

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДА КРЕМНИЯ*

Полях О.А., к.т.н., доцент (kafcmet@sibsiu.ru)

Руднева В.В., д.т.н., профессор

Якушевич Н.Ф., д.т.н., профессор

Галевский Г.В., д.т.н., профессор

Аникин А.Е., старший преподаватель

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская область, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Проведена оценка мирового производства и потребления карбида кремния. Показана целесообразность применения техногенного микрокремнезема для производства карбида кремния методами печного синтеза и плазмометаллургической технологии. Предложена балансовая схема образования монооксида кремния на основе исследования физико-химических взаимодействий в руднотермических печах при плавке кремния и ферросплавов, а также проведен анализ процессов, обуславливающих образование микрокремнезема. Предложены схемы механизмов углеродотермического синтеза и плазмометаллургического получения карбида кремния.

Ключевые слова: карбид кремния, техногенный микрокремнезем, плазмометаллургическая технология, нанопорошок, механизм синтеза, балансовая схема.

Мировое потребление карбида кремния составляет 600 – 700 тыс. т в год и оценивается в 670 млн. долл. США. Крупнейшими сферами использования карбида кремния являются металлургия (около 45 % мирового спроса), производство абразивов (до 30 %) и огнеупоров (до 25 %). Маломасштабными (менее 1 %) по фактическому объему, но интенсивно развивающимися и имеющими высокую стоимостную оценку, являются рынки сбыта карбидокремниевых порошковых материалов: порошка с размером частиц менее 1 мкм (микронизированный карбид) для керамики и нанопорошка с размером частиц менее 100 нм (нанокарбид) для высококачественной конструкционной керамики и гальваники. Введение в обращение карбида кремния в виде нанокарбида открывает новые направления его применения [1].

Мировые производственные мощности по выпуску карбида кремния всех видов оцениваются в 1,1 млн. т в год. Географическая структура их распределения характеризуется следующими данными: Китай – 400 – 500 тыс. т в год; Норвегия – 85 тыс. т в год; Россия – 70 тыс. т в год; Япония – 59 тыс. т в год; США – 42 тыс. т в год; Венесуэла – 41 тыс. т в год; Канада – 40 тыс. т в год; Украина – 32,5 тыс. т в год; Бразилия – 30 тыс. т в год; Испания – 20 тыс. т в год; Польша – 20 тыс. т в год; Мексика – 20 тыс. т в год.

Лидером на мировом рынке производства карбида кремния является французская компания-гигант «Saint-

Gobian». На втором месте находятся объединившиеся компании «Exolon-ESK» (США) и «Electroschmelzwerk Kempten GmbH» (ESK) (ФРГ). В России основным производителем карбида кремния является ОАО «Волжский абразивный завод», который выпускает кусок карбида кремния черного, зеленого и электротехнического, шлифзерно, шлифпорошки и микропорошки, абразивный инструмент на керамической и бакелитовой связках.

Цены, долл. США за т, на зерно и порошки карбида кремния в последние несколько лет остаются стабильными и составляют:

Черный, чистотой около 99 %:

Сорт 1	1400 – 1500
--------	-------------

Сорт 2	1150 – 1300
--------	-------------

Зеленый, чистотой свыше 99,5 %	1650 – 1850
--------------------------------	-------------

Огнеупорный:

Сорт 1, чистотой около 98 %	1300 – 1400
-----------------------------	-------------

Сорт 2, чистотой около 95 %	1050 – 1250
-----------------------------	-------------

Микронизированный, чистотой около 98 %	13 000 – 15 000
--	-----------------

Нанокарбид, чистотой около 98 %	200 000 – 250 000
---------------------------------	-------------------

В ближайшее время прогнозируется рост цен на нанокарбид кремния.

Новым направлением в технологии карбида кремния, позволяющим достичь нужных характеристик продукта и отвечающим требованиям ресурсосбережения, является использование в качестве сырья тонкодисперсных кремнеземсодержащих материалов

* Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531.2014/К.

техногенного и природного происхождения, не представляющих ценности и имеющих большие объемы накоплений. Так, например, объектом внимания исследователей и практиков-технологов в течение уже 25 лет является микрокремнезем различного происхождения (техногенный, природный, искусственно синтезированный) [2]. Общим свойством микрокремнезема является его чрезвычайно высокая дисперсность, составляющая 4 – 10 нм у искусственно синтезированных кремнезем-углеродных композиций, 100 – 200 нм у микрокремнезема техногенного происхождения, образующегося при электроплавке кремния и высококремнистых ферросплавов, 1000 – 5000 нм у кремнеземсодержащей природной шунгитовой породы. Применение микрокремнезема способствует освоению нанотехнологий в производстве карбида кремния и созданию наноматериалов на его основе.

К настоящему времени сформировали три направления использования микрокремнезема в технологических процессах [3]: синтез кремнийорганических соединений; вторичное использование в производственных циклах (при выплавке кремния и ферроси-

лиция); синтез высокодисперсного карбида кремния (рис. 1).

Процессы образования микрокремнезема в настоящее время мало изучены. Согласно принятым представлениям, источником микрокремнезема является часть монооксида кремния, не прореагировавшего с углеродом или не сконденсировавшегося на более холодной шихте, которая выносится газами в низкотемпературные области. Более глубокое исследование механизма образования микрокремнезема на основе диаграммы фазовых равновесий Si–O–C проведено в работе [4], согласно которой процессы распада газовой фазы, выносимой из зоны высоких температур, начинаются в среднетемпературной зоне печи и определяются условиями равновесия фаз метастабильной части диаграммы и условиями охлаждения газа. Однако термодинамические и кинетические данные по восстановлению диоксида кремния углеродом [5], разработанные подробные схемы физико-химических взаимодействий в рудно-термических печах при выплавке кремния и ферросилиция [6, 7] позволяют предложить более полную и достоверную балансовую схему образования мо-



Рис. 1. Использование микрокремнезема в технологических процессах

нооксида кремния (рис. 2), а также охарактеризовать механизм образования микрокремнезема как сложный многоканальный процесс.

Физико-химические взаимодействия, обуславливающие образование микрокремнезема при производстве ферросилиция, можно разделить на три группы:

1. Образование микрокремнезема в самой печи в зоне температур 1400 – 1800 К (*А, Б*), связанное с взаимодействиями в газовой фазе монооксида кремния и монооксида углерода. В печи может происходить диспропорционирование монооксида кремния, протекающее в низкотемпературных зонах при резком понижении температуры газовой фазы и равновесной концентрации монооксида кремния. При очень высоких скоростях охлаждения газовой фазы (закалке) возможна также непосредственная конденсация соединения SiO. Значительная часть микрокремнезема, образовавшегося на этом этапе, возвращается в процесс.

2. Образование микрокремнезема в результате реакций окисления, протекающих, в основном, в открытых печах (*В*). Концентрация карбида кремния, кремния и углерода, вследствие развития указанных взаимодействий, а также вторичных реакций, в пылевых выбросах невелика. Микрокремнезем состоит, преимущественно, из диоксида кремния.

3. Образование микрокремнезема вследствие механического уноса мелких фракций шихты (*Г*).

Вследствие противоречивости существующих данных о характеристиках микрокремнезема проводили его комплексную физико-химическую аттестацию [2, 3], которая включала определение фазового и химического составов, удельной поверхности, размера и морфологии частиц. Исследовали микрокремнезем, получаемый при производстве кристаллического кремния марки Кр 1 (МК-Кр) на ОАО «РУСАЛ – Иркутск» и ферросилиция марки ФС 75 (МК-ФС) на ОАО «Кузнецкие ферросплавы».

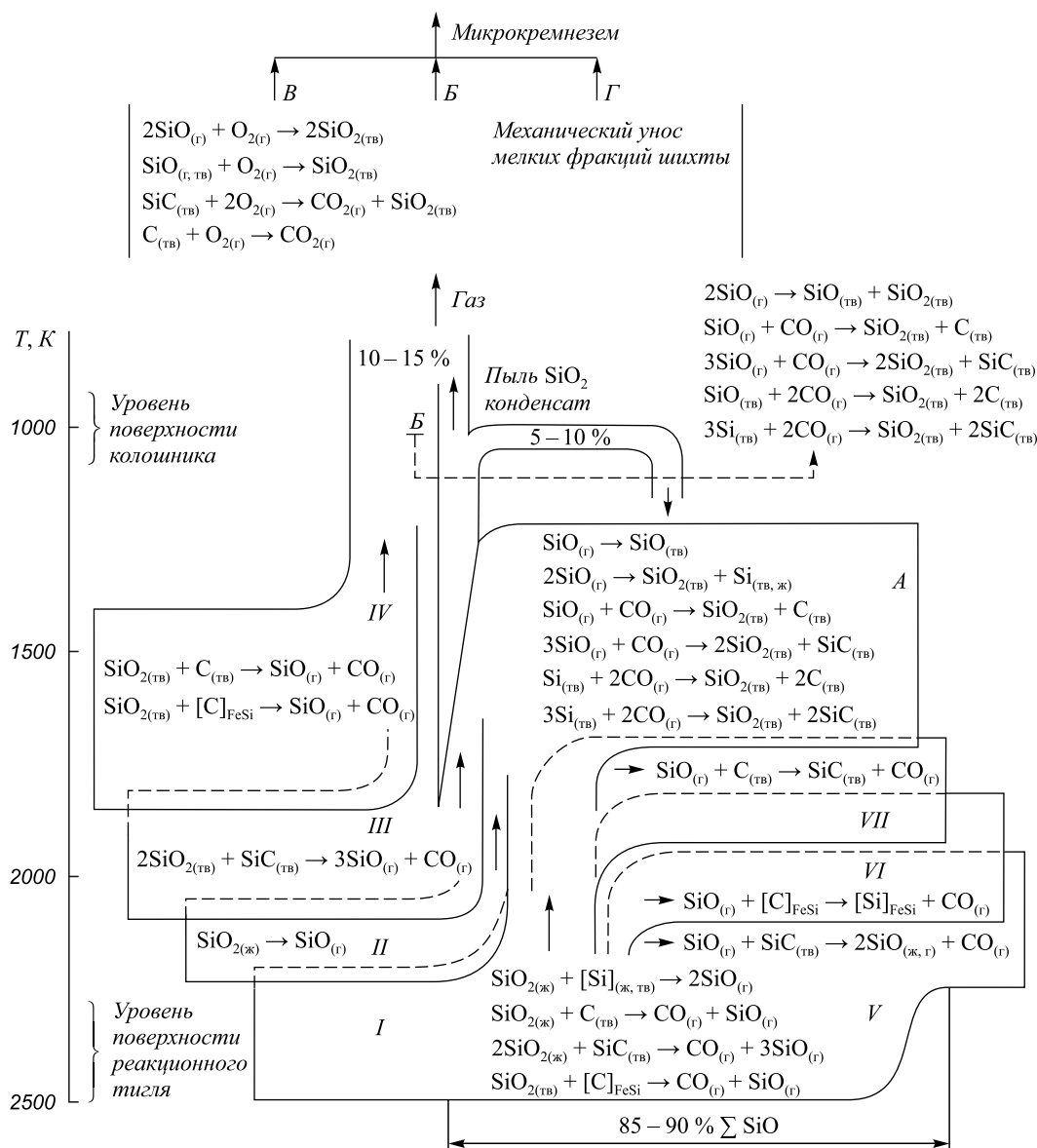


Рис. 2. Балансовая схема образования монооксида кремния в печах для плавки ферросилиция

Техногенный микрокремнезем обоих видов представлен следующими фазами: β -кristобалит, α -кварц, оксиды железа, силикаты. В микрокремнеземе МК-ФС присутствует магнетит, а в микрокремнеземе МК-Кр – шпинель $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Установлено присутствие в микрокремнеземе обоих видов оксидов кальция, фосфора, магния, марганца, титана, свободного углерода и кремния. Количественные различия в химическом составе микрокремнезема касаются, в основном, содержания кремнезема, соединений железа и свободного углерода (табл. 1). Удельная поверхность микрокремнезема обоих видов составляет 20 000 – 22 000 м²/кг. Изучение микрофотографий, полученных методами растровой (РЭМ) электронной микроскопии, показывает, что оба вида микрокремнезема в состоянии поставки представлены

агрегатами шарообразной формы различных размеров, изменяющихся в широком (от 100 до 600 нм) диапазоне. Отдельные агрегаты образованы шарообразными частицами преимущественно размера 50 – 80 нм, число которых зависит от его крупности (рис. 3).

Для производства высокодисперсного карбида кремния на основе микрокремнезема разработаны две технологии: плазмометаллургическая [8] и печного синтеза [2], результаты реализации которых представлены в табл. 2, а микрофотографии микро- и нанопорошка карбида кремния – на рис. 4.

Согласно существующим термодинамическим представлениям, процесс карботермического восстановления кремнезема протекает с активным участием газообразных оксидов кремния. Размерный эффект, возникающий в однокомпонентной системе газ–дисперсная кристаллическая фаза, заключается в изменении давления насыщенного пара над поверхностью кристаллических частиц в зависимости от степени дисперсности твердой фазы. Повышение скорости взаимодействия возможно за счет увеличения поверхности испарения оксида кремния и применения углеродистого восстановителя с высокой адсорбционной способностью и развитой поверхностью.

По результатам исследований предложена схема механизма физико-химических взаимодействий при углеродотермическом восстановлении оксида кремния до карбида, позволяющая интерпретировать роль размерного фактора при синтезе карбида кремния (рис. 5).

При использовании достаточно мелких и хорошо перемешанных материалов первичным взаимодействием является твердофазное контактное взаимодействие I диоксида кремния с углеродом ($\text{SiO}_{2(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})}$), в результате которого приблизительно при температуре 1500 К образуются газообразные монооксиды кремния и угле-

Таблица 1

Химический состав микрокремнезема

Элемент	Содержание, % (по массе), элемента в микрокремнеземе	
	МК-Кр	МК-ФС
SiO_2	93,41 – 95,33	91,72 – 93,63
$\text{C}_{\text{своб}}$	1,96 – 3,28	0,56 – 1,18
$\text{Si}_{\text{своб}}$	0,30 – 0,34	0,18 – 0,20
$\text{Ca}(\text{CaO})$	0,30	0,52
$\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0,40	0,68
$\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	0,36	0,6 – 1,4
$\text{P}(\text{P}_2\text{O}_5)$	0,18	0,20
$\text{Mn}(\text{MnO})$	0,05	0,30
$\text{Mg}(\text{MgO})$	Следы	1,08
$\text{Ti}(\text{TiO}_2)$	0,01	Следы

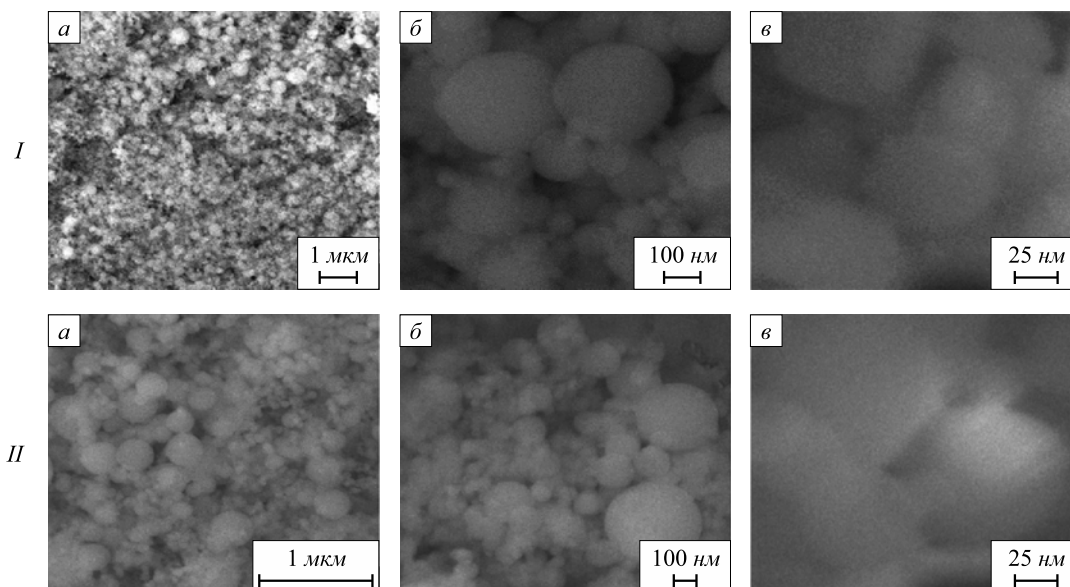


Рис. 3. Микрофотографии (РЭМ) микрокремнезема МК-Кр (I) и МК-ФС (II): а – в состоянии поставки; б – ансамбль частиц и агрегатов; в – отдельные частицы

Таблица 2

Условия получения и основные характеристики карбида кремния

Показатель	Характеристики показателя по технологии	
	Плазмометаллургической	Печного синтеза
Сырьевые материалы:	<i>Кремнеземсодержащие</i>	
	Микрокремнезем производства кремния и ферросилиция	Микрокремнезем производства кремния и ферросилиция
	<i>Углеродсодержащие</i>	
	Природный газ (94,5 % (объемн.) CH_4)	Коксовая пыль (82,69 % (по массе) C); сажа
Температура процесса, К	5400 – начальная плазменного потока; 2800 – 3000 – заковки	1843 – 1943
Продолжительность процесса	$25 \cdot 10^{-3}$ с	40 – 20 мин
Фазовый состав	β -SiC, аморфный кремнезем	β -SiC
Химический состав, % (по массе)	90,87 ÷ 93,23 карбида кремния; 0,61 ÷ 1,04 кремния; 4,93 ÷ 7,59 примесей оксидов металлов; 0,61 ÷ 0,95 свободного углерода	89,77 ÷ 92,02 карбида кремния; 1,06 ÷ 1,32 кремния; 1,61 ÷ 3,06 примесей оксидов металлов; следы углерода
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	36 000 – 38 000	3000 – 4000
Средний размер частиц, нм	61 – 65	200 – 900
Форма частиц	Ограниченная	Неправильная, осколочная

П р и м е ч а н и е. При плазмометаллургической технологии использовали плазмометаллургический реактор, при печном синтезе – электропечь сопротивления.

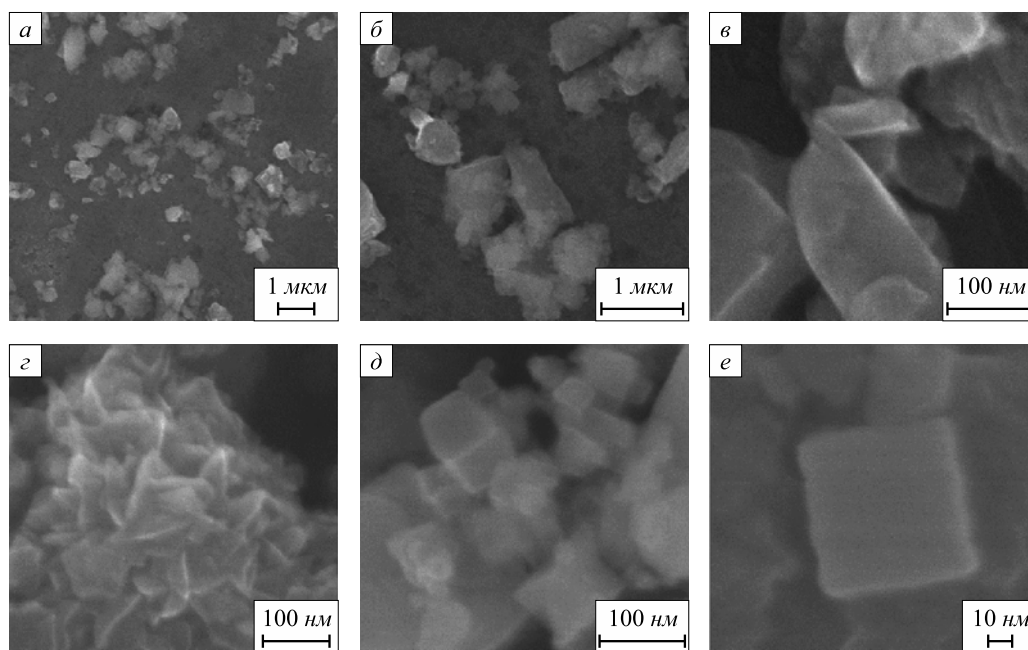


Рис. 4. Микрофотографии микропорошка карбида кремния (РЭМ):

а – ансамбль частиц; *б* – отдельные частицы; *в* – поверхности отдельной частицы; *г* – морфологическая картина агрегата; *д* – ансамбль наночастиц; *е* – наночастица кубической формы

рода, а при температурах выше 1800 К – карбид кремния. Карбид кремния может образовываться и за счет взаимодействия газообразного монооксида кремния с твердым углеродом [2]. Это взаимодействие является ведущим в восстановительном процессе и от степени его развития зависит полнота извлечения кремния в карбид.

На основании анализа морфологических особенностей наноразмерного порошка карбида кремния [9], осаждаемого в виде ограниченных частиц, что свидетельствует об образовании их по механизму пар–кристалл, и температурных зависимостей составов газообразных конденсированных продуктов синтеза в интервале тем-

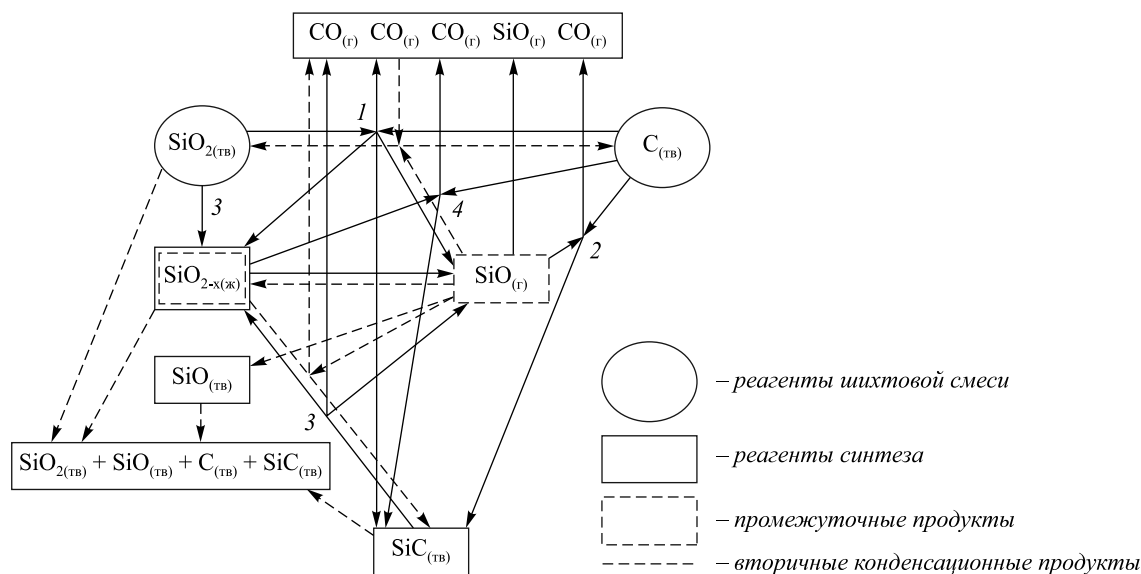


Рис. 5. Схема взаимодействий в процессе углеродотермического синтеза карбида кремния

ператур 2000 – 4000 К (рис. 6), предложена обобщенная гипотетическая схема (рис. 7). Представляется целесообразным выделить в плазменном потоке ряда пространственно разделенных зон, отличающихся по температурным условиям и, следовательно, по типу процессов, получающих в них преимущественное развитие [10].

В первой, высокотемпературной зоне, ограниченной сверху начальной температурой плазменного потока, протекают процессы (испарение, диссоциация и восстановление диоксида кремния, диспропорционирование карбида кремния, пиролиз метана, «газификация» углерода), обеспечивающие формирование реакционных смесей необходимых составов. Характерной особенностью процессов газификации диоксида кремния является образование в качестве промежуточного продукта летучего монооксида кремния. Во второй зоне, ограниченной температурным интервалом 3200 – 2800 К, внутри которого происходит значительное снижение концентрации основного карбидизатора (цианистого водорода), с достаточно большой вероятностью можно

предполагать протекание процесса карбидообразования при взаимодействии паров кремния и циановодорода в газовой фазе. Кроме этого, на поверхности сформировавшихся сверхмалых частиц карбида активно протекают сорбционные процессы, приводящие к насыщению их технологическими газами и газообразными продуктами синтеза. В третьей зоне, ограниченной интервалом температур 2800 – 2000 К, происходит азотирование частиц карбида кремния, содержание азота в котором является функцией температуры закалки и, следовательно, длительности азотирования образовавшихся в потоке частиц.

Таким образом, для условий азотного плазменного потока промышленного реактора исследованы особенности карбидообразования и выявлен одноканальный вариант механизма образования нанокарбида кремния с участием паров кремния и циановодорода по схеме пар–кристалл.

Плазмометаллургическая технология позволяет получать продукты в виде нанопорошков с минимальным количеством поверхностных дефектов, а управление

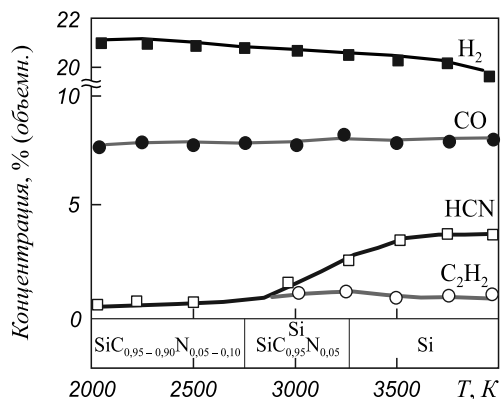


Рис. 6. Температурная зависимость составов газообразных конденсированных продуктов взаимодействия микрокремнезема с метаном в потоке азотной плазмы (\bar{a} , $\pm\Delta a$ – средние арифметические значения и доверительные интервалы концентраций)

$\bar{a} \pm \Delta a$	T, K			
	2000	3000	3250	4000
H_2	$2,21 \pm 1,11$	$20,72 \pm 1,10$	$20,43 \pm 1,10$	$20,00 \pm 1,09$
	$15,82 \pm 0,91$	$14,20 \pm 0,54$	$13,00 \pm 0,70$	$11,11 \pm 0,52$
CO	$7,54 \pm 0,40$	$7,31 \pm 0,41$	$7,53 \pm 0,39$	$7,67 \pm 0,36$
	$1,11 \pm 0,06$	$1,32 \pm 0,06$	$1,19 \pm 0,06$	$1,40 \pm 0,06$
HCN	$0,51 \pm 0,03$	$1,33 \pm 0,07$	$2,74 \pm 0,14$	$3,71 \pm 0,19$
	$0,62 \pm 0,03$	$2,83 \pm 0,14$	$7,11 \pm 0,32$	$8,93 \pm 0,41$
C_2H_2	$0,61 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,06$	$1,22 \pm 0,06$	$0,82 \pm 0,03$
	$0,61 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,03$

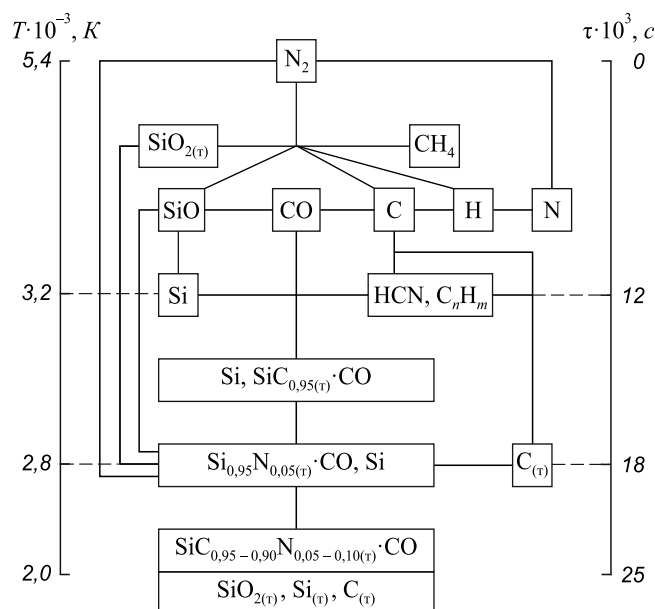


Рис. 7. Схема взаимодействий при плазмотермическом получении карбида кремния

процессом синтеза (регулирование состава газовой фазы, введение определенных добавок) обеспечивает требуемый состав. Получаемый таким способом порошок карбида кремния соответствует требованиям, предъявляемым к компонентам электроосаждаемых композиционных покрытий, и может быть использован в гальванотехнике. В настоящее время потребность в карбиде кремния с подобными характеристиками удовлетворяется, в основном, за счет особо тонких абразивных микропорошков.

При использовании технологии печного синтеза карбид кремния получается в виде микропорошка, температура синтеза может быть снижена на 800–900 °C (по сравнению с традиционным печным синтезом), а продолжительность – до 20–40 мин, что позволяет осуществить непрерывный технологический процесс, организовать экологически чистое производство, снизить расход электроэнергии почти в 2 раза, значительно уменьшить себестоимость продукции и, соответственно, расширить возможности ее использования. Однако, предложенная технология печного синтеза не решает проблему направленного получения карбида кремния

со специальным и регулируемым комплексом свойств. Полученный таким способом высокодисперсный карбид кремния может быть использован в металлургии, в производстве огнеупоров и керамики.

Выводы. Проведена оценка мирового производства и потребления карбида кремния. Показана целесообразность применения техногенного микрокремнезема для производства карбида кремния методами печного синтеза и плазмотермической технологии. Предложена балансовая схема образования монооксида кремния на основе исследования физико-химических взаимодействий в руднотермических печах при плавке кремния и ферросплавов. Проведен анализ процессов, обуславливающих образование микрокремнезема. Представлены схемы механизмов углеродотермического синтеза и плазмотермического получения карбида кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Руднева В.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 12. С. 13–15.
2. Полях О.А., Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография: в 3-х т. Т. 1. Микрокремнезем в производстве карбида кремния. – М.: Флинта: Наука, 2007. – 248 с.
3. Полях О.А., Галевский Г.В. // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. 2005. Вып. 15. С. 56–60.
4. Толстогузов Н.В., Ёлкин К.С. – В кн.: Доклады совещания «Электротермия – 94». – СПб.: изд. СПбГТИ, 1994. С. 121–128.
5. Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния, алюминия. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 1999. – 250 с.
6. Якушевич Н.Ф., Коврова О.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 8. С. 3–8.
7. Полях О.А., Галевский Г.В., Якушевич Н.Ф. // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. 2005. Вып. 15. С. 49–55.
8. Руднева В.В., Галевский Г.В. // Перспективные материалы. 2008. Специальный выпуск (6). Ч. 2. С. 80–85.
9. Руднева В.В., Галевский Г.В., Юркова Е.К. // Изв. вуз. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 3. С. 32–37.
10. Руднева В.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 12. С. 16–19.

© 2014 г. Полях О.А., Руднева В.В.,
Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В., Аникин А.Е.
Поступила 19 февраля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 8. Vol. 57, pp. 5–12.

APPLICATION OF TECHNOGENIC WASTE OF METALLURGICAL PLANTS FOR THE PRODUCTION OF SILICON CARBIDE

Polyah O.A., Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor
(kafcmetsibsiu.ru)

Rudneva V.V., Dr. Sci. (Eng.), Professor

Yakushevich N.F., Dr. Sci. (Eng.), Professor

Galevskiy G.V., Dr. Sci. (Eng.), Professor

Anikin A.E., Senior Lecturer

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk,
Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. Global production and consumption of silicon carbide have been appraised. The expediency of using of technogenetics microsilica for production of silicon carbide by the methods of furnace synthesis and plasmametallurgical technology has been showed. Balance scheme for

the formation of silicon monoxide based on a study of physical and chemical interactions in the ore-smelting furnaces for smelting silicon and ferroalloys has been suggested, as well as the processes analysis responsible for the formation of silica fume has been carried out. Schemes of mechanisms of carbonthermal synthesis and plasmametallurgical synthesis of silicon carbide have been offered.

Keywords: silicon carbide, technogenics microsilica, plasmametallurgical technology, nanopowder, synthesis mechanism, balance scheme.

REFERENCES

1. Rudneva V.V. Analysis of world production of carbon silicide. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 12, pp. 13–15. (In Russ.).
2. Polyakh O.A., Rudneva V.V. *Nanomaterialy i nanotekhnologii v proizvodstve karbida kremniya. T. 1. Mikrokretnezem v proizvodstve karbida kremniya*. [Nanomaterials and nanotechnology in the production of silicon carbide. Vol. 1. Microsilica in the production of silicon carbide]. Moscow: Flinta: Nauka, 2007. 248 p. (In Russ.).
3. Polyakh O.A., Galevskii G.V. *Vestnik gorno-metallurgicheskoi seksii RAEN. Otdelenie metallurgii*. 2005. Issue. 15, pp. 56–60. (In Russ.).
4. Tolstoguzov N.V., Elkin K.S. In: *Doklady soveshchaniya “Elektrotermiya – 94”* [Collection of reports «Electroheat – 94»]. St. Petersburg: izd. SPbGTI, 1994, pp. 121–128. (In Russ.).
5. Yakushevich N.F., Galevskii G.V. *Vzaimodeistvie ugleroda s oksidami kal'tsiya, kremniya, alyuminiya* [Interaction of carbon with calcium oxide, silica, alumina]. Novokuzneck: SibGIU, 1999. 250 p.
6. Yakushevich N.F., Kovrova O.A. Physicochemical interactions in ore furnaces during silicon melting. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 1997, no. 8, pp. 3–8. (In Russ.).
7. Polyakh O.A., Galevskii G.V., Yakushevich N.F. *Vestnik gorno-metallurgicheskoi seksii RAEN. Otdelenie metallurgii*. 2005. Issue 15, pp. 49–55. (In Russ.).
8. Rudneva V.V., Galevskii G.V. Plasma metallurgical production and application of silicon nano-carbide. *Perspektivnye materialy*. 2008. Special issue (6). Part 2, pp. 80–85.
9. Rudneva V.V., Galevskii G.V., Yurkova E.K. Investigation of the morphology and particle size of silicon carbide nanopowders using electron microscopy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2010. Vol.51, no. 2, pp. 158–164.
10. Rudneva V.V. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 12, pp. 16–19. (In Russ.).

Acknowledgements. This work was performed in SibGIU in the framework of the project part of the state task of the Russian Ministry no. 11.1531.2014 / K.

Received February 19, 2014