполнитель для резистивных бетонов.

Длительное время в Винницком политехническом институте проводятся работы по переработке шлифовальных шламов подшипникового производства и использованию их для разработки композиционных материалов различного назначения. Были разработаны электропроводные металлонасыщенные цементные бетоны [7-9], с целым комплексом полифункциональных свойств, как альтернатива известным бетонам электротехническим (бетэлам) полученным на основе углеродного проводникового компонента. В 60<sup>-е</sup> годы прошлого столетия в Сиб. НИИЭ АН СССР был создан новый электротехнический материал – бетон электропроводный (бетэл) на цементной связке [10-11]. Такой бетон, главным образом, был предназначен для использования в качестве электротехнических резисторов, способных принимать и рассеивать большие кратковременные электрические нагрузки. Этот материал глубоко и всесторонне

исследован, запатентован во всех развитых странах мира, а разработчики отмечены Государственной премией.

К концу 90<sup>-х</sup> годов сами разработчики пришли к выводу о том, что на современном уровне технологии производства резистивных композиционных материалов на основе бетэлов их конструктивно–технологические, технико-экономические, электрофизические показатели были практически исчерпаны. Наиболее существенными недостатками бетэлов, как резистивных материалов стало наличие эффекта «старения» электропроводной матрицы – рост сопротивления резисторов из-за перехода углерода при нагреве в газообразное состояние, низкая механическая прочность, теплопроводность. Отсутствие адгезии между цементным тестом и углеродосодержащими добавками позволяет квалифицировать последние, как условные поры.

Таблица 1.

Химический состав стали ШХ-15 по ГОСТ 801-86

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
C	0.95 – 1.05	Mn	0.20 – 0.40
Si	0.17 – 0.37	Ni	0.3 <
S	0.02	Cr	1.30 – 1.65
P	0.027	Cu	0.25 <
Fe	86.30 – 87.96	Zn	6.79 – 0.92
W	0.76 – 0.92	V	0.10 <
Re	0.21 – 0.32	Mo	0.10

Замена углеродосодержащего проводникового компонента металлическим позволила получить электропроводные бетоны полифункционального назначения с широким спектром электрофизических свойств: низкотемпературные электронагреватели, защитные экраны от ионизирующих излучений, радиопоглощающие экраны, катодные заземлители, антистатические полы[7].

Низкотемпературные электронагреватели изготовленные из бетона электропроводного с металлическим проводниковым компонентом (бетэл–м) имеют стабильные термофизические свойства до 150 °С, поскольку температурный коэффициент линейного расширения стали ШХ-15 и цементного камня в интервале температур от 0 до 150 °С, практически совпадают: для цементного камня – ( 10 – 14 ) \* 10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>, для стали - 12 \* 10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup> [1]. Каких либо фазовых превращений в цементном камне при температуре до 150 °С не происходит. Низкотемпературные электронагреватели изготовленные из бетэла–м по своей сути являются тепловыми аккумуляторами. В ночное время, когда потребление электроэнергии существенно сокращается, действует более низкий тариф оплаты за электроэнергию, такие электронагреватели нагреваются ночью, а днем отдают тепловую энергию. Реализуется инерционный процесс - «протопить печь ночью», а днем получить тепловую энергию. Учитывая то, что больше половины электроэнергии в Украине будет вырабатываться атомными электростанциями, такие электронагреватели будут иметь большие перспективы для внедрения, чем традиционные, поскольку технологический процесс выработки электроэнергии атомными станциями исключает возможность регулирования объемов производства электроэнергии в течение суток. В развитых странах 20-30 % жилья отапливается за счет электроэнергии. Бетэла–м имеет большие перспективы для производства электронагревательных элементов при устройстве теплых полов в животноводческих помещениях.

Большинство домашних животных рождаются с несовершенной системой терморегуляции. До 40-45% энергии от потребления кормов животными используется для поддержания температуры тела, животные недополучают прирост массы, при этом они более подвержены различным заболеваниям. Отдача тепла от животного в пол для рогатого скота составляет 125-135, молодняка – 110-120, поросят – 59 Вт/м<sup>2</sup>, В этой связи температура пола согласно действующим нормам для поросят в раннем возрасте должна быть 28-32 °С, для цыплят – 35-40 °С в течение 1-4 недель, а в последующие 5-11 недель – 35 °С. Именно через неудовлетворительные условия содержания

молодняка ежегодно в начальный период выращивания 20-30 % его погибает. Деревянные полы для животноводческих помещений на сегодня есть дорогими и не долговечными, а бетонные обладают большой теплоемкостью и не обеспечивают комфортных условий для животных. Промышленная апробация термоактивных полов проводилась в Винницкой и Одесской областях. Площадь пола, которая обогревается на один станок составляет 1,0-1,5 м<sup>2</sup>, температура поверхности пола - 30 ± 2 °С. Общая расчетная мощность свинарника-маточника на 120 станков составляет 40-50 кВт, а фактическая, с учетом коэффициента использования электроэнергии, - 20-25% его расчетной мощности [12].

Наличие в составе бетэла-м металлического наполнителя обеспечивает им повышенные защитные свойства от ионизирующих излучений. Многочисленные работы исследователей показывают особенности гидратационного твердения цемента в присутствии добавок оксидов железа, которые обеспечивают интенсификацию образования низкоосновных гидросиликатов кальция, а серия твердых растворов, которые создаются гидрогранатами, вызвана наличием в составе вяжущего С<sub>3</sub>А, С<sub>4</sub>АF и оксидов железа. Гидратированные алюмоферритные новообразования содержат в 2,7 – 4,7 раза воды больше, чем гидросиликаты кальция. В этой связи, бетэл-м представляется как искусственно синтезированный материал для защиты от ионизирующих излучений: металл экранирует  $\gamma$  - излучения, а легкие ядра водорода в виде химически связанной воды – нейтронные потоки [13]. Результаты сравнительных испытаний защитных свойств от ионизирующих излучений стали, бетона и бетэла-м приведены на рис. 1.

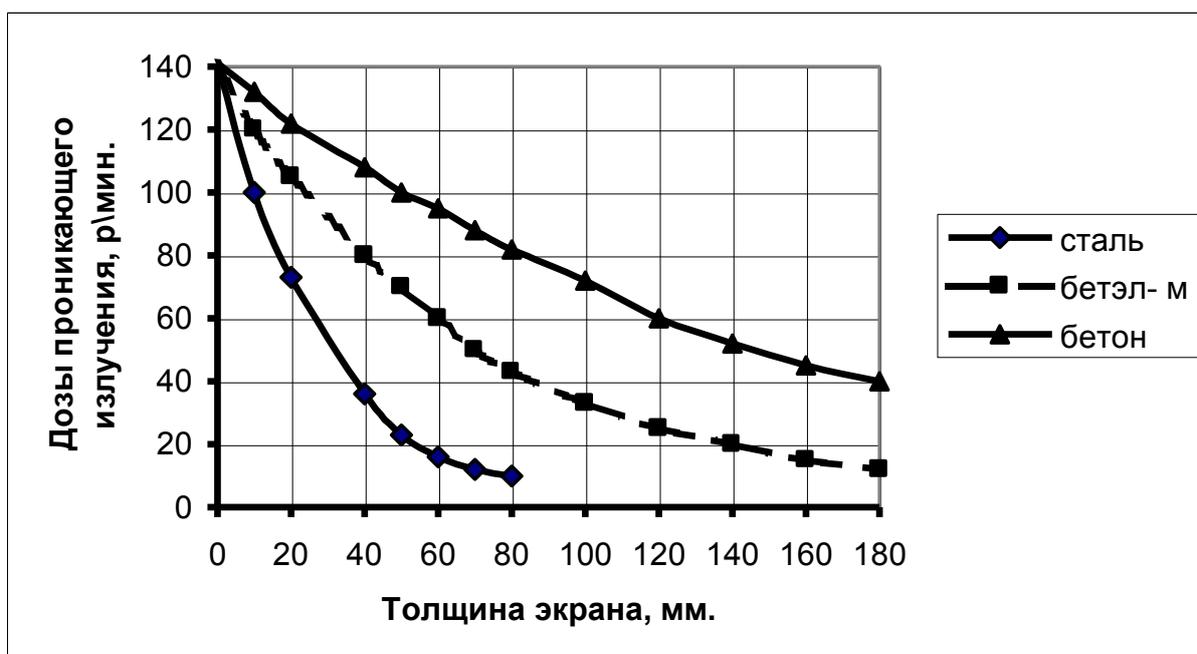


Рис. 1. Влияние вида экранирующего материала на снижение дозы  $\gamma$  - излучения.

Мощность дозы  $\gamma$  – излучения на входе в экранирующий материал составляла 141 р/мин, энергия  $\gamma$ – квантов – 1,17 – 1,32 мЭВ, мощность на выходе из экранирующего материала регистрировалась прибором VAJ – 18, в качестве источника излучения использовалась установка АГАТ – С ( источник излучения Со<sup>60</sup>). Плотность бетэла-м составляла 2,21, цементного камня – 2,15 и стали 7,87 г/см<sup>3</sup>.

Металлонасыщенный бетон по защитным свойствам занимает промежуточное положение между бетоном и сталью из-за наличия в его составе повышенного количества гидрогранатов, которые содержат в своем составе повышенное количество связанной воды и добавки порошка стали ШХ-15. С увеличением «жесткости» спектра ионизирующего излучения, то есть, по мере роста относительного количества высокоэнергетических частиц в общем потоке излучения, роль водорода

(химически связанной воды) становится менее значимой и более важную роль играет плотность самого материала. Особенно важную роль в формировании стабильности защитных свойств композиционного материала выполняет микро и макроструктура цементного камня, фазовый состав новообразований [14].

Бетэл–м по защитным свойствам используется как альтернативный материал баритовым штукатуркам, но значительно эффективнее их по технологическим и экономическим показателям. Экранирующие элементы из бетэла–м пазогребневой конструкции могут быть использованы для снижения  $\gamma$  – фона отдельных помещений и при захоронении радиоактивных отходов.

В целом, подчиняясь экспоненциальному закону и зависимости защитных свойств материалов от их плотности с уменьшением энергии  $\gamma$ – квантов ионизирующего излучения эффективность защиты бетэла-м в большей степени проявляется, чем можно ожидать при определенной плотности. Так, при плотности 2,2-2,4 г/см<sup>3</sup> линейный коэффициент ослабления 0,13-0,14 см<sup>-1</sup>, длина релаксации  $\gamma$  – квантов 6,9-7,4 см. Для энергий  $\gamma$  – квантов до 100 кЭВ толщина экрана из бетэла-м в 2-3 раза меньше, чем для обычного строительного бетона при одинаковой их плотности и одинаковом уровне защиты. Повышенные защитные свойства бетэла-м от ионизирующих излучений при соизмеримой плотности с обычным бетоном объясняются тем, что в соответствии с законами квантовой механики ионизирующему излучению одновременно присущи корпускулярные и волновые свойства. При наличии в составе защитного материала металлического наполнителя с высокой удельной поверхностью искусственно удлиняется путь «элементарных псевдочастиц» электромагнитного ионизирующего излучения. Объемная электропроводная матрица препятствует прохождению электромагнитных волн. С помощью дисперсии металла в минеральном вяжущем и большой площади поверхности границы раздела фаз происходит многократное преломление и рассеивание энергии волн [15].

Ячеистый бетон с дисперсным электропроводным наполнителем имеет достаточно высокую прочность, низкую плотность (350 – 400 кг/м<sup>3</sup>) легко трансформируется в радиопоглощающий материал. Производство радиопоглощающих и экранирующих материалов ячеистой и вариотропной структуры на основе цементной связки остается достаточно важным вопросом. Экологический аспект проблемы обеспечения экранирования и поглощения электромагнитных излучений (ЭМИ) является достаточно актуальным. Такие излучения оказывают опасное влияние на растительный мир, организмы людей и животных, создают препятствия при работе разных радиоэлектронных приборов и т. п.

Бетэл-м ячеистой структуры способен не только не пропускать электромагнитные излучения, но поглощать их энергию, прежде всего за счет большой пористости ( 2- 3 мм) верхнего слоя вариотропной структуры радиопоглощающего экрана и рассеивать - за счет многократного его преломления на границе проводникового компонента [16]. В табл.2 приведены результаты испытаний радиопоглощающих экранов при длине волн ЭМИ 3 и 10 см.

Таблица 2.

Радиопоглощающие свойства бетэла-м

№п/п	Толщина экрана, мм	Структура бетона	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент поглощения, дБ	
				$\lambda = 3$ см.	$\lambda = 10$ см.
1	30	Вариотропная	1,18	7,3	13,5
2	30	Вариотропная	1,306	6,7	12,5
3	30	Ячеистая	1,13	9,5	9,5

На границе раздела фаз «частичка металла - кристаллогидрат цементного камня» создается двойной электрический слой. Внешнее электромагнитное поле обеспечивает перезарядку структуры, которая протекает в форме релаксации заряда на емкости с рассеиванием энергия ЭМИ, если рассматривать электропроводную металлоцементную композицию как многослойный экран. То есть,

экранирование ЭМИ обеспечивается в каждом из тонких условных слоев последовательно с релаксацией энергии заряда.

Антистатические элементы полов, выполненные из бетэла-м, предварительно заземляют, соединив между собой. При толщине элемента пола 20-30 мм. скорость рассеивания электрического заряда с тела человека составляет  $3,75 \cdot 10^{-12}$  сек. Такое быстрое рассеивание статических зарядов разрешает полностью исключить влияние статического электричества на организм человека, а также исключает возможность искрообразования в результате возможного накопления статического электричества.

Практический опыт использования бетэла-м в качестве катодных заземлителей позволяет отказаться от дорогостоящих металлических и углеграфитовых изделий и получить существенный экономический эффект. Технология изготовления таких заземлителей легко вписывается в традиционную технологию обычного строительного бетона.

Таким образом, шлифовальные шламы производства подшипников являются ценным сырьем для производства бетонов и материалов различного назначения. Реализация разработанных направлений переработки и использования шламов стали ШХ-15 в масштабах всей страны позволит получить значительный экономический эффект.

#### **Список использованных источников**

1. Енохич А.С. Справочник по физике и технике. – М. Просвещение. 1989. –с.111.
2. Сайфулин Р. С. Неорганические композиционные материалы. – М. : Химия, 1983. –с. 9-14.
3. Карпонос Д. М., Тучинский Л. И. Вишняков Л. Р. Новые композиционные материалы. – Киев : Вища школа, 1977. –с. 312.
4. Композиционные материалы. // Т. I. Поверхности раздела в металлических композитах. / Под ред. А. Меткальфа. – Пер. с англ./ Под ред. Светлова И. Л. – М. : Мир, 1978. –с. 440.
5. Богородский Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. –Л.: Энергоатомиздат. 1985. –с. 304.
6. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов: Пер. с англ. /Под. ред. Розенфельда Т.Л.- М.: Машиностроение, 1962. –с.856.
7. Сердюк В.Р. Металлонасыщенные бетоны. Винница. Континент. 1993. –230с.
8. Сердюк В.Р., Несен Л.Н. Экранирующие и радиопоглощающие свойства бетэла-м. // Строительные материалы и конструкции. –1994. -№1. –с.8-9.
9. Несен Л.М. Сердюк В. Р., Христич О.В. Моделювання та оптимізація рецептурно-технологічних факторів отримання нагрівачів із цементно-шламових композицій. // Вісник ВПІ.- Вінниця. –1996. – №3. С.9-11.
10. Христич О.В., Лемешев М.С. Формування мікроструктури бетонів для захисту від іонізувального випромінювання // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 1998. – № 2. – с. 18 – 23.
11. Пугачев Г.А. Технология производства изделий из электропроводных бетонов. –Новосибирск : СЦ АН СССР, 1988.- с.198.
12. Лемешев М.С. Активний метод захисту підземних металевих споруд від електричної корозії // Матеріали доповідей II Республіканської науково-технічної конференції “ Індівідуальний житловий будинок”. – Вінниця: Континент. – 1998. – с.121 – 124.
13. Сугак Э. Б., Денисов А. В., Музолеевский Л. П. Десорпция влаги из под влаги цементного камня при облучении. // Бетон и железобетон. –1992. -№6. –с. 24.
14. Лемешев М.С., Христич О.В. Фізико-хімічні особливості формування структури електропровідних бетонів // Вісник ВПІ. – 1997. – №2. –с.5–9.
15. Сердюк В.Р. , Христич О.В. Сингулярні ефекти в радіційно-захисних властивостях бетелу-м. // Вісник ВПІ. 2003. -№1. –с.8-12.
16. Меркин А.П., Сердюк В.Р., Несен Л.М. Металлонасыщенные цементные бетоны в качестве радиопоглощающих материалов// Бетон и железобетон. –1993.-№2. –с.11-13.