

- Огнеупоры в тепловых агрегатах
- 🖌 Сырьевые материалы
- Производство и оборудование
- 🖌 Теппотехника

іовые огнеупоры. 2018. № 8

- Иаучные исспедования и разработки
- И Экология
- Качество и сертификация





Основан в апреле 2002 г.

УЧРЕДИТЕЛЬ ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

> ИЗДАТЕЛЬ ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

№ 8 АВГУСТ 2018

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ				
Главный редактор КАЩЕЕВ И. Д. Зам. главного редактора АКСЕЛЬРОД Л. М.				
БЕЛЕНЬКИЙ А. М. БЕЛЯКОВ А. В. ВЕРЕЩАГИН В. И. ВИСЛОГУЗОВА Э. А. ВОРОНИНА О. Б. ГОРБАНЕНКО В. М. ГОРОХОВСКИЙ А. В. ГОРОХОВСКИЙ А. М. ДАВЫДОВ С. Я. ДОРОГАНОВ В. А. КАЛЕНДА А. В. КУЗНЕЦОВ Д. В. ЛЕБЕДЕВ Ю. Н. ЛУКИН Е. С.	МОЖЖЕРИН В. А. ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А. ПИВИНСКИЙ Ю. Е. ПЫРИКОВ А. Н. СМИРНОВ А. Н. СОКОВ В. Н. СОКОЛОВ В. А. СОСКОВЕЦ О. Н. СТОЛИН А. М. СУВОРОВ С. А. СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И. СЫРЫХ В. А. ТАРАСОВСКИЙ В. П. ФИЛОНОВ М. Р. ШЕВЧИК А. П.	ШЕШУКОВ О. Ю. ШУБИН В. И. ЮРКОВ А. В. ———————————————————————————————————		

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына* Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина* Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной* Корректор *Ю. И. Королёва*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

🖄 Springer

Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются в журнале **«Refractories and Industrial Ceramics»**, издаваемом международным информационно-издательским консорциумом «Springer» Адрес редакции: 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217) Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82 E-mail: <u>ogneupor@imet.ru</u>, <u>ognemet@misis.ru</u>

Отпечатано с готового оригинал-макета в ООО «Первая оперативная типография» 115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5 Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) в международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

Ответственность за достоверность информации в публикуемых материалах и рекламе несут авторы и рекламодатели. Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов опубликованных материалов Подписано в печать 22.08.18. Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00. Заказ

© ООО «Функциональные наноматериалы», «Новые огнеупоры», 2018 г.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Заболотский А. В., Аксельрод Л. М., Марченко Д. А. Моделирование процесса перемещения влаги в огнеупорном бетоне при сушке с помощью перколяционных структур28

Синельников В. О., Калиш Д., Куземко Р. Д. Исследование фазово-минералогических свойств конвертерного шлака при его разбрызгивании с целью повышения стойкости футеровки..36

Поздравляем юбиляра

ЭКОЛОГИЯ

CONLENI2

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Amdur A. M., Apakashev R. A., Davydov S. Ya., Valiev N. G. The extraction of the associated precious metals out of the construction industry's complex ores20

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Congratulations

The 60th birthday of Valeriy Viktorovich Kuzin54

ECOLOGY



К. т. н. А. В. Можжерин¹, к. т. н. А. В. Сакулин¹, к. т. н. А. П. Маргишвили¹, к. т. н. С. И. Гершкович¹, к. т. н. А. Н. Иксанова¹, А. Ю. Коржавин², А. В. Витовский², к. т. н. В. А. Мусевич² (^[]), М. В. Хайченко²

- ¹ АО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи Новгородской обл., Россия
- ² ООО «Торговый дом «БКО», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ АО БКО НА АО ОЭМК

Проведен анализ результатов взаимодействия и сотрудничества между АО БКО и АО ОЭМК в области поставок и эксплуатации широкого спектра огнеупорных материалов. Указаны основные тенденции развития, направленные на совершенствование технологии и оптимизации параметров физико-химических характеристик поставляемых огнеупоров. Рассмотрены основные инновационные огнеупорные материалы и реализованные проекты, улучшившие технико-экономические показатели работы тепловых агрегатов в АО ОЭМК по главным переделам металлургических производств.

Ключевые слова: АО БКО, АО ОЭМК, шахтная печь, сталеразливочный ковш, промежуточный ковш, комплексная поставка, рабочий слой футеровки, ресурс эксплуатации.

дно из крупнейших предприятий черной металлургии в РФ — Оскольский электрометаллургический комбинат (АО ОЭМК) является основоположником бездоменной металлургии и единственным в России металлургическим предприятием, где реализованы технология прямого восстановления железа и плавка в электропечах, что позволяет получать металл, практически свободный от вредных примесей и остаточных элементов. АО ОЭМК входит в состав холдинга «Металлоинвест». Предприятие расположено в районе города Старый Оскол Белгородской обл., и одним из преимуществ комбината является его близость к территории крупнейшего в мире по запасам железных руд бассейна — Курской магнитной аномалии (КМА). Благодаря близкому расположению к самому крупному горно-обогатительному комбинату в стране (АО «Лебединский ГОК») здесь реализована уникальная система гидротранспорта железорудного концентрата в цех окомкования и металлизации (ЦОиМ) АО ОЭМК длиной более 26 км.

⊠ B. A. Мусевич E-mail: vmusevich@aobko.ru

В 2017 г. объем выплавленной стали на комбинате составил 3,56 млн т. Численность сотрудников составляет более 11 тыс. человек (рис. 1).

На данный момент основными видами продукции АО ОЭМК являются окисленные и металлизованные окатыши, литая заготовка, крупносортный, среднесортный и мелкосортный прокат стана 350. Уникальные потребительские свойства обеспечили продукции производства АО ОЭМК устойчивый спрос на рынках

России, СНГ и дальнего зарубежья. Основными потребителями металлопродукции комбината на российском рынке являются предприятия автомобильной, машиностроительной, трубной, метизной и подшипниковой промышленности. Продукция АО ОЭМК экспортируется в Германию, Францию, США, Италию, Норвегию, Турцию, Египет и другие страны.

АО БКО и АО ОЭМК имеют многолетние (с 1979 г.) тесные партнерские отношения в области производства, реализации и эксплуатации большого спектра высококачественных огнеупорных материалов: изделий для доменных



Рис. 1. Главный вход в управление АО ОЭМК

печей и ковшей, шамотных, муллитокремнеземистых, высокоглиноземистых, оксидоуглеродистых огнеупоров, изделий из тиксотропных бетонов, элементов металлопроводки, а также неформованной продукции (мертелей, масс, бетонов, торкрет-масс широкого назначения). Данные огнеупорные продукты успешно эксплуатируются в различных металлургических агрегатах АО ОЭМК, отвечая высоким требованиям металлургов и гарантированным показателям стойкости. При этом АО БКО всегда выполняет сроки поставок огнеупорных материалов во избежание срывов производственных программ цехов и подразделений АО ОЭМК. Доля суммарной ежегодной реализации огнеупоров в АО



Рис. 2. Доля реализации огнеупорной продукции АО БКО (от общих объемов продаж) в АО ОЭМК: *а* — в натуральном выражении; *б* — в стоимостном выражении



Рис. 3. Установка металлизации окатышей: *а* — внешний вид печи; *б* — дизайн футеровки

ОЭМК непрерывно увеличивается как в натуральном, так и в денежном выражении. Только за 2017 г. уровень отгрузок огнеупоров в Старый Оскол превысил значение 7200 т (рис. 2).

Долгосрочное взаимовыгодное сотрудничество с АО ОЭМК, накопленный опыт, постоянный и всесторонний диалог специалистов предприятий для повышения эффективности взаимодействия позволяют увидеть пути оптимизации и улучшения поставок огнеупорной продукции. Специалисты обеих компаний регулярно работают и над повышением стойкости тепловых агрегатов, улучшением эксплуатационных характеристик всех огнеупорных материалов, реализуемых в АО ОЭМК. Совместная стратегическая цель — расширить ассортимент, номенклатуру и объемы поставок серийной, перспективной и высокотехнологичной продукции, в том числе в рамках политики импортозамещения.

С 1986 г. АО БКО выпускает огнеупорные фасонные доменные изделия марок ШПД-39 и ШПД-41 [1] по ГОСТ 1598-96 для футеровки шахтных печей металлизации окатышей АО ОЭМК. На данный момент данной продукцией футерована шахтная печь № 4 ЦОиМ АО ОЭМК. В 2016 г. в адрес АО БКО поступило техническое задание в рамках модернизации установки металлизации окатышей № 2 (УМ № 2), в рамках проекта планировалось увеличить выход металлизованных окатышей с 72 до 115 т/ч. В связи с этим было необходимо уменьшить толщину футеровки шахтной печи, а также изменить конструкцию фурменного пояса для увеличения объема подачи восстановительной газовой смеси. Для обеспечения указанных в техническом задании (ТЗ) эксплуатационных показате-

> лей специалистами АО БКО было предложено использовать огнеупорные материалы с повышенными по сравнению с традиционными изделиями эксплуатационными свойствами, применить новые виды огнеупорных материалов, что в совокупности позволило победить в тендере на реализацию данного проекта (рис. 3).

> В августе – сентябре 2017 г. в АО ОЭМК была произведена модернизация УМ № 2 (рис. 4). В рамках проекта АО БКО поставило огнеупорные материалы для шахтной печи № 2. Комплексная поставка включала пол-



Рис. 4. Футеровочные работы на УМ № 2: *а* — кладка изделий марки HALBOR-45ALS; *б* — торкретирование массой BORGUNT-1,6

ный перечень огнеупоров (общим объемом более 400 т) для футеровки данной установки согласно ТЗ: высокоглиноземистые изделия HALBOR-45ALS (табл. 1) [1] и МЛЛД (табл. 2) для различных зон печи, теплоизоляционные изделия марок ШТ-0,7 и МЛТ-1,3, бетонные смеси BORTHERM-1,4 и BORCAST-65S, бетонные блоки марки КБТ (табл. 3) для фурменного пояса, алюмосиликатные торкретмассы марки BORGUNT-1,6 и BORGUN-8 для футеровки свода печи (табл. 4), специально разработанные техническими специалистами ЦСТиП АО БКО для данного проекта.

Фурменный пояс установки футерован изделиями марки КБТ (см. табл. 3). Для максимального облегчения монтажа изделий в печь была проведена предварительная стендовая сборка данного узла в ЦСП АО БКО с маркировкой каждого изделия.

Все виды футеровочных работ были проведены под техническим надзором (шефмонтаж) представителей АО БКО в соответствии с техническим проектом и в установленные графиком сроки. Претензии к качеству проведения монтажных и кладочных операций от АО ОЭМК отсутствовали, качество поставленной огнеупорной продукции также не вызвало нареканий.

Таблица 1. Физико-химиче марки HALBOR-45 ALS (зон	еские свойст а надфурме	ва изделий нного пояса)
Показатели	TY 14-194-	Фактические
Массовая доля. %:	524-10	величипы
Al ₂ O ₃	>45	>47,5
Fe ₂ O ₃ , не более	1,5	0,95
SiO ₂	-	48,60
TiO ₂	-	1,29
CaO	-	0,21
MgO	-	0,24
$Na_2O + K_2O$	-	0,74
Кажущаяся плотность, г/см ³	-	2,40
Предел прочности при сжа- тии, МПа, не менее	35	60
Открытая пористость, %, не более	17	14,6
Температура начала размяг- чения. °С. не ниже	1400	1500
Термостойкость (1300 °С - вода), теплосмены, не менее	25	30

Сушка и разогрев футеровки установки металлизации проведены в соответствии с утвержденным графиком. В октябре 2017 г. установка вышла на проектную мощность, заданный режим производительности и успешно эксплуатируется, обеспечивая увеличенную производитель-

Таблица 2.	Физико-химические	свойства	изделий
марки МЛЛ	IД (зоны наиболее ин [.]	тенсивног	о износа:
фурменны	й пояс и разгрузочные	е валы)	

Показатели	ГОСТ 10381–94	Фактические величины
Массовая доля, %:		
Al_2O_3 , не менее	63	65,2
Fe ₂ O ₃ , не более	1,2	0,97
SiO ₂	-	30
TiO ₂	-	0,43
$Na_2O + K_2O$	-	0,5
Открытая пористость, %, не	19	12
более		
Предел прочности при сжа-	30	82
тии, МПа, не менее		
Дополнительная линейная	0,2	0,2
усадка при 1500 °C, %, не		
более		
Температура начала размяг-	1500	1560
чения под нагрузкой		
0,4 МПа, °С, не ниже		

Таблица З. **Физико-химические свойства изделий** <mark>марки КБТ</mark>

Показатели	ТУ 14-194- 221–98 с изм. 1–3	Фактические величины
Массовая доля (на прокален-		
ное вещество), %:		
Al ₂ O ₃ , не менее	96	97,1
Fe ₂ O ₃ , не более	0,5	0,4
CaO	1-2	1,58
$Na_2O + K_2O$	-	0,4
Кажущаяся плотность после	-	3,1
обжига при 1300 °С, г/см ³		
Открытая пористость после об-	22	15,8
жига при 1300 °C, %, не более		
Предел прочности при сжа-	35	99
тии после обжига при		
1300 °C, МПа, не менее		
Остаточные изменения раз-	0,8	0,1
меров при нагреве, %, при		
1600 °С, не более		

Таблица 4. **Физико-химические свойства изделий марки BORGUN-8 (рабочий слой) и BORGUNT-1,6 (теплоизоляционный слой)**

Показатели	Техническое соглашение	Фактические величины
BORG	UN-8	
Массовая доля. %:		
Al ₂ O ₃ , He Mehee	68	80.5
СаО, не более	3.5	0.18
Fe ₂ O ₃	_	1.2
$Na_2O + K_2O$	_	0.6
Массовая доля влаги при от-	1,0	0,3
грузке, %, не более		
Кажущаяся плотность, г/см ³	_	2,13
Предел прочности при сжа-	_	15,3
тии, МПа		
Зерновой состав, %:		
остаток на сетке № 3,2,	5	1
не более		
проход через сетку № 0063,	30	35
не менее		
BORGU	NT-1,6	
Массовая доля, %:		
Al ₂ O ₃ , не менее	45	54,6
CaO	6,5-9,5	8,1
Fe ₂ O ₃	_	1,3
$Na_2O + K_2O$	_	1,7
Кажущаяся плотность после	1,6	1,5
обжига при 1300 °С, г/см³, не		
более		
Предел прочности при сжа-	15	18,4
тии после обжига при		
1300 °C, МПа, не менее		
Массовая доля влаги при от-	1,0	0,3
грузке, %, не более		
Теплопроводность, Вт/(м·К),	1,0	0,54
не более, при средней темпе-		
ратуре (350±25) °С		
Зерновой состав, %:	_	0
остаток на сетке № 3, не	5	0
более	2.0	
проход через сетку № 0063, не менее	30	41

ность 115 т/ч. Гарантированный срок эксплуатации футеровки шахтной печи — не менее 3 лет. Прогнозируемая стойкость футеровки не менее 10 лет.

Выполнение данного масштабного проекта в рамках реализации политики импортозамещения позволило укрепить взаимодействие между компаниями, успешно внедрить новые и перспективные виды продукции.

АО БКО является серийным поставщиком огнеупорных материалов для футеровки 160-т сталеразливочных ковшей электросталеплавильного цеха (ЭСПЦ) АО ОЭМК (рис. 5). При этом осуществляются комплектные поставки продукции, в том числе вспомогательных и ремонтновосстановительных материалов. Применяются следующие эффективные огнеупоры:

 изделия марки МКБ-75 в арматурной футеровке в зоне стен (обеспечение стойкости не менее 3 кампаний) и ШКУ-37 в дне сталеразливочных ковшей;



Рис. 5. Условная схема (*a*) и внешний вид футеровки 160-т сталеразливочного ковша ЭСПЦ АО ОЭМК (*б*)

 мертели марок МШ-39 и ММК-72 для кладки арматурных слоев;

 - гнездовые блоки КБТУ, гарантирующие стойкость не менее 40 плавок;

оксидоуглеродистые изделия оптимизированного состава (марки ПУ-6, ПУ-4АS, ПУ-4, КПУ-70) и улучшенного дизайна в рабочем слое футеровки, обеспечивающие достижение средней стойкости не менее 105 плавок.

Произведена поставка опытных футеровок с увеличенным эксплуатационным ресурсом шлакового пояса за счет использования крупнокристаллического плавленого периклаза, многокомпонентного связующего и комплексных антиокислительных добавок. Данные огнеупорные изделия производятся на совместном предприятии (СП) АО БКО — Yingkou Jinhongyuan Meilu Ceramics Co., Ltd. Предприятие мощностью до 100 тыс. т углеродсодержащих изделий и масс, организованное с китайскими акционерами на базе сырьевого карьера магнезита с запасом 25 млн т и завода по плавке высококачественного магнезита, обладает современным высокотехнологичным смесительным и прессовым оборудованием. При этом выпуск огнеупорной продукции с заявленным уровнем качества и набором физико-химических характеристик осуществляется под постоянным и пристальным контролем технических служб комбината [2].

Успешно используются огнеупорные материалы производства АО БКО для футеровки промежуточных ковшей (рис. 6):

- специальные огнеупорные изделия марки КБУ (табл. 5) для футеровки рабочего слоя промежуточных ковшей (для разливки 1 и 2 групп стали). Изделия обладают повышенными физико-химическими характеристиками: огнеупорность и термостойкость, снижение доли Fe₂O₃ и пористости. Данные оптимизированные муллитокремнеземистые изделия дополнительно обладают увеличенными механической прочностью и кажушейся плотностью [3]. Использование изделий марки КБУ для футеровки промежуточных ковшей позволяет значительно снизить содержание водорода в металле по сравнению с серийно применяемыми торкретмассами:

 модернизированные перегородки марки КБТУ (Т). Использование перегородок значительно снижает содержание первичных неметаллических включений при рафинировании стали.

АО БКО реализует в АО ОЭМК широкий спектр огнеупорных изделий для сталепроводки (рис. 7). Для непрерывной разливки стали на МНЛЗ осуществляются серийные поставки труб защиты струи металла марки ТКГУ для МНЛЗ 1-4, в том числе с продувкой аргона (средняя серийность 4 плавки), и стаканов-дозаторов марки КБТУ для МНЛЗ 1-4 (максимальная стойкость 10 плавок). Проходят опытно-промышленные испытания стопоров-моноблоков СКГ и стакановдозаторов СДКГ для МНЛЗ № 6.

Таким образом, АО БКО и АО ОЭМК осуществляют совместную деятельность по следующим основным направлениям:

• всесторонний диалог специалистов предприятий;



Рис. 6. Сборка промежуточного ковша: 1 — перегородка марки КБТУ (Т); 2 — изделия марки КБУ

марки КБУ	еские своист	ва изделии
Показатели	ТУ 14-194- 300-10 с изм. № 1	Фактические величины
Массовая доля, %:		
Al_2O_3 , не менее	55	61
Fe ₂ O ₃ , не более	4	2,5
Открытая пористость, %, не	20	15,2
более		
Предел прочности при сжа- тии, МПа, не менее	35	68
Огнеупорность, °С, не ниже	1750	1750
Остаточные изменения размеров при нагреве при 1400 °С, %	-0,4 +1,0	0
Термостойкость, теплосме-	4	6
ны, не менее		

• оптимизация и улучшение качества поставок;

• поставки перспективной и высокотехнологичной продукции;

• расширение ассортимента и номенклатуры огнеупоров;

• повышение стойкости тепловых агрегатов;

• реализация политики импортозамещения.

Планомерная работа технических специалистов предприятий по оптимизации огнеупоров, повышению стойкости узлов рабочих агрегатов

повышению стойкости узлов рабочих агрегатов металлургических производств АО ОЭМК приносит свои положительные плоды. Внедрены и успешно эксплуатируются новые высокоэффек-



Рис. 7. Промежуточный ковш МНЛЗ АО ОЭМК (*a*) и внешний вид изделий разливочного припаса производства АО БКО (*б*)

тивные конструкционные огнеупорные продукты [4], проводится политика по непрерывному улучшению качества поставляемых огнеупоров в адрес одного из наших ключевых заказчиков, осуществляется постоянный мониторинг службы поставляемой продукции, основанный на

Библиографический список

1. **Маргишвили, А. П.** Разработка и внедрение в производство новых огнеупорных материалов и пропантов / А. П. Маргишвили, С. И. Гершкович, А. Н. Иксанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 16–24.

2. **Можжерин, А. В.** Перспективы поставок огнеупорных материалов ОАО «БКО» на ОАО «НЛМК», совершенствование продукции и повышение эффективности металлургических процессов / А. В. Можжерин, А. П. Маргишвили, В. А. Мусевич, А. П. Дука // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 6–9.

3. **Можжерин, А. В.** Совершенствование дизайна и материалов футеровок сталеразливочных ковшей /

прямом диалоге и организации «обратной связи». Реализация данного комплекса мер обеспечивает слаженную совместную деятельность, направленную в целом на снижение удельных затрат и улучшение процессов металлургического производства в АО ОЭМК.

А. В. Можжерин, А. П. Маргишвили, В. А. Мусевич [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 31-33.

4. **Коржавин, А. Ю.** Уверенно смотрим в будущее / А. Ю. Коржавин, А. В. Витовский, В. А. Мусевич // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 25–28. ■

Получено 10.07.18 © А. В. Можжерин, А. В. Сакулин, А. П. Маргишвили, С. И. Гершкович, А. Н. Иксанова, А. Ю. Коржавин, А. В. Витовский, В. А. Мусевич, М. В. Хайченко, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Д. т. н. **К. Н. Вдовин**¹, **Василий В. Точилкин**¹, к. т. н. **О. А. Филатова**¹, **В. И. Умнов**², д. т. н. **Виктор В. Точилкин**¹ (🖂)</sup>

¹ ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

² ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия

УДК 621.746.047:669.054.2

СИНТЕЗ ПРОЦЕССА РАЗЛИВКИ МЕТАЛЛА И КОНСТРУКЦИЙ ОГНЕУПОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ СИСТЕМЫ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫЙ КОВШ – ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОВШ СОРТОВОЙ МНЛЗ

Рассмотрено огнеупорное оборудование системы сталеразливочный ковш (СРК) – струя металла (СМ) – промежуточный ковш (ПК) сортовых машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Рассмотрены процессы управления потоками металла в указанной системе. Отмечены особенности конструкции элементов МНЛЗ, которые обеспечивают рациональное прохождение разливаемого металла в системе СРК – СМ – ПК. Это обеспечило эффективное формирование потоков стали в приемной камере ПК сортовой МНЛЗ и создает условия для повышения качества металла и уменьшения брака непрерывно-литых заготовок.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), сталеразливочный ковш (СРК), промежуточный ковш (ПК), математическое моделирование, огнеупорные конструкции.

введение

Модернизация конструкций отдельных узлов и деталей МНЛЗ — актуальная задача современной металлургической промышленности, решение которой обеспечивает повышение качества выпускаемого металла [1, 2].

Система сталеразливочный ковш (СРК) – струя металла (СМ) – промежуточный ковш (ПК) — важнейший технологический элемент МНЛЗ, требующий совершенствования технологии и оборудования [1]. При разливке стали эта система в значительной степени определяет стабильность процесса, оказывая большое влияние на качество разливаемого металла и стабильную работу машины [3]. Металл из СРК в ПК поступает открытой струей (в момент наполнения ПК) и закрытой струей через устройства для подвода металла [4].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 показаны модель для анализа процесса разливки стали в системе СРК – СМ – ПК и комплект оборудования системы [2].

Сталь поступает в приемную камеру ПК из СРК:

1. Открытой струей (в начальный период разливки при первом открытии шиберного



устройства СРК). При этом можно выделить два режима движения стали [2]:

– в момент открытия шиберного затвора, когда одновременно с металлом перемещается песок засыпки из разливочного отверстия СРК. В отверстии в начальный момент разливки находятся части корочки спеченной засыпки и настыли металла, что приводит к вихреобразованию в струе металла и к дефекту типа «веер», создающим аварийную ситуацию в начале разливки;



Рис. 1. Модель для анализа процесса разливки стали в системе СРК – защитная труба – ПК: 1 — жидкий металл; 2 — ПК; 3 — покровный шлак; 4 — защитная труба; 5 — металлоприемник; 6 — приемная камера ПК; H — уровень металла в ПК

 установившийся режим потока открытой струи. В этом случае интенсивно размывается боковая поверхность ПК, защищенная торкретмассой, и основной бетон стенки ковша [5]. Это может привести к нарушению целостности боковой поверхности ПК в приемной камере и аварийной ситуации.

При анализе работы системы СРК – ПК при движении стали из СРК открытой струей наиболее важно определить скорости движения потоков стали на поверхности и по всей структуре объема металла до дна, направление их векторов, линии тока [2]. Этот анализ позволит выбрать рациональные параметры конструкций агрегатов и узлов МНЛЗ [6] и огнеупорных изделий [5, 7] промежуточного ковша, а также дать рекомендации по организации разливки стали на МНЛЗ в начальный период (период запуска машины) [8].

Закрытой струей — через специальную 2 защитную трубу, удерживаемую манипулятором [9]. В качестве защиты струи жидкого металла при разливке в номинальных режимах в системе СРК – ПК используют трубы с комплектом пластичных огнеупоров [10] и системой подачи аргона [11]. Трубу перемещают и удерживают специальным манипулятором [9]. Анализ существующей компоновки огнеупорных конструкций системы СРК - СМ - ПК [12] показал, что приемная камера ПК образована огнеупорным блоком в виде металлоприемника [13]. В начальный период разливки металла из СРК развиваются интенсивные течения в районе нижнего борта ПК и, как следствие, размывается поверхность борта ковша в районе его стыка с дном [14]. При анализе работы системы СРК – СМ – ПК [14] при движении стали из СРК закрытой струей наиболее важно определить скорости движения потоков стали на поверхности дна ПК и по всей структуре объема металла, перемещающихся от дна, направление их векторов, линии тока [15]. Данный анализ позволит выбрать рациональные параметры конструкций огнеупорных изделий [16], находящихся на дне приемной камеры ПК, в частности металлоприемников, а также дать рекомендации по организации разливки стали на МНЛЗ [17] через защитную трубу, уточнив при этом параметры и особенности конструкций огнеупорных изделий ПК [18].

Основные размеры и технологические параметры системы СРК – СМ – ПК сортовой МНЛЗ для получения непрерывнолитой заготовки квадратного сечения приведены ниже:

Размер разливаемой непрерывнолитой заготов-	
КИ, ММ	150×150
Высота рабочего уровня стали в ПК, мм	670
Масса стали в ПК, т	27
Масса стали в СРК, т	180
Высота защитной трубы, мм	1300
Высота нижнего отверстия защитной трубы над	
дном ПК, мм	300
Скорость разливки, м/мин	2,8

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ СРК – СМ – ПК ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССА РАЗЛИВКИ

При составлении модели системы СРК – СМ – ПК [2] использовали следующие уравнения: в качестве уравнения, описывающего движение жидкости в области моделирования, принимаем уравнение Навье – Стокса для нестационарных потоков жидкости (жидкого металла) и неразрывности потока.

Геометрию модели определяют по особенности компоновки оборудования системы СРК – СМ – ПК. Масштаб модели составлял 1:1. Соответствующие уравнения имеют вид [19]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{u}, \\ \rho \nabla \vec{u} = 0. \end{cases}$$
(1)

где *ū* — вектор скорости жидкости; *F* — — вектор объемных сил; *p* — давление жидкости; *∇p* — градиент давления; *ν* — коэффициент кинематической вязкости; *∇*²*ū* — лапласиан *ū*; *ρ* — плотность стали.

Вектор объемных сил с учетом действующего гравитационного поля Земли определяется в выбранной системе координат как

$$\vec{F} = \begin{bmatrix} 0\\ 0\\ -\rho \cdot g \end{bmatrix},\tag{2}$$

где *д* — ускорение свободного падения.

Допущение о постоянной плотности металла р может быть сделано для системы СРК – СМ – ПК в случаях, когда разница температур жидкой стали в СРК и ПК не слишком велика.

При расчете турбулентных течений металла в системе СРК – СМ – ПК использовали (k – ε)модель турбулентной вязкости [2]. При этом считается, что на основании гипотезы Буссинеска коэффициент вязкости, входящий в уравнения Навье – Стокса, включает молекулярную вязкость µ и турбулентную вязкость µ_т.

В математической модели процесса разливки металла были сделаны следующие допущения [18]:

 – моделируемый процесс протекает в объеме, ограниченном контуром области моделирования;

 объем, в котором происходит исследование (СРК и ПК), изначально заполнен жидкостью;

– жидкость является вязкой и несжимаемой;
 – моделируются процессы разливки отрытой и закрытой струями;

 - скорость истечения жидкости из СРК в ПК постоянна и задана;

 – расход жидкости из ПК в кристаллизаторы равен расходу жидкости из СРК в ПК.

Математическое моделирование осуществляли с учетом начальных и граничных условий [19]. Начальные условия дополняют уравнения (1): температура металла в ПК 1555 °С, скорость вытягивания заготовки 2,8 м/мин, динамическая вязкость стали 0,006 Па·с.

Расчетная сетка

Каждую модель делили на конечные элементы. Количество элементов варьировалось в зависимости от типа разливки стали из СРК [2]. Сеточная математическая модель системы СРК – СМ – ПК показана на рис. 2. Параметры сетки: суммарное количество конечных элементов сетки варьируется от 42875 до 682714 при различных способах подачи струи стали из СРК.



Рис. 2. Сеточные математические модели: *а* — модель подсистемы СМ (открытая струя) – ПК; *б* — модель подсистемы СМ (закрытая струя) – ПК; *1* — вход расчетной области — струя металла из СРК; *2* — жидкий металл в ПК; *3* — дно ПК; *4* — защитная труба; *H* — уровень металла в ПК

Граничные условия

На входе расчетной области системы (вход струи стали из СРК открытой или закрытой струей (через защитную трубу)) задана начальная скорость потока металла для сечения заготовок 150×150 мм: \vec{u} = 1,11 м/с.

На жидкую сталь, находящуюся вблизи твердых поверхностей (стенок защитной трубы и ковша), действует пристеночное прилипание

 $\vec{u} = 0. \tag{3}$

Принятые граничные условия устанавливают на все внутренние стенки ПК (боковые стенки защитной трубы и ПК и дно ПК) и поверхности защитной трубы.

Вдоль плоскости симметрии, проходящей через ось центрального ручья ПК, задано условие $\vec{n} \cdot \vec{u} = 0,$ (4)

где *п* — орт, перпендикулярный к свободной поверхности или плоскости симметрии. На свободной поверхности — зеркало металла в ПК (см. рис. 1) — также задано условие прилипания $\vec{n} \cdot \vec{u} = 0$.

На выходе расчетной области целесообразно задавать давление жидкости, как правило нулевое: $p = p_0 = 0$ Па.

Результаты моделирования потоков металла в системе

При представлении результатов численного моделирования [2, 20] в качестве параметров течения приняты векторы и поля скоростей в струе металла, перемещающегося из СРК в приемную камеру ПК. На рис. 3 показаны картины векторов потоков металла в поперечном сечении приемной камеры ПК. На рис. 4 представлены поля скоро-



Рис. 3. Векторы потоков металла в поперечном сечении подсистемы СМ – ПК: *а* — подсистема СМ (открытая струя) – ПК; *б* — подсистема СМ (закрытая струя) – ПК; *1* — струя металла из СРК; *2* — жидкий металл в ПК; *3* — дно ПК; *4* — защитная труба



Рис. 4. Поля скоростей потоков стали в поперечном сечении подсистемы СМ – ПК: *а* — подсистема СМ (открытая струя) – ПК; *б* — подсистема СМ (закрытая струя) – ПК; *1* — струя металла из СРК; *2* — жидкий металл в ПК; *3* — дно ПК; *4* — защитная труба

стей потоков металла в поперечном сечении приемной камеры ПК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа работы системы СРК – СМ – ПК установлено:

1. Открытая струя металла из СРК воздействует на боковую поверхность ПК. Это приводит к интенсивному размыву поверхности ПК по всей высоте.

2. Струя металла, поступающая через защитную трубу в приемную камеру ПК, создает скоростные (более 0,2 м/с) вертикальные восходящие и интенсивные боковые потоки металла в сторону борта ПК. Это приводит к интенсивному размыву торкрет-массы приемной камеры и уве-

Библиографический список

1. **Точилкин, В. В.** Модернизация промежуточного ковша МНЛЗ для обеспечения повышения качества разливаемой стали / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2007. — № 2. — С. 5–7.

2. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок : монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. — 348 с.

3. *Маки, Ж.* Последние достижения в области разливочных огнеупорных систем / *Ж. Маки, С. Задковски, Р. Брук //* Достижения в области непрерывной разливки стали : труды международного конгресса : пер. с англ. Д. П. Евтеева, И. Н. Колыбанова. — М. : Металлургия, 1987. — С. 77–90.

4. **Rogler, J. P.** Inclusion removal in a tundish by gas dubbing / J. P. Rogler, L. J. Heaslip, M. Mehrvar // Can. Met. Quart. — 2004. — Vol. 43, № 3. — P. 407–415.

5. **Кащеев, И. Д.** Разработка огнеупорных бетонов алюмосиликатного и глиноземистого составов для тепловых агрегатов черной металлургии / И. Д. Кащеев, С. А. Поморцев, А. А. Ряплова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 15–18.

Kashcheev, I. D. Developing refractory concretes of alumosilicate- and alumina-based compositions for high-temperature equipment in ferrous metallurgy / *I. D. Kashcheev, S. A. Pomortsev, A. A. Ryaplova* // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 281–284. DOI: 10.1007/s11148-014-9708-x.

6. *Сотников, А. Л.* Циагностирование электромеханического привода механизма качания кристаллизатора МНЛЗ / *А. Л. Сотников //* Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. — 2016. — Т. 59, № 5. — С. 334-338. DOI: 10.17073/0368-0797-2016-5-334-338.

7. **Куклев, А. В.** Оптимизация гидродинамических характеристик промежуточного ковша УНРС с целью удаления экзогенных неметаллических включений / *А. В. Куклев, В. В. Тиняков, Ю. М. Айзин* [и др.] // Металлург. — 2004. — № 4. — С. 47–49.

Kuklev, A. V. Optimization of the hydrodynamic characteristics of tundishes in order to remove exogeneous nonmetallic inclusions / *A. V. Kuklev, V. V. Tinyakov, Yu. M. Aizin* [et al.] // Metallurgist. — 2004. — Vol. 48, № 3/4. — P. 153–157. DOI: 10.1023/B:MELL.0000037176.66145.e8.

8. **Гущин, В. Н.** Совершенствование технологии рафинирования стали в промежуточных ковшах МНЛЗ / В. Н. Гущин, В. А. Ульянов // Сталь. — 2017. — №. 5. — С. 16–20.

личению количества неметаллических включений в металле.

3. В приемной камере ПК наблюдаются потоки металла со скоростью больше допустимой (до 0,16 м/с). Это приводит к захвату неметаллических включений на поверхности раздела шлак - сталь приемной камеры и даже оголению зеркала металла.

4. Применение защиты приемной камеры позволит снизить воздействие потоков жидкого металла на боковую поверхность ковша. Это будет способствовать снижению размыва торкретмассы борта ПК, исключению аварийных ситуаций при разливке стали на МНЛЗ, стабильности процесса непрерывной разливки и повышению качества разливаемой жидкой стали [2].

Gushchin, V. N. Improved tundish refining of steel in continuous-casting machines / V. N. Gushchin, V. A. Ul'yanov // Steel in Translation. -2017. - Vol. 47, ≥ 5 . -P. 320–324. DOI: 10.3103/S0967091217050060.

9. **Точилкин, В. В.** Электромеханические манипуляторы для транспортирования и ориентации устройств, обеспечивающих защиту струи стали при разливке / *В. В. Точилкин, К. Н. Вдовин //* Известия вузов. Электромеханика. — 2004. — № 2. — С. 111, 112.

10. **Вдовин, К. Н.** Новые вставки из пластичных огнеупоров для защиты струи металла при разливке на МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Марочкин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 41-43.

Vdovin, K. N. New plastic refractory linings for protecting a metal stream during pouring into a CBCM / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 318–320. DOI: 10.1007/s11148-014-9716-x.

11. **Вдовин, К. Н.** Разработка систем подачи аргона для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, С. Н. Ушаков, О. А. Марочкин [и др.] // Технология металлов. — 2013. — № 6. — С. 38-40.

12. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование огнеупорных конструкций системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, В. И. Умнов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 6. — С. 29–32. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-6-29-32.

Vdovin, K. N. Improving refractory constructions in the system «Steel-Pouring Ladle – Pouring Basket» of CBCM / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, V. I. Umnov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 255—258. DOI: 10.1007/s11148-017-0093-0.

13. **Точилкин, В. В.** Методика расчета металлоприемника промежуточного ковша МНЛЗ / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2008. — № 6. — С. 44–47.

14. **Сотников, А. Л.** Контроль соосности колебательного движения кристаллизатора с технологической осью МНЛЗ / А. Л. Сотников, А. А. Шоломицкий // Металлург. — 2016. — № 10. — С. 45-50.

Sotnikov, A. L. Monitoring alignment of mold oscillatory motion with CCM process stream axis / *A. L. Sotnikov, A. A. Sholomitskii* // Metallurgist. — 2017. — Vol. 60. № 9/10. — P. 1046–1053. DOI: 10.1007/s11015-017-0406-z.

15. **Вдовин, К. Н.** Разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. *Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков //* Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 3–7. DOI: 10.17073/1683-4518-2015-11-3-7.

Vdovin, K. N. Designing refractories for the tundish of a continuous caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, I. M. Yachikov // Refract. Ind. Ceram. -2016. - Vol. 56, \mathbb{N} 6. - P. 569–573. DOI: 10.1007/s11148-016-9889-6.

16. **Числавлев, В. В.** Разработка конструкции огнеупорных элементов для рафинирования стали при непрерывной разливке / В. В. Числавлев, С. В. Фейлер, Д. В. Бойков, Д. Т. Неунывахина // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — Р. 22–26. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-11-22-26.

Chislavlev, V. V. Design engineering of refractory components for use in refining continuous-cast steel / V. V. *Chislavlev, S. V. Feiler, D. V. Boikov, D. T. Neunyvakhina //* Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 603–607. DOI: 10.1007/s11148-018-0153-0.

17. **Вдовин, К. Н.** Рафинирование металла в промежуточном ковше / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, М. В. Семенов [и др.] // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. — 2007. — № 1. — С. 43-46.

18. Гущин, В. Н. Технические решения по управлению потоками расплава в промежуточных ковшах

МНЛЗ / *В. Н. Гущин, В. А. Ульянов, В. А. Васильев* // Металлург. — 2010. — № 9. — С. 45–47.

Gushchin, V. N. Technical solutions for controlling flows of melts in the tundishes of continuous casters / V. N. Gushchin, V. A. Ul'yanov, V. A. Vasiliev // Metallurgist. - 2011. — Vol. 54, № 9/10. — P. 591–593. DOI: 10.1007/ s11015-011-9344-3.

19. **Вдовин, К. Н.** Создание имитатора рабочей среды для повышения износостойкости огнеупоров при разливке стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 10–13. DOI: 10.17073/1683-4518-2013-11-10-13.

Vdovin, K. N. Creating a stream simulator to improve the wear resistance of refractories during the casting of steel on continuous section casters / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // Refract. Ind. Ceram. -2014. -Vol. 54, № 6. - P. 435–437. DOI: 10.1007/s11148-014-9628-9.

20. **Odenthal, H.-J.** Numerical and physical of tundish flow phenomena / H.-J. Odenthal, R. Bolling, H. Pfeifer // Steel Res. Int. — 2003. — Vol. 74, № 1. — P. 20, 44–55.

Получено 12.02.18 © К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, О. А. Филатова, В. И. Умнов, Виктор В. Точилкин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. т. н. **А. Ю. Худяков**¹, к. т. н. **С. В. Ващенко**¹, к. т. н. **К. В. Баюл**¹, к. т. н. **Ю. С. Семенов**² (🖂)

- ¹ Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАНУ, г. Днепр, Украина
- ² ООО «Научно-техническое предприятие ДЧМ»,

г. Днепр, Украина

УДК 622.788.32:666.76.002.33

БРИКЕТИРОВАНИЕ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КУСКОВОГО ШАМОТА

Изучена эффективность брикетирования каолинового сырья в валковом прессе в качестве меры по борьбе с пылеобразованием при обжиге глины. Установлено, что использование для брикетирования валкового пресса с зубчато-желобчатой конфигурацией формующих элементов в сравнении с экструдерным вакуумным прессом позволяет получить брикеты более высокого качества, отличающиеся повышенной устойчивостью к разрушению при термообработке. Определена рациональная влажность глины для брикетирования в валковом прессе (21 %). Установлено, что получение брикетов с такой влажностью позволяет минимизировать разрушение брикетов при термообработке и энергетические затраты на подсушку материала перед прессованием, а также увеличить выход целых брикетов из пресса при обеспечении высокой прочности сырых брикетов.

Ключевые слова: каолиновое сырье, брикетирование, шамот, пылеобразование.

введение

Одним из приоритетных направлений совершенствования технологии изготовления кускового шамота является борьба с пылеобразованием при термической обработке каолиновой глины во вращающихся печах, поэтому развитие способов дообжиговой подготовки глинистого сырья относится к актуальным научно-производственным задачам.

На предприятии ПАО «Ватутинский комбинат огнеупоров» подготовка каолина к обжигу для получения шамота включает следующие стадии: грубое измельчение, сепарацию камней, среднее измельчение, усреднение и уплотнение. Последняя операция осуществляется путем пластичного формования мелкофракционной глины с карьерной влажностью в экструзионном вакуумном прессе СМК-217. На выходе из пресса получают брикеты цилиндрической формы, имеющие диаметр около 20 мм и влажность 23-25 %. Для обжига предприятие использует вращающиеся печи длиной 75 и диаметром 3,6 м. Сушка каолиновых брикетов перед подачей во вращающуюся печь не предусмотрена, а роль сушила выполняет зона подготовки печи, температура в которой составляет

> ⊠ Ю. С. Семенов E-mail: yuriy.semenov.isi@gmail.com

около 400 °C. В дальнейшем каолиновую глину термообрабатывают в зоне спекания печи при температурах около 1300-1400 °C.

Существенным недостатком описанной технологической схемы является разрушение экструзионных брикетов при термообработке и унос до 20 % глины [1] в виде пыли, представляющей собой неоднородную смесь твердых частиц различной степени дегидратации и обжига. Такой объем пыли приводит к серьезному износу пылеулавливающего оборудования, а последующее использование (смешивание со свежей глиной, уплотнение и возврат в печь) снижает экономичность обжига и ухудшает качество шамота [2].

Эффективной мерой в борьбе с пылеобразованием является повышение качественных характеристик каолиновых брикетов на входе в обжиговую печь, что становится возможным при использовании валкового брикетного пресса.

В отличие от экструзионного прессования, заключающегося в продавливании пастообразной дисперсной системы влажностью не менее 20–25 % через формующий инструмент [3], брикетирование в валковом прессе осуществляется в плавно замыкающихся калибрах, выполненных на рабочих поверхностях валков, а необходимость в поддержании высоких значений влажности отсутствует. При брикетировании материала в валковом прессе происходит постепенное нарастание давления в сближающихся калибрах, замыкающихся по мере вращения валков, вследствие чего реализуется максимально возможное сближение частиц, их деформация, разрушение и перераспределение. Возникают благоприятные условия для развития межатомного и межмолекулярного сцепления частиц за счет адгезионных процессов. Такой механизм прессования позволяет получить брикеты с максимально плотной упаковкой зерен и улучшенными прочностными характеристиками [4].

Цель работы — исследование влияния процесса брикетирования каолинового сырья в валковом прессе на качество сырых брикетов и стойкость их к разрушению во время термической обработки. Сформулирована комплексная задача определения рациональной влажности глины с учетом следующих условий: минимизация энергетических затрат на подсушку исходного материала перед прессованием; увеличение выхода целых брикетов после прессования; увеличение прочности сырых брикетов после прессования; минимизация потерь материала за счет разрушения брикетов при термообработке.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводили по методикам, разработанным в лаборатории подготовки шихтовых материалов Института черной металлургии НАНУ.

Для исследования использовали каолиновую глину Мурзинского месторождения. Химический состав каолиновой глины, %: Al_2O_3 44,02, SiO₂ 50,56, CaO 0,22, MgO 0,41, Fe₂O₃ 0,95, TiO₂ 1,38, Na₂O 0,05, K₂O 0,16, $\Delta m_{\rm прк}$ 2,25. Гранулометрический состав каолиновой глины (влажностью 21 %), %: >5 мм 28,63, 5–3 мм 14,85, 3–2 мм 9,92, 2–1 мм 20,09, 1–0,5 мм 26,51; средневзвешенный диаметр частиц 3,34 мм. Влажность глины изменяли дискретно с шагом 5 % в диапазоне от 5 до 25 %. Насыпная плотность материала влажностью 21 % составила 1,084 г/см³.

Брикеты получали в лабораторном валковом прессе с валками диаметром 500 и шириной 100 мм, оснащенном датчиками измерения усилия прессования, при частоте вращения 3 об/мин. Характеристика формующих элементов: объем 11 см³, размеры 32×30×15 мм, форма зубчатожелобчатая («пельменеобразная»). Управление силовыми параметрами процесса брикетирования осуществляли варьированием размеров очага деформации материала в прессе, для этого изменяли положение шиберной заслонки, ограничивающей поступление шихты в формующие элементы. Качество сырых брикетов оценивали по их прочности, которую определяли одиночным сбрасыванием брикетов с высоты 1 м на стальную плиту. В каждом опыте выполняли по пять повторов, после чего усредняли количество сбрасываний и фиксировали результат.

Для воспроизведения условий термической обработки брикетов из каолиновой глины при их обжиге во вращающейся печи пробу, состоящую из пяти сырых каолиновых брикетов, помещали на 10 мин в рабочую камеру лабораторной муфельной электропечи, разогретой до 400 °С. После извлечения ее просеивали через сито с ячейкой размером 10 мм и определяли выход фракции мельче и крупнее 10 мм. Затем пробу помещали еще на 10 мин в муфельную печь, разогретую до 1000 °C. После извлечения пробу снова просеивали через сито с размером ячейки 10 мм и определяли выход фракций. В ходе эксперимента использовали брикеты, полученные на валковом прессе при оптимальных технологических режимах брикетирования и исходной влажности глины 5-25 %, а также экструзионные брикеты влажностью 23,7 %, которые используются для обжига на комбинате.

Эксперимент, поставленный по данной методике, моделирует последовательное прохождение каолиновыми брикетами зоны подготовки (сушки) и части зоны спекания во вращающейся печи, а выход фракций мельче и крупнее 10 мм после каждой стадии термообработки отражает степень разрушения брикетов в процессе обжига. При этом по выходу фракции мельче 10 мм можно прогнозировать развитие процесса пылеобразования. Действительно, перемещаясь вдоль печи в постоянно пересыпающемся слое материала, кусочки мельче 10 мм испытывают статические и динамические нагрузки, обусловленные давлением веса вышележащих слоев материала и разрушающим воздействием со стороны агрегатов крупнее 10 мм, имеющих сравнительно большую прочность, вес и кинетическую энергию. Следовательно, можно предположить, что именно фракция мельче 10 мм подвергается измельчению и покидает печь вместе с дымовыми газами в виде пыли.

Во время эксперимента температуру термообработки ограничили 1000 °С, так как при превышении этого значения начинаются процессы спекания и минералообразования, особенности протекания и результаты которых определяются режимом обжига и свойствами глины, а не качеством сырых каолиновых брикетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования процесса брикетирования каолинового сырья в валковом прессе, показаны на сводных гистограммах рис. 1.

Анализ приведенных зависимостей свидетельствует о неоднозначном влиянии влажности шихты на показатели процесса брикетирования и качество сырых брикетов. С одной стороны, уменьшение содержания влаги в глине повышает сопротивление материала сжатию и, соответственно, усилие прессования (при наименьшей влажности 5 % усилие прессования было максимальным и составило 363 кН), что должно было привести к росту степени уплотнения материала и прочности брикетов. Однако во всем диапазоне влажностей плотность валковых брикетов менялась незначительно (от 2,15



Рис. 1. Технологические показатели брикетирования каолиновой глины: *а* — экструзионные брикеты влажностью 23,7 %; *b*, *c*, *d*, *e*, *f* — валковые брикеты влажностью 25, 21, 15, 10, 5 % соответственно

до 2,22 г/см³), достигая пикового значения 2,25 г/см³ при влажности 21 %, а прочность с уменьшением содержания влаги снизилась. При влажности 10 и 5 % наблюдалась не только минимальная прочность, составившая 0 сбрасываний, но и наименьший выход целых сырых брикетов из валкового пресса, равный 44 и 23 % соответственно. С другой стороны, увеличение содержания влаги в глине до крайнего значения 25 % привело к двум негативным последствиям. Вопервых, шихта чрезмерно пластифицировалась, и поэтому брикеты, выдерживавшие до 20 сбрасываний. полностью деформировались и теряли форму. Во-вторых, в результате усиления адгезионного сцепления между контактными поверхностями брикетов и прессующих калибров валков развивалось залипание брикетируемой массы в ячейках. что снизило технологичность процесса. Можно предположить, что формирование прочностных связей в объеме брикета из увлажненной каолиновой глины осуществляется за счет действия аутогезионного сцепления между частицами твердой фазы при участии жидкой фазы, а содержание влаги и величина усилия прессования определяют преимущественное развитие конкретных сил межатомного и межмолекулярного взаимодействия.

При влажности в диапазоне более 10, но менее 25 % аутогезия материала определяется развитием сил капиллярного сцепления в жидкостных манжетах между частицами и когезией молекул адсорбированных пленок воды на поверхностях высокодисперсных частиц глины. Благодаря высокой прочности индивидуальных контактов при данной комбинации межатомных и межмолекулярных сил [5], а также значительной общей плошади контакта частиц (вследствие развития деформационных процессов в зоне прессования валкового пресса) брикеты имеют технологически достаточные значения основных качественных показателей. Брикеты, полученные из глины с содержанием влаги 21 %, характеризуются максимальной плотностью 2,25 г/см³, высоким выходом целых брикетов из пресса 74 % и удовлетворительной прочностью 5 сбрасываний.

Увеличение содержания жидкости до 25 % и выше, вероятно, приводит к так называемому «канатному состоянию» влаги, когда на фоне уменьшения или исчезновения стягивающих капиллярных менисков происходит постепенное падение сил сцепления [6], что становится причиной описанной выше избыточной пластификации глины и объемных деформаций брикетов при испытаниях на прочность.

Уменьшение содержания влаги до 10 % и ниже приводит к тому, что основными силами аутогезии становятся молекулярные (вандерваальсовы) силы между твердофазными частицами, удельная величина которых значительно меньше, чем у сил коллоидного сцепления и капиллярных сил [5]. Кроме того, поскольку рост усилия прессования, наблюдаемый при таком уменьшении влажности, не приводит к уплотнению материала, то развивается так называемое упругое последействие, которое сопровождается разрывом межчастичных контактов и появлением трещин в брикете [7]. Поэтому брикетирование глины с содержанием влаги 10 и 5 % сопровождается наименьшим выходом целых брикетов, которые имеют минимальную прочность.

В таблице представлены результаты эксперимента по исследованию стойкости брикетов из каолиновой глины к разрушению во время термообработки.

Наибольшему разрушению в процессе сушки при 400 °C подвержены экструзионные брикеты, полученные на вакуумном прессе СМК-217 (рис. 2, а, б), и валковые брикеты влажностью 25 %. Для экструзионных брикетов выход фракции крупнее 10 мм, рассчитанный на сухую массу, составил 44,5 % (55,5 % фракции мельче 10 мм), а для валковых брикетов влажностью 25 % выход фракции крупнее 10 мм достиг 78,20 % (21,8 % фракции мельче 10 мм). Дальнейшее понижение влажности валковых брикетов благоприятным образом отразилось на их качестве. При сушке валковых брикетов с содержанием влаги 21 % выход фракции мельче 10 мм сократился до 6,59 % (рис. 2, в, г), а в диапазоне влажности от 15 до 5 % образование мелкой фракции снизилось до 1,49-0,3 %.

Выдержка брикетов при 1000 °С также приводит к снижению выхода фракции крупнее 10 мм. Необходимо отметить, что величина потерь массы этой фракции как для экструзионных, так и для валковых брикетов во всем исследованном диапазоне влажностей находится в пределах 8,87-11,18 %.

Из данных работы [8] следует, что при сушке глинистых материалов наблюдаются три периода, характерные для сушки всего класса капиллярно-пористых коллоидных тел: период возрастающей, постоянной и падающей скорости сушки [9]. С точки зрения возможности разрушения брикетов, наибольшую опасность представляют последние два периода.

Для периода постоянной скорости сушки характерна усадка образца, достигающая у глинистых материалов значительного развития. Усадка всегда происходит неравномерно, что обуславливается прежде всего разной влажностью в поверхностной и центральной зоне брикета, так как фронт сушки в течение всего периода остается на поверхности образца. Следствием неравномерной усадки является появление местных внутренних напряжений, приводящее к трещинообразованию и снижению механической прочности брикетов.

Особенностью периода падающей скорости сушки является внутриобъемное испарение и миграция пара в брикете. Испарение влаги происходит с поверхности границы раздела зон влажного и высушенного материала, которая в данном периоде всегда находится в объеме

термическая стоикоств орикетов из каолипового сырвя					
	Выход фрак	ции, мас. %, при термообработке*			
Влажность каолиновои	при 4	00 °C	при 1000 °C	Тип прессового	
ТЛИНЫ	>10 мм	<10 мм	>10 мм	осорудования	
23,7	44,5	55,5	33,95	Экструзионный вакуумный пресс СМК-217	
25,0	78,20	21,80	69,07	Лабораторный валковый	
21,0	93,41	6,59	82,23	пресс ИЧМ	
15,0	98,94	1,06	89,65		
10,0	99,22	0,78	89,56		
5,0	99,70	0,30	89,49		
* Выдержка 10 мин.					

Термическая стойкость брикетов из каолинового сырья



Рис. 2. Экструзионные (*a*, *б*) и валковые (*b*, *c*) брикеты до (*a*, *b*) и после термообработки при 400 °С в течение10 мин (*b*, *c*)

брикета и перемещается вглубь него. Благодаря возникающему давлению парогазовой смеси при внутриобъемном испарении, именно в периоде падающей скорости часто наблюдается так называемое «шоковое разрушение» [6]. Данное явление происходит в том случае, если пары воды образуются настолько интенсивно, что не успевают полностью выйти из брикета наружу через систему пор высушенного объема, и при превышении давлением паров определенного критического значения, брикет разрушается. Решающее влияние на степень разрушения каолиновых брикетов при сушке при 400 °С оказали два фактора: содержание влаги и механизм брикетирования глины.

Уменьшение содержания влаги в брикетах снижает величину давления парогазовой смеси при внутриобъемном испарении из глубины брикета в период падающей скорости сушки. Поэтому начиная с определенного содержания влаги указанное давление становится меньше критического, необходимого для «шокового разрушения» брикетов. Согласно экспериментальным данным, такому содержанию влаги для валковых брикетов соответствует 21 % влажности, так как во время сушки при этой влажности образуется только 6,59 % фракции мельче 10 мм. Дальнейшее снижение содержания влаги приводит к уменьшению разрушения брикетов и снижению выхода мелочи фракции мельче 10 мм практически до нулевой отметки (0,3 % фракции мельче 10 мм для сушки брикетов влажностью 5 %).

Однако снижение содержания влаги в каолиновой глине перед брикетированием ниже 21 % экономически неоправданно. Если принять, что карьерная глина имеет в среднем 23 % воды, то для подсушки 1 т такой глины до влажности 21 % нужно затратить 45,2 МДж энергии, а до 5 % — уже 407 МДж энергии. Поскольку в большинстве технологических процессов металлургической промышленности уменьшение производительности на 10–20 % за счет образования некондиционного продукта (возврата) считается нормальной практикой, то и выход 6,59 % мелочи при сушке следует признать вполне допустимым.

При брикетировании каолиновой глины в экструдерном и валковом прессах реализуются два принципиально различных механизма прессования, что приводит к серьезной разнице плотности получаемых брикетов. Плотность отобранных на комбинате экструдерных брикетов составляет 1,8 г/см³ (см. рис. 1), а валковых брикетов находится в диапазоне от 2,15 до 2,25 г/см³, что в среднем на 23 % выше. Отметим также, что плотность показывает степень сближения частиц, поэтому в более плотных брикетах силы сцепления получают большее развитие. В свою очередь, увеличение плотности структуры валковых брикетов уменьшает развитие неравномерной усадки во время периода постоянной скорости сушки, следовательно, снижается вероятность образования трещин и увеличивается прочность брикетов в ходе сушки. Степень проявления «шокового разрушения» брикетов в третьем периоде сушки напрямую зависит от того, в каком состоянии находится брикет к окончанию второго периода сушки. Таким образом, брикеты, в меньшей мере испытавшие неравномерную усадку во втором периоде сушки, будут более устойчивы к разрушению в третьем периоде сушки. Считается, что слабо уплотненные, пористые материалы обладают более высокой влагопроводностью, чем сильно уплотненные, и должны лучше отводить парогазовую смесь во время сушки и меньше разрушаться, но в случае сушки экструдерных брикетов положительное влияние этого фактора нивелируется отрицательным воздействием неравномерной усадки.

Сделанные выводы подтверждаются экспериментальными данными. Несмотря на то, что влажность экструдерных брикетов составляет 23,7 %, а валковых брикетов 25 %, степень разрушения первых (55,5 % фракции мельче 10 мм) более чем в 2 раза превышает степень разрушения вторых (21,8 % фракции мельче 10 мм). Следовательно, улучшение качества брикетов за счет изменения механизма прессования оказывается даже более важным, чем количество влаги.

Рассматривая результаты выдержки брикетов при 1000 °С, отметим, что визуально разрушения не наблюдалось, но была зафиксирована потеря массы фракции крупнее 10 мм, величина которой оказалась приблизительно равной для всех исследованных брикетов (8,87–11,18 %). Проведенные аналитические расчеты дают вывод, что данное уменьшение массы обусловлено удалением химически связанной воды каолинита Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O.

Рассмотрев химический состав каолиновой глины и предположив, что Al₂O₃ и SiO₂ полностью входят в состав каолинита, рассчитали массовую долю химической влаги каолинита и ее содержание в глине. Определили, что с погрешностью до 1,5-2,0 %, указанному содержанию Al₂O₃ и SiO₂ в каолиновой глине соответствует 15,5 % влаги. Учитывая, что каолинит не является единственным алюмосиликатом каолиновой глины и что в ней всегда содержатся другие минералы, можно считать данный расчет корректным, а предположение верным. Удаление химически связанной влаги через прочную и пористую массу метакаолинита не может вызвать внутренних напряжений, способных разрушить брикет. Следовательно, выдержку при 1000 °С можно считать условно безопасной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наиболее разрушительной стадией термообработки является сушка при температурах около 400 °C. Для снижения вредного влияния сушки можно уменьшить начальное содержание влаги в брикетах, реализовать «мягкие» режимы сушки (с низкими скоростями влагоудаления), использовать валковые прессы с зубчато-желобчатой конфигурацией формующих элементов для брикетирования каолиновой глины перед загрузкой в печь. Для снижения энергозатрат на сушку глины и минимизации изменений в существующей технологической линии предприятия следует признать первые два из вышеуказанных мероприятий нерациональными и рекомендовать третье — брикетирование каолиновой глины в валковых прессах.

Библиографический список

1. Зеленюк, Т. В. Исследование влияния вакуумирования каолиновых масс на физико-механические свойства шамота кускового / Т. В. Зеленюк, А. С. Юдин, Ж. Вандерстен, О. Б. Стародумова // Вестник ХПИ: химия, химическая технология и экология : сб. науч. тр. — 2008. — Вып. 39. — С. 8–13.

2. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.

3. *Ожогин, В. В.* Основы теории и технологии брикетирования измельченного металлургического сырья / *В. В. Ожогин.* — Мариуполь : ПГТУ, 2010. — 442 с.

4. *Маймур, Б. Н.* Брикетирование металлургического сырья. Актуальность и пути развития метода / *Б. Н. Маймур, А. Ю. Худяков, В. И. Петренко* [и др.] // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». — 2016. — № 1. — С. 74-82.

5. **Зимон, А. Д.** Аутогезия сыпучих материалов / А. Д. Зимон, Е. И. Андрианов. — М. : Металлургия, 1978. — 288 с.

Комплексная задача по выбору рациональной влажности для получения в валковом прессе каолиновых брикетов с удовлетворительными технологическими характеристиками успешно решается при содержании в них влаги на уровне 21 %. При брикетировании глины с такой влажностью удается получить высокий выход целых брикетов из валкового пресса 74 %. Полученные брикеты имеют наибольшую из достигнутых в ходе исследований плотность 2,25 г/см³ и характеризуются удовлетворительной сырой прочностью, равной 5 сбрасываний, которая позволит им выдержать без разрушения транспортировку от валкового пресса до обжиговой печи. Во время термообработки при 400-1000 °C данные брикеты разрушаются меньше (6,59 % фракции мельче 10 мм), следовательно, обжиг таких брикетов будет сопровождаться достаточно низким vносом пыли.

6. **Ковалёв, Д. А.** Теоретические основы производства окускованного сырья / Д. А. Ковалёв, Н. Д. Ванюкова, В. П. Иващенко [и др.]. — Днепропетровск : ИМАпресс, 2011. — 476 с.

7. **Маймур, Б. Н.** Исследование влияния свойств мелкофракционных шихтовых материалов на их уплотнение в валковых брикетных прессах / Б. Н. Маймур, И. Г. Муравьева, В. И. Петренко, С. В. Ващенко // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии : сб. науч. тр. ИЧМ НАН Украины. — Вып. 28. — Киев : Наукова думка, 2014. — С. 310-325.

8. **Худяков, А. Ю.** Влияние содержания бентонита в составе железорудных окатышей на кинетику их сушки / А. Ю. Худяков, Д. А. Ковалев, М. В. Ягольник // Системные технологии : регион. межвуз. сб. науч. тр. — 2009. — № 4 (63). — С. 150-157.

9. **Лыков, А. В.** Теория сушки / А. В. Лыков. — М. : Энергия, 1968. — 472 с. ■

> Получено 10.05.18 © А. Ю. Худяков, С. В. Ващенко, К. В. Баюл, Ю. С. Семенов, 2018 г.



Д. т. н. **А. М. Амдур**, д. х. н. **Р. А. Апакашев**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (🖂), д. т. н. **Н. Г. Валиев**

> ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 553.08:669.213

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОПУТСТВУЮЩЕГО ДРАГОЦЕННОГО МЕТАЛЛА ИЗ ТРУДНООБОГАТИМОГО РУДНОГО СЫРЬЯ СТРОЙИНДУСТРИИ

Исследованы эффективные технологические процессы извлечения сопутствующих ценных компонентов из рудного сырья комбинированием физико-химических способов обогащения с химикометаллургическими методами. Экспериментально установлено, что при нагреве внешним источником тепла дисперсные капли расплавленного драгоценного металла движутся к поверхности руды по порам под действием термокапиллярного давления. После расплавления вмещающей породы капли флотируются пузырьками газа. Разработано пирометаллургическое устройство для извлечения дисперсного драгоценного металла из труднообогатимого минерального сырья в процессе получения литых огнеупорных материалов.

Ключевые слова: труднообогатимое рудное сырье, сырьевая база, силикатно-карбонатная руда, флотация, извлечение золота, коагуляция.

сновные тенденции развития современного горно-металлургического комплекса определяются исчерпанием месторождений полезных ископаемых с высоким содержанием легкообогатимых руд. Поэтому в переработке полезных ископаемых возрастает доля упорных руд и техногенного сырья, характеризующихся низким содержанием ценных компонентов и тонкой вкрапленностью минеральных комплексов. Основные направления научных исследований в этой области — обоснование и разработка эффективных технологических процессов извлечения ценных компонентов из отходов добычи и переработки полезных ископаемых. а также комбинирование физико-химических способов обогащения (гравитация, флотация и т. д.) с химико-металлургическими методами (пиро- и гидрометаллургия, автоклавное выщелачивание и т. д.) [1]. Минеральное рудное сырье месторождений, используемое в производстве стройматериалов и рядовых огнеупоров, а также в керамической и стекольной отрасли, не является исключением. К нему относят кварцкаолиновое сырье, песчано-глинистые массы, а также силикатно-карбонатную руду.

Основой химического состава глинообразующих минералов являются Al₂O₃ и SiO₂. Оксиды

⊠ С. Я. Давыдов E-mail: davidovtrans@mail.ru кремния и алюминия традиционно составляют сырьевую базу производства многих строительных и огнеупорных материалов. Глина содержит один или несколько минералов группы каолинита, монтмориллонита или других слоистых алюмосиликатов, может содержать песчаные и карбонатные частицы. Как правило, породообразующим минералом в глине является каолинит, его состав, мас. %: SiO₂ 47, Al₂O₃ 39, вода 14. При этом важно, что наличие SiO₂ в глинистых рудах, а также в рудах иного типа является косвенным признаком сопутствующего содержания золота. Установлено, что в глинистых рудах, в песчаногравийных месторождениях, в силикатнокарбонатных рудах находятся примеси золота в ассоциированном тонкодисперсном и вкрапленном состоянии.

Отметим, что в последнее время уделяется большое внимание совершенствованию технологии производства керамических стеновых изделий, внедрению в технологический процесс нетрадиционного и техногенного сырья. Одним из экономически выгодных направлений использования глинистого и силикатно-карбонатного минерального сырья является получение на его основе стеновых керамических изделий с высокими эксплуатационными свойствами [2].

Силикатно-карбонатная руда — это монолитная, прочная, мелко-, среднезернистая, преимущественно массивного сложения руда серого, темно-серого и кремово-серого цвета. Руда имеет текстурный рисунок с разноориентированными тонкими трещинами, заполненными оксидами и гидроксидами марганца и железа. Окисленные поверхности руды нередко пористы и имеют сравнительно небольшую плотность. Для силикатно-карбонатных руд с вторичной прожилковой текстурой характерно наличие прожилков разной мощности (0,05–1,5 мм), выполненных карбонатами или оксидами и гидроксидами марганца и железа. Прожилки, выполненные карбонатами, мощностью до 1,5 мм рассекают руду в виде полос, а прожилки мощностью 0,02–0,05 мм образуют ветвистый рисунок [3].

В настоящей работе опыты проводили с силикатно-карбонатной среднезернистой рудой серого цвета. Данная руда характеризуется весьма сложным составом. По результатам проведенного химического и фазового анализа основными породообразующими минералами данной руды являются, мас. %: кальцит 45,8, кварц 18,5, доломит 12,5, плагиоклаз 9,2, мусковит 5,9, пирит 3,6. В качестве второстепенных и редких минералов в руде обнаружены оксиды и гидроксиды железа, такие как гетит, гидрогетит и гематит, суммарное содержание которых составляет 4,5 %. Компонентом руды является золото, его содержание 3,6·10-4 мас. %. Пирит распределен в силикатных и карбонатных породах с ассоциированным с ним тонкодисперсным золотом. По результатам фазового анализа основная часть золота представлена в сростках с сульфидами [4].

В изученной руде золото находится в тонкодисперсном виде (крупность менее 10 мкм). Оно ассоциировано с пиритом и арсенопиритом, а также заключено в кварце и минералах железа и не извлекается цианированием. Эта руда относится к упорным типам руд.

При температурах, превышающих температуру плавления золота и минерального сырья (1300 °C) и выдержке в течение 10 мин распределение частиц золота резко меняется по объему расплава. На поверхности образующегося оксидного расплава (шлака) обнаружены шарообразные выделения металла размером от 1 до 500 мкм и более, которых не было в пробе исходной руды (рис. 1).

В объеме расплава концентрация золота была минимальной. Так как золото практически не вступает в реакции с другими веществами, его химическое взаимодействие с оксидным расплавом будет небольшим, адгезия мала и угол смачивания θ значительно больше 90 град. Поэтому с точки зрения уменьшения свободной энергии системы капельке золота выгодно меньше контактировать с оксидным расплавом и больше с газом, что и реализуется при выделении капель золота на поверхности расплава. Механизмом этого процесса является флотация капелек золота пузырьками газов (рис. 2). При рассмотрении условия флотации, обеспечиваюшего превышение сил межфазного натяжения над силой тяжести, анализируется одна компонента поверхностного натяжения о на границе жидкость - газ, что справедливо для границы твердое тело – жидкость – газ. При флотации капель золота в системе присутствуют две жидкости и газ. Тогда для равновесия на периметре смачивания необходимо, чтобы геометрическая сумма всех трех векторов межфазного натяжения (озш — на границе золото – шлак, оз — на границе золото – газ, $\sigma_{\rm m}$ — на границе шлак – газ) была равна нулю.

Радиусы кривизны верхней (на границе с газом) и нижней (на границе с расплавом плавающей капли) поверхностей из-за разности капиллярных давлений будут неодинаковыми. Давление на нижней поверхности повышено по сравнению с давлением газа на величину гидростатического давления столбика оксидного расплава, в результате чего форма капли искажается. Чтобы записать условие флотации, необходимо проанализировать абсолютные значения всех межфазных натяжений, перечисленных выше. В соответствии с известными данными $\sigma_{3m} = 1450 \text{ мДж/м}^2$ и $\sigma_3 = 1100 \text{ мДж/м}^2$ значи-



Рис. 1. Фотография укрупненных частиц золота, выделенных из труднообогатимого минерального материала: 1 — капли золота; 2 — силикатный расплав



Рис. 2. Схема явления флотации капель золота при продувке оксидного расплава газом: $\sigma_{x_i} \sigma_y$ — проекции межфазного натяжения σ_{mi} , θ — угол смачивания на границе золото – шлак

тельны, а $\sigma_{\rm m}$ = 500 мДж/м² имеет меньшую величину. Треугольник межфазных натяжений в нашем случае получается остроугольным, а угол смачивания θ близок к 140 град. Это означает, что излом поверхности капельки золота на трехфазной границе будет не столь большим, поверхность золото - газ не очень отличается от продолжения поверхности золото – оксидный расплав. Схема межфазных натяжений будет подобна случаю с твердым золотом (см. рис. 2). Флотация имеет место, если межфазное натяжение на границе шлак – газ σ_π, действующее по периметру смачивания. больше силы тяжести с учетом силы Архимеда. Тогда условие флотации для шарообразных капель радиуса *R* запишется в виде:

$$2\pi R\sigma_{\rm m} \cos\theta > 4/3\pi R^3 g(\rho_{\rm Au} - \rho_{\rm m}), \tag{1}$$

где $\rho_{Au}, \, \rho_{\rm m} -$ плотности золота и оксидного расплава (шлака) соответственно.

Уравнение (1) выполняется для капель золота радиусом R = 1-100 мкм.

Капли золота будут флотироваться пузырьками газа, если

$$V_g \rho_p > V_{\rm Au} \rho_{\rm Au}, \tag{2}$$

где V_g, V_{Au} — объем пузырька и капли золота соответственно; ρ_p — плотность газа в пузырьке.

Плотность золота примерно в 8 раз больше плотности оксидного расплава, следовательно, радиус флотирующих капелек золота пузырями должен по крайней мере в 2 раза превышать их радиус. Изучение микрофотографий (см. рис. 1) оксидного расплава после нагрева до 1300 °С показало присутствие пузырьков радиусом 750 мкм, что достаточно для флотации крупных капель золота в соответствии с условием (1).

В процессе флотации идет коагуляция капелек золота, так как их размеры на поверхности шлака после охлаждения значительно превышают исходные, достигая в ряде случаев R = 500 мкм и более.

В пробе исходной руды, не подвергавшейся продувке газом, золото на поверхности расплава не обнаружено. Это указывает на определяющую роль флотации для выделения золота на поверхности расплава.

Таким образом, в процессе нагрева внешним источником тепла дисперсные капли золота движутся к поверхности руды по порам под действием термокапиллярного давления. После расплавления минерального сырья они флотируются пузырьками газов. В процессе флотации идет коагуляция. В результате происходит концентрирование золота на поверхности образующегося оксидного расплава (шлака) и укрупнение частиц до размеров, позволяющих извлекать частицы золота гравитационными и другими методами.

Апробация устройства для извлечения золота из труднообогатимого материала (рис. 3) осуществлена в лабораторных условиях. Руду измельчали до крупности 25-50 мм, наполняли ею термостойкую емкость из корунда 2 вместимостью 2,5 л [5], помещенную в источник нагрева 1 (камерную печь). После нагрева печи до 1300 °С и плавления минерального сырья уровень расплава в горловине 3 термостойкой емкости доводили до уровня, превышающего подвижный дозатор 4. Для этого через технологическое отверстие в верхней части печи в термостойкую емкость вносили необходимые добавки руды. Затем через патрубок 9 и газопроницаемую огнеупорную капиллярную вставку 10 в образовавшийся расплав подавали газ под давлением.

Режим продувки контролировали визуально через технологическое отверстие в верхней части печи. Продувку расплава осуществляли в течение 20 мин. После завершения продувки подвижным дозатором 4 перекрывали горловину 3 термостойкой емкости 2 и одновременно прекращали подачу газа. Отсеченная порция расплава объемом 200 см³ была обогащена в процессе флотации укрупненными каплями золота. Затем расплав после открытия шиберного затвора 5 сливали через сливной желоб 7



Рис. 3. Схема устройства для извлечения золота из труднообогатимого материала: 1 — источник нагрева материала до расплавленного состояния; 2 — термостойкая емкость; 3 — горловина; 4 — дозатор; 5 — отсекатель в виде шиберного затвора; 6 — поверхность расплава; 7 — желоб; 8 — емкость отделителя; 9 — патрубок для подачи газа; 10 — газопроницаемая огнеупорная вставка; 11 — шиберный затвор; 12 — сливной трубопровод; 13 — карман

в отдельную емкость для охлаждения и последующего отделения частиц золота от пустой породы. Оставшийся в термостойкой емкости расплав, открыв шиберный затвор 11, выпускали через сливной трубопровод 12 в огнеупорный тигель. Первую порцию этого расплава, концентрирующуюся в кармане 13 и содержащую капли золота, соединяли с порцией расплава объемом 200 см³ из дозатора для извлечения золота. Последующие порции расплава использовали для получения литых огнеупорных блоков. Геометрическую форму блоков задавали используемой для кристаллизации расплава литейной формой.

После слива и кристаллизации первой порции расплава наличие частиц золота в полученном материале фиксировали с помощью оптиче-

Библиографический список

1. **Чантурия, В.** А. Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья : материалы Междунар. науч. конф. «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья» (12–15 сентября 2017 г., г. Красноярск) / В. А. Чантурия, А. П. Козлов. — Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2017. — С. 3–6.

2. **Солодкий, Н. Ф.** Сырьевые материалы и пути повышения эффективности производства строительной керамики / Н. Ф. Солодкий, А. С. Шамриков // Стекло и керамика. — 2009. — № 1. — С. 26–29.

3. Соколова, В. Н. Минералого-технологическое обоснование способов комплексной химикометаллургической переработки труднообогатимого марганцевого сырья / В. Н. Соколова, Т. А. Мартынова, ского микроскопа Axio Image. Установлено, что на поверхности закристаллизовавшегося расплава наблюдаются шарообразные выделения золота размером 500 мкм и более, которых не было в пробах исходной руды.

Установлена промышленная применимость предложенного устройства для обогащения золотосодержащего материала с использованием термокапиллярного эффекта и флотации для последующего извлечения золота из труднообогатимого золотосодержащего минерального сырья и техногенных образований. Предлагаемое устройство обеспечивает увеличение размера частиц дисперсного золота за счет коагуляции капель золота в процессе флотации при продувке пузырьков газа через расплав золотосодержащего материала.

Ю. Н. Лосев // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. — Петрозаводск, 2009. — С. 32-40.

4. *Матушкина, А. Н.* Способ извлечения золота из труднообогатимых руд с помощью температурной обработки / А. Н. Матушкина, А. М. Амдур // Известия вузов. Горный журнал. — 2014. — № 5. — С. 129–132.

5. **Пат. 161572 Российская Федерация.** Устройство для обогащения золотосодержащего материала / Амдур А. М., Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Матушкина А. Н. — № 2015131439; заявл. 28.07.15; опубл. 27.04.16, Бюл. № 12.

Получено 22.12.17 © А. М. Амдур, Р. А. Апакашев, С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Д. х. н. А. В. Беляков (🖾), Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени. Д. И. Менделеева», Москва, Россия

удк 666.3-127:549.517.1]:666.368 ПРОНИЦАЕМАЯ КЕРАМИКА С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ ТРЕХФРАКЦИОННОГО ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕНОГО КОРУНДА И СВЯЗКОЙ ИЗ ФАРФОРА

Подбором зернового состава получены пористые проницаемые материалы с наполнителем из электроплавленого корунда со связкой из фарфоровой массы ПФЛ-1. Образцы с улучшенным комплексом свойств были изготовлены при введении в состав 5 мас. % связки из фарфора (сверх 100 % наполнителя) после обжига при 1450 °C. Предел прочности при изгибе образцов 14,6 МПа, открытая пористость 44 %, коэффициент газопроницаемости 0,85 мкм².

Ключевые слова: пористая проницаемая керамика, электроплавленый корунд (ЭПК), связка из фарфора, керамические свойства, газопроницаемость.

введение

Развитие новых областей техники потребовало создания материалов с высокими эксплуатационными параметрами. Одним из таких материалов является пористая керамика, которая наряду с заданной проницаемостью обладает высокоогнеупорными свойствами. Такая керамика необходима для изготовления высокотемпературных фильтров, диафрагм для электролитических процессов и продувки газами расплавленных сред, матриц для пропитки катализаторами и электролитами для проведения химических и электрохимических реакций, керамических элементов для разделительных устройств и ряда других целей. Применяемая в различных отраслях промышленности высокоогнеупорная проницаемая керамика должна удовлетворять все более возрастающим и усложняющимся требованиям к механической прочности при различных температурах, коррозионной стойкости к кислым и щелочным средам, расплавленным металлам и солям и, кроме того, должна иметь один или несколько определенных интервалов размеров пор и открытую сообщающуюся пористость [1-3].

Таким возросшим, а часто и противоречивым требованиям не могут в полном объеме удовлетворять те пористые керамические материалы, для получения которых в качестве связки

> ⊠ А. В. Беляков E-mail: av_bel@bk.ru

используют различные виды глин или жидкое стекло. Поэтому возникла потребность в создании пористой керамики из чистых оксидов, не содержащих примесей, ухудшающих свойства основного материала. Существующую пористую керамику на основе чистых оксидов в основном применяют как высокотемпературную теплоизоляцию, и ее структура часто не очень подходит для использования в качестве фильтров [4]. Основной характеристикой пористых материалов для фильтрации является их проницаемость к флюидам. Значение коэффициента проницаемости дает возможность оценить способность пористого керамического тела пропускать флюид при наличии перепада давления; его определяют экспериментально или при помощи эмпирических уравнений [5].

В статьях [6, 7] описаны керамические свойства, прочность и коэффициент газопроницаемости керамических образцов с наполнителем из двухфракционных порошков ЭПК и фарфоровой связки. При этом открытая пористость и газопроницаемость образцов несколько уменьшались по сравнению с аналогичными показателями образцов с наполнителем из монофракционных порошков, но оставались достаточно высокими; прочность заметно увеличилась, но не превысила 15 МПа. Поэтому с учетом полученных результатов было решено применить трехфракционные составы ЭПК.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для двухфракционных составов наибольшая прочность образцов на фарфоровой связке была получена при соотношении крупной

фракции наполнителя к мелкой 50/45 [8]. Однако при этом уменьшались прочность и газопроницаемость. Мелкая фракция способствовала повышению внутреннего и внешнего трения при прессовании образцов. Это приводило к образованию в заготовке областей локальных уплотнений, которые объединялись в каркас, воспринимающий на себя усилие прессования. Уменьшение давления прессования способствовало повышению пористости и газопроницаемости. Поэтому было принято решение изучить состав с близким к указанному в статье [8] соотношением крупной фракции ЭПК к мелкой, прессовать заготовки при 25 МПа, а размер крупной фракции уменьшить до 60-80 мкм. На основании этих соображений соотношение фракций ЭПК было выбрано следующим, мас. %*: фракции 60-80 мкм 50, 20-40 мкм 10, 10-20 мкм 40. Кроме того, для оценки роли самой мелкой фракции ЭПК (10-20 мкм) был выбран состав, состоящий преимущественно (на 80 %) из нее, %: 60-80 мкм 5, 20-40 мкм 15, 10-20 мкм 80. Присутствие небольшого количества более крупных фракций должно было влиять на реологию массы и способствовать упрочнению образующегося каркаса.

Для исследования были изготовлены образцы с наполнителями из трехфракционных порошков ЭПК. В качестве связки использовали порошки фарфоровой массы (гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ-1 (ПФЛ — полуфарфор литейный). Химический состав ПФЛ-1, %: SiO₂ 67,0, Al₂O₃ 21,8, Fe₂O₃ 0,47, TiO₂ 0,5, CaO 0,45, MgO 0,3, K₂O 1,7, Na₂O 0,9; ∆*m*_{прк} 6,8 % [9]. Высушенную фарфоровую массу смешивали с ЭПК сухим способом в корундовом барабане с корундовыми мелющими телами в течение 3 ч, соотношение мелющие шары:материал 1:1. Заготовки прессовали под давлением 25 МПа и обжигали при 1450 и 1500 °C. Содержание связки из фарфора 3 и 5 % сверх 100 % наполнителя. Состав образцов приведен в табл. 1.

Для приготовления формовочной массы в качестве временной технологической связки использовали водный раствор поливинилового спирта (5%). Связку вводили в количестве 7% от массы шихты. Раствор поливинилового спирта

* Здесь и далее указаны массовые доли, %.

Таблица. 1. Состав опытных образцов

				•
Номер	Содерж ЭПК,	кание наполнителя %, фракции, мкм		Содержание связки из фарфора
состава	10-20	20-40	60–80	(сверх 100 % наполнителя), %
1	40	10	50	5
2	40	10	50	3
3	80	15	5	5
4	80	15	5	3

добавляли небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажненную и тщательно перемешанную массу подвергали дополнительной гомогенизации, протирая через сито № 3. Из полученной формовочной массы методом одноосного полусухого прессования изготовляли балочки размерами 60×15×6,5 мм и диски диаметром 20 и высотой 5 мм. Образцы сушили при 80 °С в течение 24 ч, а затем обжигали на воздухе в печи с нагревателями из хромита лантана. Далее образцы нагревали до 700 °C со скоростью 2 °C/мин и с выдержкой в течение 2 ч при максимальной температуре. У спеченных образцов определяли открытую пористость $\Pi_{\text{отк}}$, среднюю плотность ρ_{cp} , прочность при трехточечном изгибе $\sigma_{\mu_{3T}}$ и коэффициент газопроницаемости Кгаз по методикам, описанным в публикации [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения $\Pi_{\text{отк}}$, $\rho_{\text{ср}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ спеченных трехфракционных образцов со связкой из фарфора, обожженных при 1450 и 1500 °C, приведены в табл. 2.

Обжиг при 1450 °С. Самый высокий $\sigma_{\rm изг}$ (14,6 МПа) получен у образцов из смеси фракций ЭПК 10–20, 20–40 и 60–80 мкм в соотношении 80/15/5 с 5 % связки — состав 3 (см. табл. 2). При снижении содержания связки от 5 до 3 % прочность образцов значительно уменьшалась. С увеличением содержания связки от 3 до 5 % у образцов составов 2 и 1 $\sigma_{\rm изг}$ повысился от 8,2 до 8,8 МПа, составов 4 и 3 — от 10,7 до 14,6 МПа. С увеличением содержания связки от 3 до 5 % $\Pi_{\rm отк}$ немного уменьшилась: у образцов составов 2 и 1 от 44 до 43 %, составов 4 и 3 от 45 до 44 %. Максимальное значение $\Pi_{\rm отк}$ (45 %) показали образцы из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 с 3 % связки — состав 4 (см. табл. 2).

Обжиг при 1500 °С. Самый высокий $\sigma_{\rm изг}$ (18,2 МПа) получен у образцов из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 с 5 % связки — состав 3 (см. табл. 2). При снижении содержания связки от 5 до 3 % прочность образцов значительно уменьшилась. С увеличением содержания упрочняющих связок системы SiC-MgO (2:1) от 3 до 5 % $\sigma_{\rm изг}$ повысился у образцов составов 2 и 1 от 8,6 до 9,4 МПа, составов 4 и 3 — от 13,4 до 18,2 МПа (см. табл. 2). Максимальное значение $\sigma_{\rm изг}$ (18,2 МПа) показали образцы из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 с 5 % связки — состав 3 (см. табл. 2).

С увеличением содержания связки от 3 до 5 % у образцов составов 4 и 3 $\Pi_{\text{отк}}$ уменьшилась от 41 до 39 %. Максимальное значение $\Pi_{\text{отк}}$ (41 %) показали образцы из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 с 3 % связки — состав 4 (см. табл. 2). В образцах из смеси фракций ЭПК в соотношении 40/10/50 с 3 и 5 % связки $\Pi_{\text{отк}}$ значительно снизи-

Номер состава	Соотношение фракций ЭПК (10–20 мкм) / (20–40 мкм) / (60–80 мкм)	Содержание связки (сверх 100 % наполнителя), %	П _{отк} , %	ρ _{ср} , г/см ³	σ _{изг} , МПа
		Температура обжига	1450 °C		
1	40 / 10 / 50	5	43	2,15	8,8
2	40 / 10 / 50	3	44	2,15	8,2
3	80 / 15 / 5	5	44	2,16	14,6
4	80 / 15 / 5	3	45	2,16	10,7
		Температура обжига	1500 °C		
1	40 / 10 / 50	5	39	2,35	9,4
2	40 / 10 / 50	3	40	2,33	8,6
3	80 / 15 / 5	5	39	2,36	18,2
4	80 / 15 / 5	3	41	2,31	13,4

Таблица. 2. Керамическ	ие свойства и прочнос	ть образцов со связ	зкой из фарфора.	обожженных при	1450 и 1500 °C

лась (от 44 до 39 %) при повышении температуры обжига от 1450 до 1500 °С, но при этом значительно возросла их прочность; у образцов из смеси фракций ЭПК в соотношении 80/15/5 также наблюдалось снижение $\Pi_{\text{отк}}$ (от 45 до 39 %).

Показатели $K_{\text{газ}}$, $\Pi_{\text{отк}}$, $R_{\text{пор}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ образцов из трехфракционных порошков на основе ЭПК со связкой из фарфора, обожженных при 1450 и 1500 °С, приведены в табл. 3. При температуре обжига 1450 и 1500 °С в зависимости от соотношения фракций ЭПК (40/10/50 и 80/15/5) $K_{\text{газ}}$ образцов существенно различается. Максимальный $K_{\text{газ}}$ (1,45 мкм²) показали образцы состава 40/10/50 с 3 % связки, обожженные при 1450 °С. Их $\Pi_{\text{отк}}$ составила 44 %, но $\sigma_{\text{изг}}$ невысок (8,2 МПа). Более предпочтительны образцы состава 80/15/5 с 3 % связки, обожженные при 1500 °С. Их $K_{\text{газ}}$ 0,91 мкм², $\sigma_{\text{изг}}$ 13,4 МПа, $\Pi_{\text{отк}}$ 41 %.

В смесях ЭПК (40/10/50) с 3 и 5 % связки при изменении температуры обжига $K_{\rm ras}$ изменился от 0,91 до 1,45 мкм². При повышении температуры спекания от 1450 до 1500 °С значительно возрастала прочность. При этом с повышением содержания связки от 3 до 5 % $\sigma_{\rm изr}$ увеличился с ростом температуры обжига от 8,2 до 8,6 МПа и от 8,8 до 9,4 МПа соответственно. У образцов составов 80/15/5 при повышении содержания связки от 3 до 5 % газопроницаемость уменьшалась, а прочность увеличивалась. С повышением содержания связки и температуры спекания $K_{\rm ras}$ образцов изменялся в интервале от 0,81 до 1,02 мкм². При этом $\sigma_{\rm изr}$ с ростом температуры от 1450 до 1500 °С увеличивался от 14,6 до 18,2 МПа (5 % связки) и от 10,7 до 13,4 МПа (3 % связки).

Из табл. З видно, что у исследованных трехфракционных составов наполнителя (40/10/50 и 80/15/5) повышение содержания связки от 3 до 5 % и температуры обжига от 1450 до 1500 °С приводило к снижению $K_{\text{газ}}$, $\Pi_{\text{отк}}$ и повышению $\sigma_{\text{изг}}$. Это связано с уплотнением керамики и изменением ее структуры. Однако относительные изменения этих показателей существенно различались в зависимости от состава наполнителя. При этом $K_{\text{газ}}$ меняется почти симбатно со средним радиусом проницаемых пор $R_{\text{пор}}$. Понятно, что с увеличением $R_{\text{пор}}$ будет повышаться газопроницаемость.

Как и предполагалось, повышенное содержание мелкой фракции приводило к повышению плотности и прочности и снижению газопроницаемости. Образцы состава 80/15/5 оказались наиболее структурно-чувствительными по прочности к повышению температуры обжига и содержания связки. Образцы состава 80/15/5 с содержанием связки 5 %, обожженные при 1500 °С, показали максимальный о_{нзг} (18 МПа), однако у этих образцов был минимальный *К*_{газ} (0,81 мкм²). Образцы состава 40/10/50, близкого по соотношению крупной и мелкой фракций к оптимальному для двухфракционных составов,

Таблица 3. Газопроницаемость,	керамические	свойства и	и прочность	образцов с	о связкой и	з фарфора,	обожжен-
ных при 1450 и 1500 °C							

Соотношение фракций ЭПК (10–20 мкм) / (20–40 мкм) / (60–80 мкм)	Содержание связки (сверх 100 % наполнителя), %	$K_{ m ras}$, мкм 2	$\Pi_{\scriptscriptstyle \mathrm{OTK}}$, %	$R_{ m nop}$, мкм	σ _{изг} , МПа		
Температура обжига 1450 °С							
40 / 10 / 50	5	1,12	43	1,92	8,8		
40 / 10 / 50	3	1,45	44	2,14	8,2		
80 / 15 / 5	5	0,85	44	1,67	14,6		
80 / 15 / 5	3	1,02	45	1,81	10,7		
Температура обжига 1500 °С							
40 / 10 / 50	5	0,91	39	1,83	9,4		
40 / 10 / 50	3	1,26	40	2,13	8,6		
80 / 15 / 5	5	0,81	39	1,78	18,2		
80 / 15 / 5	3	0,91	41	1,79	13,4		

26

показали максимальную газопроницаемость (1,46 мкм²) при содержании связки 3 % и обжиге при 1450 °С, однако их о_{изг} составлял 8 МПа. Эти образцы оказались наиболее структурночувствительными по коэффициенту газопроницаемости к повышению температуры обжига и содержания связки. Наименее структурночувствительным свойством к содержанию связки, температуре обжига и даже зерновому составу наполнителя оказалась открытая пористость; при этом она находилась в пределах 39-45 %.

Фарфоровая связка является менее прочной, чем зерна ЭПК. Кроме того, ТКЛР фарфора обычно меньше, чем у корунда. В результате при охлаждении в связке возникают растягивающие напряжения, уменьшающие ее прочность. Увеличение прочности связки — путь

Библиографический список

1. *Rice, R. W.* Porosity of ceramics / *R. W. Rice.* — New York : Marcel Dekker, Inc., 1998. — 539 p.

2. *Hatsuki, S.* Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts / *S. Hatsuki, S. Taro, H. Yoshihiro //* Journal of Asian Ceramic Societies. — 2013. — Vol. 1. — P. 368–373.

3. **Toshihiro**, **I.** Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores / *I. Toshihiro*, *K. Yoshikazu*, *N. Akira* // Journal of the European Ceramic Society. — 2007. — Vol. 27. — P. 53–59.

4. *Moreira, E. A.* The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams / *E. A. Moreira, J. R. Coury* // Brazilian Journal of Chemical Engineering. — 2004. — Vol. 21. — P. 100–110.

5. *Беркман, А. С.* Пористая проницаемая керамика / *А. С. Беркман.* — М. : Стройиздат, 1969. — 170 с.

6. **Беляков, А. В.** Влияние добавки фарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленого корунда / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 43-47.

Belyakov, A. V. Effect of adding porcelain on properties of porous ceramic based on electromelted corundum / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, \mathbb{N} 6. — P. 609–613.

7. **Беляков, А. В.** Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленого корунда с фарфоповышения прочности пористой керамики, состоящей из зерен ЭПК. Перспективно введение в фарфоровую массу добавок, повышающих ее прочность и ТКЛР до ТКЛР корунда. При переходе на трехфракционные составы уплотнение керамики возрастает. Это приводит к тому, что $K_{\text{газ}}$ трехфракционных составов ниже, чем при использовании двух- и монофракционных составов.

Применение в качестве наполнителя смеси трех фракций ЭПК позволило изготовить достаточно проницаемую и прочную керамику спеканием на воздухе при 1450–1550 °С с фарфоровой связкой. Полученные виды проницаемой керамики перспективны для использования в качестве фильтров и подложек керамических мембран, применяемых при высоких механических нагрузках.

ровой связкой / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 34–37.

Belyakov, A. V. Varying the granulometric composition of an electrofused-corundum-based ceramic with a porcelain binder to control its open porosity and strength / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, \mathbb{N} 1. — P. 77–80.

8. **Беляков, А. В.** Влияние зернового состава порошков электроплавленого корунда с фарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Ауне Мин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 39–43.

Belyakov, A. V. Effect of electrocorundum powder grain size composition with a porcelain binder on porous ceramic gas permeability and strength / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 4. — Р. 390–394. 9. "КЕРАМИКА ГЖЕЛИ" [официальный сайт]. URL: https://ceramgzhel.ru/katalog/keramicheskiemassyi/668.html.

10. Андрианов, Н. Т. Практикум по химической технологии керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с. ■

Получено 26.01.18 © А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



61-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОЛЛОКВИУМ ПО ОГНЕУПОРАМ 26–27 сентября 2018 г. EUROGRESS, г. Аахен, Германия *ecref.eu*

А. В. Заболотский¹ (🖂), к. т. н. Л. М. Аксельрод², Д. А. Марченко¹

 OOO «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия
 ΦГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 666.974.2.66.047.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ВЛАГИ В ОГНЕУПОРНОМ БЕТОНЕ ПРИ СУШКЕ С ПОМОЩЬЮ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР

Рассмотрен процесс сушки огнеупорного бетона с применением статистической перколяционной модели его структуры. Учтены различные механизмы удаления влаги на разных этапах процесса, в том числе диффузия в твердой фазе и движение по открытым порам. Определены температурные интервалы, в которых преобладают механизмы движения влаги в бетонах. Продемонстрировано применение модели к расчету удаления влаги из реальной бетонной футеровки или изделия из бетона. Перколяционная модель бетона применена к анализу графиков потери массы для плотных бетонов и расчету коэффициентов диффузии воды в бетонах в разных условиях.

Ключевые слова: текстура, огнеупорные бетоны, перколяция, моделирование, проницаемость, сушка.

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорные сухие массы на стадии выполнения футеровки теплового агрегата затворяются водой, которая должна быть удалена в процессе ввода оборудования в эксплуатацию до начала применения при высокой температуре. При нагреве футеровки пары воды в порах материала создают равновесное давление, растущее с температурой, сравнимое с механической прочностью огнеупора. Таким образом, существует вероятность разрушения материала, в том числе взрывного [1]. При этом давление паров воды является движущей силой процесса сушки, соответственно, его значение должно быть максимально возможным.

Скорость испарения воды зависит от нескольких факторов, в том числе от химического состава связующего, определяющего количество влаги в начальный момент сушки, текстуры (поровой структуры) материала и его теплофизических свойств (теплопроводности, теплоемкости, а также температуры и влажности, при которых находился бетон между окончанием заливки и началом нагрева). Моделирование текстуры материала является сложной математической задачей, поскольку реальные материалы обладают нерегулярной тексту-

> ⊠ A. B. Заболотский E-mail: azabolotskiy@magnezit.com

рой. Создание модели, точно воспроизводящей реальную текстуру материала, практически невозможно на современном уровне развития техники из-за отсутствия методов трехмерного исследования текстуры плотного материала. На практике исследователи имеют дело с двумерными срезами, представленными фотографиями шлифов, кроме того, каждое огнеупорное бетонное изделие обладает собственной уникальной текстурой [2].

Выполнено трехмерное моделирование текстуры огнеупорного бетона путем случайного распределения пустот в расчетной области и определены необходимые геометрические характеристики, описывающие их взаимное расположение. Для построения геометрической модели текстуры материала применили теорию протекания (перколяции), описывающую проницаемость материала [3]. Исходными данными для построения модели являлись результаты микроструктурного анализа, измерения плотности и пористости образцов. Предложенные модели использованы для симуляции различных механизмов удаления воды из материала, которые реализуются в разных перекрывающихся диапазонах температуры, т. е. зачастую протекают одновременно.

Химический состав и предыстория (в случае бетона это температурно-влажностные условия твердения) в основном влияют на соотношение свободной и химически связанной воды на момент начала сушки изделия. Влияние условий твердения на химический состав бетонов подробно изучено, обнаружена корреляция между температурой окружающего воздуха, продолжительностью твердения и типом образующихся гидроалюминатов кальция, а также влагопроницаемостью бетона, т. е. текстурой [4–6] (рис. 1).

В связи с тем, что сушка и термообработка бетонных изделий происходят, как правило, в условиях одностороннего нагрева, объект исследования на всем протяжении процесса сушки находится в нестационарном температурном поле, конкретный вид которого полностью определяется граничными условиями (температурами или законами теплообмена на поверхностях изделия) и теплофизическими свойствами самого материала. К настоящему времени разработан и внедрен математический аппарат для температурных расчетов, основанный на методе конечных элементов (FEM). Результат применения FEM к моделированию температурного поля в бетоне при нагреве рассмотрен, например, в статье [7].

Задача оптимизации сушки футеровки или изделия (pre-cast) из огнеупорного бетона сводится к определению необходимых граничных условий для тепловой задачи (режима нагрева), при которых происходит полное удаление воды за ми-



Рис. 1. ДТА глиноземистых бетонов в зависимости от температуры твердения, °С: a - 5; $\delta - 20$; s - 40; e - 60 [5]

нимальное время без превышения критического уровня температуры для влажных зон объекта.

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГИДРАТАЦИИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

При использовании высокоглиноземистых цементов конечный фазовый состав материала зависит от условий, в которых происходит твердение бетона. Вяжущими фазами промышленных высокоглиноземистых цементов являются СА, $C_{12}A_7$ и CA₂ (здесь и далее С — CaO, A — Al₂O₃, H — H₂O). Основной вяжущей фазой такого цемента является СА, остальные присутствуют в ограниченном количестве и мало влияют на конечный фазовый состав материала, однако существенно влияют на скорость процесса твердения. Более того, в конечном итоге все три исходных компонента гидратируются до C₃AH₆ и AH₃ — все остальные гидраты являются метастабильными.

При температуре окружающей среды ниже 10 °C [8] гидратация цемента осуществляется в соответствии со следующей реакцией:

$$CA + 10H \to CAH_{10}.$$
 (1)

САН₁₀ метастабилен и со временем или при нагревании переходит в C₂AH₈:

$$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H.$$
 (2)

Продукты реакции (2) также нестабильны и разлагаются по схеме:

$$3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H.$$
 (3)

Результирующая реакция при относительно низкой температуре выглядит следующим образом [4]:

$$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3. \tag{4}$$

В интервале 10-27 °С наряду с реакциями (1)-(4) происходит прямое формирование C₂AH₈ из CA:

$$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3, \tag{5}$$

при 27-40 °С [9] этот процесс основной (с последующей дегидратацией по реакции (3)). При температуре выше 40 °С происходит прямое образование C_3AH_6 , а процессы (1)-(5) не происходят: 3CA + 12H \rightarrow C₃AH₆ + 2AH₃. (6)

Скорость образования конечных продуктов гидратации высокоглиноземистых цементов зависит от температуры, при которой протекает процесс: при температуре ниже 20 °C это требует нескольких месяцев, а при температуре выше 50 °C — завершается в течение нескольких минут [10]. Однако с технической точки зрения твердение глиноземистого бетона при повышенной температуре нежелательно, так как при прямом образовании C₃AH₆ прочность бетона составляет не более 50 % от прочности изделий, получаемых при более низких температурах через образование промежуточных гидроалюминатов кальция [11]. Все это относится к случаю твердения цемента во влажных условиях.

Таким образом, при температуре ниже 10 °C для гидратации бетона требуется 10 моль воды на каждый моль CaO вяжущего, в интервале 10-40 °C — от 5,5 до 10 моль, а выше 40 °С — 4 моль воды. В массовом соотношении количество воды должно превышать количество CaO в сухой смеси в 3,2 раза при низкой и в 1,3 раза при высокой температуре. Твердение глиноземистых бетонов в производственных условиях происходит при 15-25 °C. а содержание СаО в современном низкоцементном бетоне составляет около 2 %, соответственно, стехиометрическое количество воды затворения составляет 3,5-5,0 %. Фактически количество вводимой воды отличается в большую сторону на 1-2 % (от массы сухой смеси) от рассчитанного по стехиометрии. Соответственно, на момент начала термообработки изделий они содержат около 2 % химически не связанной воды и 3-5 % химически связанной. При нагревании химически связанная вода переходит в свободное состояние путем дегидратации по реакциям (2) и (3), а также при температуре выше 200 °С происходит разложение стабильных гидроалюминатов кальция: при 210-300 °C разлагается АН₃ и при 240-370 °С — С₃АН₆ [12-14].

Метастабильные гидроалюминаты при 50-100 °C в течение нескольких минут переходят в стабильный C₃AH₆ или дегидратируются при 80-200 °C [12, 15-17]. Причем дегидратация САН₁₀ завершается до 120 °С, а С₂АН₈ дегидратируется в интервале 170-195 °C. На рис. 2 показан график изменения количества свободной воды в материале, образующейся при разложении гидроалюминатов кальция, в зависимости от температуры для разных условий твердения (по данным ДТА, приведенным в работе [5]): количество выделяющейся воды приведено в молях на 1 моль СаО, избыточно введенная вода не учитывалась. При температуре выше 370 °С все гидроалюминаты становятся нестабильными, однако при выполнении дифференциальнотермического анализа (ДТА) выделение воды из бетонных смесей наблюдается при 550 °С и выше, что, по-видимому, следует связывать со скоростью подъема температуры в измерительной ячейке дериватографа.

Необходимо отметить, что влажность, определенная по данным рис. 2, должна быть увеличена на количество воды, введенной сверх стехиометрии, и уменьшена на количество воды, потерянной в результате сушки к моменту исследования. Причем потери воды при сушке будут неодинаковы для слоев материала, расположенных на разной глубине от поверхности изделия. Вывести аналитическую формулу для этой величины не представляется возможным, соответственно, ее определение является одной из задач численного моделирования.



Рис. 2. Образование свободной влаги за счет термического разложения гидроалюминатов кальция в зависимости от температуры твердения бетона, °С: ■ — ниже 10; ● — 27-40; ▲ — выше 40

В настоящее время производителями бетонов разработаны модифицирующие добавки, которые подавляют образование кристаллических фаз при твердении бетонов, приводя к образованию аморфного геля [18]. При этом образующаяся аморфная фаза высвобождает воду уже при температурах ниже 150 °C. Эта фаза обладает мелкими канальными порами, порядок размера которых составляет около 10⁻⁸ м [19]. Также для создания непрерывной канальной пористости в огнеупорных бетонах широко применяются полимерные выгорающие волокна, при этом диаметр образующихся пор имеет порядок 10⁻⁶ м.

ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В ПОРИСТОМ КЕРАМИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

Процесс сушки огнеупорного бетона описыобщими закономерностями вается сушки капиллярно-пористого тела [20] и складывается из периодов постоянной и уменьшающейся скорости сушки. Период постоянной скорости сушки соответствует испарению влаги всей поверхностью изделия, причем как влаги, изначально находившейся вблизи поверхности (в начале процесса сушки), так и влаги, поступающей к поверхности в первый период за счет капиллярных явлений. В дальнейшем скорость сушки снижается за счет того, что поверхностный слой материала существенной толщины высох и доставка влаги из более глубоких слоев происходит медленнее, чем ее испарение с поверхности [1]. Далее происходит диффузия влаги из закрытых пор в полости, имеющие выход на поверхность, а также происходят дегидратация гидроалюминатов кальция и движение освободившейся влаги как в твердом теле, так и по полостям. Здесь и далее будем называть одиночной порой — сферическую пустоту в материале, размер которой определяется по результатам микроструктурного анализа, стягивающим кластером — множество пор, имеющих общую границу и выходящих на разные грани образца или изделия (стягивающие

30

кластеры обеспечивают проницаемость материала для газов или жидкостей и соответствуют совокупности сообщающихся пор), *изолированным кластером* — множество граничащих друг с другом пор, имеющих выход не более чем на одну поверхность образца или изделия. При этом следует иметь в виду, что капиллярные поры могут относиться как к стягивающим, так и к изолированным кластерам в зависимости от того, являются они сквозными или тупиковыми.

При введении в матрицу выгорающих полимерных волокон или при использовании гелеобразующих добавок возникают дополнительные тонкие канальные поры. При доле таких пор более 0,6 % (точное значение зависит от геометрической формы образующейся поры [21]) все пустоты перечисленных выше типов будут соединены между собой образовавшимися капиллярами.

В начальный момент сушки вся химически не связанная вода находится в порах, при этом свободная вода внутри кристаллической решетки отсутствует [22]. Таким образом, испарение воды из бетонов включает следующие этапы (зачастую протекающие одновременно):

1. Движение воды или водяных паров по кластерам к поверхности изделия — это сравнительно быстрый процесс, описываемый уравнением Пуазейля [23]:

$$V = \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\Delta P}{h},\tag{7}$$

где V — скорость движения воды в кластере; r — радиус кластера; μ — вязкость воды; ΔP разность давлений между окружающей средой и кластером, учитывающая капиллярное давление, гидростатическое давление и давление паров воды в случае повышенной температуры процесса; h — высота поднятия жидкости в капилляре, или пройденный путь.

Следует учитывать, что вязкость и разность давления в уравнении (7) являются функциями температуры, которая, в свою очередь, в реальных условиях неодинакова для разных участков материала при его сушке. Таким образом, уравнение (7) требует численного решения.

2. Диффузия свободной воды из закрытых пор к поверхности изделия или к ближайшему стягивающему кластеру через слой твердого материала описывается уравнением Фика [24]:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dS,\tag{8}$$

где массоперенос $\frac{dm}{dt}$ через элементарную площадку dS пропорционален градиенту концентрации $\frac{\partial c}{\partial \chi}$ в направлении диффузии, коэффициент пропорциональности D носит название коэффициента диффузии.

3. Разложение гидроалюминатов кальция в интервале 80-370 °C с выделением свободной воды в твердую фазу и последующей диффузи-

ей к ближайшей закрытой поре или к кластеру, аналогично пункту 2 и уравнению (8) при диффузии по твердому телу и уравнению (7) при движении в стягивающем кластере.

Следует отметить, что сам механизм диффузии воды через слой твердого материала не является предметом данного исследования. Для проводимого моделирования необходимо определить только скорость процесса независимо от того, является ли этот процесс результатом движения влаги по наноразмерным капиллярам затвердевшего геля гидроалюминатов кальция (удельная поверхность которых составляет до 400 м²/г, а средний диаметр пор — до 3 нм [25]) или последовательных реакций гидратации и дегидратации оксидов или истинной диффузии воды в кристаллах [26].

Таким образом, в процессе сушки бетона происходят три процесса, протекающие в определенных перекрывающихся интервалах температуры. Моменты начала и окончания этих процессов могут быть зафиксированы по изменению скорости потери массы материалом в процессе сушки [17].

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ БЕТОНА И ЕЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для описания текстуры материала была применена теория протекания (перколяции), разработанная в середине XX в. для исследования электрических свойств механических смесей проводящих и изоляционных материалов [3]. Она также позволяет строить математические модели структуры многофазных материалов. При этом структура керамического, в частности бетонного, материала была представлена в виде двухуровневой модели, на первом уровне которой находятся крупные зерна заполнителя, распределенные в непрерывной матрице, представленной мелкими зернами заполнителя, связующим и порами. Текстура матрицы является вторым уровнем модели и представляет собой взаимопроникающие твердую фазу (мелкие зерна заполнителя и связующее) и фазу пустоты (поры). Причем математический подход к моделированию обоих уровней иерархии материала одинаков. Модель бетона, полученная при помощи теории протекания, показана на рис. 3.

При использовании математической модели текстуры в расчетах удаления воды при сушке материала необходимы данные о средних расстояниях между ее различными элементами, такими как одиночные поры, изолированные кластеры, стягивающие кластеры и произвольные области твердого тела. Исходными данными для вычисления расстояний служат количественные соотношения между порами различных типов в матрице огнеупорных бетонов, показанные на рис. 4. Соотношение пустот разных типов резко изменяется при увеличении общей пористости более 30–33 % (в случае равноразмерных сферических пор),



Рис. 3. Модель текстуры бетона: 1 — крупное зерно заполнителя (все крупные сферы); 2 — твердая часть матрицы; 3 — одиночная пора в матрице; 4 — изолированный кластер (крупная пора, не имеющая выхода на поверхность расчетной области); 5 — стягивающий кластер, выходящий на противоположные грани расчетной области (кластер второго порядка). Микропористость, возникающая при введении полимерных волокон или гелеобразующих модифицирующих добавок, не отражена

что связано с так называемым перколяционным переходом [3], который характеризуется образованием стягивающего кластера, а также является критической точкой для функций расстояний между разными элементами текстуры матрицы бетонов. При наличии вытянутых канальных пор в материале уровень перколяционного перехода значительно сокращается пропорционально соотношению длины и диаметра пор и при значении этого соотношения 1000 и более становится равным приблизительно 0,6 % [21].

Примененная математическая модель огнеупорного бетона предполагает, что все имеюшиеся в материале поры распределены в матрице, а зерна заполнителя не обладают существенной открытой пористостью. Это утверждение выполняется строго для большинства тяжелых бетонов с плотным заполнителем, пористостью которого можно пренебречь, широко применяемых в качестве огнеупоров в черной металлургии. Существенной пористостью заполнителя считают ту, при которой вероятность выхода поровых кластеров на поверхность зерен низка. При проведении вычислительных экспериментов данное условие гарантированно выполнялось в тех случаях, когда открытая пористость составляла менее 5 % (в отдельных случаях данное условие выполнялось



Рис. 4. Распределение пор по типам в зависимости от общей пористости

при открытой пористости до 10 %). В случае бетонов на пористых заполнителях модель требует некоторых уточнений, которые на данный момент оставлены за рамками выполненной работы.

Вторым допущением модели является размерный фактор: считалось, что на ее первом уровне средний размер зерна и средняя толшина слоя матрицы между зернами близки по значению. Согласно данным микроструктурного анализа данное допущение соответствует действительности для огнеупорных бетонов, а для обжиговых материалов оно неверно — в этом случае слой матрицы существенно тоньше и при использовании модели для расчетов обжиговых материалов требуется существенная доработка. В случае введения в материал полимерных волокон или образования микропор в аморфном геле необходимо рассматривать наложение (суперпозицию) микропор и поровой структуры. смоделированной по описанной выше методике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования диффузии воды в бетоне были выбраны два огнеупорных состава с открытой пористостью 18,5 и 19 % (после сушки при 110 °С в течение 24 ч) и содержанием СаО 1,0 и 0,5 % соответственно, приготовленные с использованием цемента марки Secar 71. Применив данные рис. 4 для двухуровневой модели структуры бетона, получим, что при содержании матрицы в бетоне около 45 об. % (типичная величина для огнеупорного бетона) текстура образцов будет иметь характеристики, приведенные в табл. 1.

В материал вводили 5,5 и 3,9 мас. % воды при содержании 1,0 и 0,5 % СаО соответственно. Об-

Таблица 1. Характеристика текстуры исследованных бетонов, %*

· · · · · ·	•		•	•		
Coottop	Содержание	Открытая	Пористость	Одиночные	Изолированые	Стягивающие
COULTER	CaO	пористость	матрицы	поры	кластеры	кластеры
1	1,0	18,5	40	6	10	84
2	0,5	19,0	42	4	7	89
* Открытая пористость бетона и пористость матрицы указаны в об. % по отношению к объему всего образца и объему ма-						
трицы соответственно; одиночные поры и кластеры разного типа — по отношению к общему объему пор [27].						

разцы формовали и выдерживали в течение 3 сут при комнатной температуре (около 20 °C). Образцы состава 1 выдерживали в воздушно-влажных условиях, а состава 2 просто на воздухе при его естественной влажности. Следует ожидать, что продукты твердения будут содержать САН₁₀, C₂AH₈ и AH₃, т. е. протекают реакции (1), (2) и (5), и соотношение САН₁₀ к C₂AH₈ в продукте составит приблизительно 2:1 [28, 29]. Таким образом, результирующая химическая реакция при 20 °C может быть представлена следующей схемой:

$$4CA + 31H \rightarrow 2CAH_{10} + C_2AH_8 + AH_3,$$
 (9)

при этом стехиометрический расход воды для данных условий составляет 7,75 моль на 1 моль СаО (2,50 и 1,25 мас. % для состава 1 и 2 соответственно). Количество химически не связанной воды составит 3,0 и 2,65 % для составов 1 и 2 соответственно. На рис. 5 приведены графики сушки (потери массы) составов 1 (А) и 2 (Б) при разных температурах. Процедура сушки заключалась в следующем: печь предварительно разогревали до требуемой температуры, а затем в нее помещали образцы, вес которых фиксировали через определенные промежутки времени.

Анализ рис. 5 показывает, что химически не связанная вода практически полностью удаляется при 160 °С за 3 ч, а при 200 °С — за 2 ч, при 120 °С для полного удаления свободной воды оказывается недостаточно 6 ч. Окончанию выделения свободной воды соответствует точка перегиба на графиках потери массы. После указанного времени начинает выделяться вода, образующаяся при разложении гидроалюминатов кальция (прямые восходящие участки графиков для 160 и 200 °С на рис. 5). При этом в начальный момент времени химически связанная вода равномерно распределена в твердой части связующей матрицы бетона. Кривые для 160 и 200 °С для обоих составов имеют выраженные части, соответствующие преобладающим процессам выделения свободной или химически связанной воды. Следует отметить, что некоторое превышение фактических потерь влаги над расчетными на этапе удаления свободной воды, особенно для состава 2, свидетельствует о том, что параллельно протекает процесс разложения гидроалюминатов кальция и удаления химически связанной воды. Для моделирования процесса удаления свободной влаги необходимо пользоваться уравнением (7) с учетом того, что наличие свободной воды в стягивающем кластере будет создавать дополнительное давление водяных паров и, согласно уравнению (8), будет препятствовать разложению гидроалюминатов и диффузии воды в твердой части матрицы.

В случае применения гелеобразующих модифицирующих добавок возникающая в связке пористость позволяет удалить через капилляры практически всю свободную воду в течение 1 ч (согласно экспериментальным данным [18]). Действительно, в случае полностью проницаемой текстуры геля при диаметре поры 1 нм и скорости нагрева 20 град/ч перемещение свободной воды из центра образца к его периферии согласно зависимости (7) произойдет примерно за 500 с. Данная величина не является временем, необходимым для полного удаления свободной воды из образца, поскольку для расчета полного времени требуется учитывать кроме скорости движения воды также суммарную площадь сечения пор геля, их протяженность и объем удаляемой влаги. Подробнее методика расчета времени сушки и результат будут рассмотрены в последующей работе, однако отметим, что время, необходимое для полного удаления свободной воды из образца, рассчитанное по методике авторов настоящей статьи, превышает время перемещения воды от его центра до периферии приблизительно на порядок, т. е. результаты моделирования в целом соответствуют экспериментальным данным.

Далее оценивали расстояние от произвольной точки матрицы до стягивающего кластера, которое согласно теории при отсутствии волокон составляет 0,55 размера элементов расчетной области (среднего размера зерна матрицы или одиночной поры): для обоих составов это расстояние составляет 20–30 мкм. Площадь поверхности стягивающего кластера, определенная методами теории протекания, приведена в табл. 2 [27].

Характерный размер матрицы соответствует среднему расстоянию от произвольной точки



Рис. 5. Графики сушки образцов-кубов с ребром 70 мм состава 1 (а) и 2 (б). Температура, °С, указана на кривых

Состав	Удельная і стягивающего	Характерный размер			
	в матрице	в материале	матрицы, мкм		
1	22000	10000	20		
2	25000	11000	18		

Таблица 2. Геометрические характеристики стягивающего кластера

твердой части матрицы до ближайшей поверхности стягивающего кластера пор. В табл. 2 эта величина рассчитана, исходя из объема и плотности матрицы и площади поверхности стягивающего кластера, а выше в тексте — исходя из размеров зерен матрицы. Таким образом, оба результата являются приблизительными и позволяют только оценить порядок данной величины. Результаты анализа графиков рис. 5 с применением данных табл. 2 и уравнения (8) приведены в табл. 3.

Порядок коэффициента диффузии воды составил 10⁻¹², что отличается от определенного ранее 10⁻¹⁰ [30]. Это объясняется тем, что ранее его определяли для материала как единого целого, т. е. исследовалась диффузия воды в пористом твердом теле; в настоящей работе материал был разделен на твердую фазу (для которой определяли коэффициент диффузии) и поры.

Важным этапом сушки бетонов является эвакуация водяного пара из замкнутых внутренних полостей матрицы — одиночных пор и изолированных кластеров. Быстрое испарение этой влаги и является причиной взрывного разрушения бетонных изделий и футеровок при температуре выше точки кипения воды [31]. Для того чтобы избежать взрывного разрушения, необходимо, используя коэффициент диффузии воды, определенный в табл. 3, и среднее расстояние от закрытых пор до стягивающих кластеров, рассчитать время выдержки при безопасной температуре (определяемой из прочности материала), требуемое для удаления воды из закрытых полостей. В процессе нагрева изделия на производстве следует уделять особое внимание соблюдению именно этого участка графика сушки.

Полученные результаты позволяют обоснованно подходить к разработке режимов сушки бетонных изделий, учитывая скорость удаления влаги при различных температурах (как правило, во время сушки реальные изделия находятся в некотором поле температур и скорость сушки для разных зон изделия фактически оказывается различной), а также размерные факторы — геометрическую форму изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс сушки огнеупорного бетона удовлетворительно описывается моделью сушки капиллярно-пористого тела с перколяционной текстурой. При этом перколяционная модель

Таблица 3. Коэффициент диффузии воды для исследованных бетонов

Состав	Температура, °С	Потери массы, %	Время, ч	Коэффициент диффузии, 10 ⁻¹² м ² /с
1	160	0,150	2	5,13
	200	0,340	3	8,16
2	160	0,044	3	1,27
	200	0,069	4	2,45

позволяет рассчитывать коэффициент диффузии воды через твердую матрицу бетона и с помощью этой величины вычислять необходимое время выдержки бетонного изделия при определенных температурах во время сушки.

При этом необходимо учитывать, что во время сушки реализуются различные механизмы движения влаги в материале:

 движение жидкой воды в стягивающих кластерах при температуре ниже температуры кипения;

– движение пара в стягивающих кластерах;

 разложение гидроалюминатов кальция при 80-370 °С и движение высвободившейся воды к внутренней поверхности стягивающего кластера путем диффузии в твердом теле;

– диффузия свободной воды из замкнутых полостей материала (одиночных пор и изолированных кластеров) — во всем диапазоне температур. При температуре ниже 120–160 °С, когда эвакуация свободной воды из стягивающего кластера происходит медленно, диффузия из замкнутых полостей затруднена вследствие наличия давления водяного пара в стягивающем кластере.

Модель позволяет учесть влияние условий твердения бетона на его конечный фазовый состав и, как следствие, соотношение свободной и химически связанной воды на момент начала термообработки. Кроме того, модель позволяет описывать текстуру и распределение пустот в материале по типам и, соответственно, определять количество влаги в закрытых пустотах, которая ответственна за взрывное разрушение материалов при сушке.

Совместное решение четырех перечисленных задач движения влаги в материале при условии, что давление водяного пара в закрытых пустотах материала не может превышать критической величины, инициирующей рост разрушающей трещины, позволяет определить граничные условия для формирования требуемого температурного поля изделия, т. е. безопасный режим сушки или нагрева для бетона. Введение дополнительного условия, что температура нагрева должна при этом обеспечивать максимальную скорость сушки, дает возможность оптимизации режимов сушки на производстве.

Предложенная модель не противоречит имеющимся многочисленным, в том числе экспериментальным, данным об интенсификации процесса сушки при помощи введения полимерных волокон в материал или гелеобразующих модифицирующих добавок. Использованные в модели зависимости позволяют оценить скорость удаления влаги при использовании таких добавок.

Библиографический список

1. *Salomao, R.* Drying additives for refractory castables: aluminum powder and polymeric fibers / *R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli //* Ceramica. — 2008. — Vol. 54. — P. 259–267.

2. *Стрелов, К. К.* Структура и свойства огнеупоров / *К. К. Стрелов.* — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.

3. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. — М. : Наука, 1979. — 416 с.

4. *Cardoso, F. A.* Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables / *F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, V. C. Pandolfelli // J. Europ. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 24. – P. 2073–2078.

5. *Kirca, O.* Temperature effect on CAC based composite binders / *O. Kirca.* — PhD thesis, Middle East Technical University, 2006.

6. *da Luz, A. P.* Refractory castable engineering / *A. P. da Luz, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli.* — Goller Verlag, 2014.

7. *Hagiwara, S.* Thermal and pressure analyses for drying castable refractories Incorporating FEM / *S. Hagiwara, Y. Tominaga, T. Shirahama, S. Taketomi //* Journal of Technical Association of Refractories. — 2015. — $N_{\rm P}$ 2. — P. 112.

8. *Scrivner, K. L.* Calcium aluminate cements ; ch. 13 in Lea's chemistry of cement and concrete. 4th edition / *K. L. Scrivner, A. Capmas* ; ed. by P. C. Hewlett. — New York : John Wiley and Sons, 1998.

9. CEN/TC 51 N 645, Report of CEN/TC 51 WG 6 TG1: Calcium Aluminate Cement, Krakow, 2000.

10. *Odler, I.* Special inorganic cements / *I. Odler.* — E and FN Spoon Publication, New York, 2000.

11. *Lamour, V. H. R.* Mechanical properties of calcium aluminate cement concretes / *V. H. R. Lamour, P. J. M. Monteiro, K. L. Scrivener, H. Fryda //* Proceedings of the International Conference on CAC. — Edinburgh, UK, 2001. — P. 199–213.

12. *Nishikawa, A.* Technology of monolithic refractories / *A. Nishikawa.* — Tokyo : Plibrico Japan Co, Ltd, 1984.

13. *Maczura, G.* Refractory cements. Ceramic Proceedings / *G. Maczura, L. D. Hart, R. P. Heilich.* — The American Ceramic Society, Inc., 1983. — P. 11.

14. **Schmitt, N.** Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable / *N. Schmitt, J. F. Hernandez, V. Lamour* [et al.] // Cement and Concr. Res. — 2000. — Vol. 30. — P. 1597–1607.

15. **Parker, K. M.** Refractory calcium aluminate cements / K. M. Parker, J. H. Sharp // Trans. J. British Ceram. Soc. — 1982. — Vol. 81. — P. 35–42.

16. *George, C. M.* Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydration (Presented at the Refractories Symposium) / *C. M. George //* The American Ceramic Society, St. Louis Section, St. Louis, 1994.

17. *Nilforoushan, M. R.* The effect of time on the hydration reactions of a refractory calcium aluminate cement investigated by SEM / *M. R. Nilforoushan,*

J. H. Sharp // Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR'2001 ALAFAR, Cancun, 2001. — P. 1586–1597.

18. **Wohrmeyer, C.** Dry out of dence refractory castables via use of permeability enhancing active compound / *C. Wohrmeyer, J.-M. Auvray, C. Zetterstrom //* 59th International Colloquium on Refractories. Eurogress, 2016. — P. 40–44.

19. **Пшембаев М. К.** Поровая структура дорожного бетона / М. К. Пшембаев, В. В. Гиринский, Я. Н. Ковалев [и др.] // Наука и техника. — 2016. — Т. 15, № 4. — С. 298–307. DOI: 10.21122/2227-1031-2016-15-4-298-307.

20. **Лыков, А. В.** Теория сушки / А. В. Лыков. — М. : Энергия, 1968. — 472 с.

21. *Garboczi, E. J.* Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids / *E. J. Garboczi, K. A. Snyder, J. F. Douglas, M. F. Thorpe //* Phys. Rev. — 1995. — E 52. — P. 819.

22. **Невилль, А. М.** Свойства бетона / А. М. Невилль. — М. : Издательство литературы по строительству, 1972.

23. **Левич, В. Г.** Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. — М. : ГИФМЛ, 1959. — 700 с.

24. **Путилов, К. А.** Курс физики. В 3 т. / К. А. Путилов, В. А. Фабрикант. — М. : ГИФМЛ, 1963.

25. **Серпионова Е. Н.** Промышленная адсорбция газов и паров. Изд. 2-е / *Е. Н. Серпионова.* — М. : Высшая школа, 1969. — 416 с.

26. *Габуда, С. П.* Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках / *С. П. Габуда, А. Ф. Ржавин.* — Новосибирск : Наука, 1978. — 160 с.

27. **Заболотский, А. В.** Построение и исследование модели поровой структуры керамического материала / *А. В. Заболотский //* Инновационная наука. — 2017. — № 03-1. — С. 27–34.

28. *Smith, A.* Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration / *A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart, D. Fargeot* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 1947–1958.

29. *Smith, A.* Ultrasonic measurements as an in situ tool for characterising the ageing of an aluminous cement at different temperatures / *A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart, D. Fargeot //* J. Europ. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22. — P. 2261–2268.

30. **Заболотский**, **А. В.** Математическое моделирование движения влаги в огнеупорных бетонах и торкрет-массах во время сушки / А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, Р. А. Донич [и др.]. // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 6–12.

Zabolotskii, A. V. Mathematical modeling of the movement of moisture in refractory concrete and gunning bodies during drying / A. V. Zabolotskii, L. M. Aksel'rod, R. A. Donich [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 578–584.

31. Заболотский, А. В. Моделирование разрушения крупных бетонных блоков при сушке под воздействием термической нагрузки / А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод // XV Минский международный форум по тепломассообмену, Минск. — 2016. — Т. 3. — С. 133–136. ■

Получено 10.07.17 © А.В.Заболотский, Л.М.Аксельрод, Д.А.Марченко, 2018 г.
В. О. Синельников¹ (🖂), д. т. н Д. Калиш¹, к. т. н. Р. Д. Куземко²

¹ «АGH» Научно-технический университет, Краков, Польша

УДК 669.76:669.184.001

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА ПРИ ЕГО РАЗБРЫЗГИВАНИИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВКИ

Рассмотрены методы совершенствования процесса разбрызгивания шлака. Проведены исследования фазово-минералогических свойств конвертерного шлака одного из металлургических комбинатов Европы. Приведены результаты моделирования различных по составу шлаков с использованием ранее проведенных исследований физико-химических свойств.

Ключевые слова: разбрызгивание шлака, технология «slag splashing», конвертерный шлак.

В технологии производства кислородноконвертерной стали на себестоимость сильно влияет стойкость огнеупорной футеровки. Оценочная стоимость перефутеровки 350-т конвертера составляет 1 млн долл. США, что заставляет производителей внимательно подходить к вопросам замены футеровки, искать конструктивные решения, а также принимать меры по совершенствованию уже существующих технологий.

Одним из отходов сталеплавильного производства является конвертерный шлак, который может быть повторно использован в процессах рециклинга (переработки), а также при производстве материалов, предназначенных для строительства. Одним из альтернативных методов утилизации конвертерного шлака является процесс разбрызгивания шлака, в котором ранее выбрасываемый на шлаковые горы материал, разбрызгивается на рабочую поверхность футеровки кислородного конвертера [1, 2]. Причинами износа футеровки являются химическая эрозия огнеупорной футеровки от взаимодействия с жидким металлом либо шлаком, воздействие высоких температур в полости конвертера (термический шок), а также механические разрушения в результате загрузки шихты в кислородный конвертер. Технология «slag splashing» является наиболее эффективным приемом из всех применяемых для защиты футеровки. Первыми эту перспективную технологию применили на комбинате

> ⊠ B. O. Синельников E-mail: victoriano090691@gmail.com

Indiana Harbour Works of LTV Steel (США) в 1992 г. [3]. Спустя три года технология была успешно внедрена в кислородном конвертере № 4 предприятия Boland (Китай) и в данный момент применяется в 95 % металлургических производств этого государства. В последнее время технология «slag splashing» стала все чаще применяться на комбинатах Европы и СНГ (например, в Украине на комбинатах ЧАО «МК «Азовсталь» и ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», в России на комбинатах ПАО «Северсталь», ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат», а также в Польше на предприятии ArcelorMittal w Dabrowie Górniczej). Эффективность технологии зависит в основном от двух факторов: параметров и метода разбрызгивания жидкого шлака, а также от его физико-химических свойств. В литературе достаточно широко описаны способы разбрызгивания шлака и энергетические параметры этого процесса [1, 2, 4–7]. Авторами [8–12] предложен ряд усовершенствований, а именно конструкция газоохлаждаемой фурмы, количество сверхзвуковых сопел, а также их угол наклона и расположение. Из представленных результатов моделирования следует, что на эффективность процесса разбрызгивания ключевое влияние оказывают физикохимические свойства конвертерного шлака (плотность, динамическая вязкость, поверхностное натяжение, основность, температуры затвердевания и плавления), которые зависят от его химического состава [8-12].

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ

Конвертерный процесс протекает в условиях высокой окисляемости, из-за этого конвертерные

² ГВУЗ «Приазовский государственный технический

университет», г. Мариуполь, Украина

шлаки содержат значительную часть железа, а главными составляющими являются FeO, CaO и SiO₂ (при этом часть оксидов железа присутствуют в виде Fe₂O₃). Стоит отметить, что увеличение количества SiO₂ приводит к тому, что вюстит (FeO) в равновесии с Fe содержит около 10 % Fe₂O₃. Увеличение доли кремния в шлаке снижает содержание Fe₂O₃, в свою очередь, при добавлении CaO в вюстит в равновесии с Fe доля Fe₂O₃ может достигать и 20 % [13]. Изменение активности FeO в жидком растворе FeO-CaO-SiO₂ показано на рис. 1.

Для расчета состава шлака рассматривают все возможные частицы, которые могут существовать в системе. Например, в шлаке, состоящем из FeO, CaO и SiO₂, возможно образование восьми молекул: Ca₂SiO₄, CaSiO₃, FeSiO₃, Fe₂SiO₄, Ca₂Si₂O₆, Ca₄Si₂O₈, CaO и FeO. Для расчета молярных долей необходимо восемь уравнений, три из которых следуют из баланса массы, каждое для одного оксида. Например, для CaO имеем следующую зависимость:

 $\begin{array}{l} n_{\text{CaO}} + n_{\text{CaSiO}_3} + 2n_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} + 2n_{\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6} + \\ + 4n_{\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8} = n_{\text{CaO}}^*. \end{array}$

Суммарное количество оксидов n^*_{CaO} , n^*_{FeO} и $n^*_{SiO_2}$ возникает из химического анализа. Остальные пять условий можно вывести из констант равновесия реакций такого типа:

$$Ca_4Si_2O_8 \rightleftharpoons Ca_2Si_2O_6 + 2CaO_7$$

$$K_1 = \frac{(N_{\text{CaO}})^2 \cdot N_{\text{Ca}_2 \text{Si}_2 \text{O}_6}}{N_{\text{Ca}_4 \text{Si}_2 \text{O}_8}},$$

 $Ca_4Si_2O_8 \rightleftharpoons 2Ca_2SiO_4$,

$$K_2 = \frac{(N_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4})^2}{N_{\text{Ca}_4\text{Sio}_2}},$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия; N — число молей.

Минералогическая структура шлаков в твердом состоянии достаточно хорошо изучена,



Рис. 1. Активность FeO в жидком растворе FeO-CaO-SiO₂ при 1550 °C в равновесии с жидким Fe

однако это не дает точных данных о структуре этих шлаков в жидком состоянии. Содержание в шлаках с высокой основностью большого количества элементов не позволяет точно определить границы их напряжений, отвечающих постоянному минералогическому составу шлака. При исследовании основных шлаков в твердом состоянии установили наличие следующих групп соединений [14]:

– силикаты: CaO·MgO·SiO₂ — монтичеллит, 2CaO·SiO₂ — белит (силикат кальция);

– шпинели: MgO·Fe₂O₃ — магнезитоферрит, 2CaO·Fe₂O₃ — феррит кальция, MgO·Al₂O₃;

– свободные оксиды: CaO, FeO, MnO;

- фосфаты: 3CaO·P₂O₅, 4CaO·P₂O₅ и 3FeO·P₂O₅;

– сульфиды: CaS, MnS.

При исследовании структуры и физикохимических свойств жидких шлаков установили, что они представляют собой ионные жидкости, главным структурным элементом которых является тетраэдр, построенный из четырех крупных, плотно расположенных ионов кислорода, содержащих в середине маленький ион кремния (рис. 2).

В кварце и кремнеземе в жидком состоянии основные тетраэдры соединены углами. Несмотря на высокую степень полимеризации, которая сохраняется в жидком состоянии, после плавления некоторые из углов тетраэдров становятся свободными.

Для оптимизации и повышения эффективности технологии «slag splashing» следует скорректировать химический и минералогический составы конечного шлака, а именно содержание оксида железа и оксида магния. В результате увеличения основности путем добавления MgO можно предположить, что атомы кислорода, полученные из оксидов, присоединяются к тетраэдрам силикатов, что приводит к разрыву кислородных мостиков между ними. Эти процессы соответствуют реакции:



Рис. 2. Структура кремнезема: *а* — тетраэдр одиночный; *б* — двойной тетраэдр; *в* — тетраэдр Si–O

$$s_{1}^{i} - O - s_{1}^{i} - + Mg^{2+} ... O^{2} = - s_{1}^{i} - O^{1-} ... Mg^{2+} ... O^{1-} - - s_{1}^{i}$$

Атомы кислорода имеют в месте разрыва кислородного мостика отрицательный заряд, в результате чего положительно заряженные ионы металлов размещаются в их окрестностях в пустых пространствах сети. Следовательно, структура кристаллических силикатов (а также стеклянных и жидких) имеет ионный характер, причем катионами являются ионы металлов, анионами — полимеризованные силикатные ионы.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА В ТЕХНОЛОГИИ «SLAG SPLASHING»

Создание высоко- и низкоплавких фаз в конвертерном шлаке

С целью увеличения эффективности технологии «slag splashing» к конвертерному шлаку должны предъявляться достаточно высокие требования. В шлаке должны присутствовать фазы, характеризующиеся как высокой, так и низкой температурой плавления [15, 16].

Фазы с низкой температурой плавления позволяют шлаку прилипать к футеровке, легко проникать в трещины и поры и стекать по стенкам во время самого разбрызгивания. Они содержат большое количество FeO и S, их главной задачей является непосредственное соединение с огнеупорным материалом. Шлак, содержащий значительное количество FeO, меньше подвержен воздействию углерода и реагирует с MgO, образовывая фазу MgO·Fe₂O₃ и шпинели из MgO и Fe, которые действуют как связующие элементы. Низкоплавкими фазами являются CaO·Fe₂O₃ (CF, $T_{пл} = 1216$ °C), 2CaO·Fe₂O₃ (C₂F, $T_{пл} = 1440$ °C) [3]. Фазовая диаграмма системы FeO-SiO₂-CaO показана на рис. 3 [17, 18]. В случае конвертерно-



Рис. 3. Диаграмма фазового состояния системы SiO₂– FeO-CaO в равновесии с жидким железом (программа FactSage 6.2). Фазы: волластонит [Ca₃(Si₃O₉)], псевдоволластонит [CaSiO₃], кремнезем [SiO₂]; температуры ликвидус для большинства выбранных фаз ниже 1473 К [17, 18]

го шлака железо присутствует не только в виде FeO — в результате контакта шлака с воздухом образуется Fe₂O₃, который является неустойчивым при контакте с жидким железом [19, 20]. Доля Fe³⁺/Fe²⁺ в шлаке уменьшается вместе с уменьшением основности, следствием чего является возрастание содержания кремнезема (SiO₂), а также уменьшение FeO. В работе [19] проведен расчет доли Fe³⁺/Fe²⁺ в шлаке при помощи программы FactSage, а результаты сопоставлены с экспериментальными данными других авторов. В шлаке с содержанием FeO 10-20 % доля Fe³⁺/Fe²⁺ составляет от 0.12 до 0.18. Так как Fe₂O₃ считается кислой фазой в высокоосновном шлаке, то растворение в таком шлаке MgO является возможным. В работе [19] исследована возможность растворения MgO путем замены FeO на Fe_2O_3 в программе FactSage. Результаты расчетов показали небольшое возрастание растворимости MgO (<1 %) [20].

Задачей фаз с высокой температурой плавления является обеспечение теплоизоляции и защита материала футеровки, покрытой фазами с низкой температурой плавления. Следовательно, для эффективности проведения процесса необходимо присутствие в шлаке обеих групп фаз. Фазы с низкой температурой плавления содержат 10-15 % FeO в форме связи CaO·Fe₂O₃ при увеличенном содержании MqO и CaO/SiO₂, равном 2,5. Кроме того, фазами с высокой температурой плавления являются связи 3CaO·SiO₂ (C₃S) — алит, 2CaO·SiO₂ (C₂S) — белит. MqO·Fe₂O₃ (MF). Это означает, что добавка MqO (>8 %) позволяет путем насыщения изменять химический состав и ограничивать образование соединений кальция (CaO·Fe₂O₃), одновременно способствуя образованию фаз с высокой температурой плавления MgO·Fe₂O₃ (*T*_{пл} = 2223 K) [3].

Обогащение конвертерного шлака оксидом магния

В конвертерном процессе [21] содержание MgO в шлаке находится на уровне 6 %, а после обогашения шлака магнийсодержашими вешествами составляет 8-13 %, что способствует значительному продлению времени службы футеровки. Также отмечено положительное действие MgO при выплавке стали в электродуговой печи. В данном случае при добавлении MqO, помимо защитных свойств футеровки, наблюдалось повышение эффективности использования электроэнергии, а также возникновение эффекта вспенивания шлака, который защищает футеровку от прямого воздействия электрической дуги. В настоящее время применяют предварительно спеченные либо переплавленные магнийсодержащие материалы, а также порошковые материалы, которые в промышленной практике вдуваются в шлак при помощи водоохлаждаемой либо газоохлаждаемой фурмы [7,

38

8, 10]. Переплавленные материалы — это предварительно помолотые или раздробленные до определенного размера отработанные огнеупорные материалы, а в некоторых случаях производственные отходы огнеупорных предприятий.

Обогащение конвертерного шлака дополнительными фракциями MgO является достаточно эффективным методом [2, 9, 12]. При этом также очень важно получение высокой концентрации фаз с высокой температурой плавления, а также увеличение вязкости шлака, например путем добавления доломита. В свою очередь, повышенное содержание FeO в шлаке приводит к снижению температуры плавления и вязкости, а также увеличивается доля фаз с низкой температурой плавления. Появляется необходимость добавления угля в шлак с целью понижения содержания FeO в результате реакции редукции. Предположено, что оптимальное содержание FeO в шлаке должно составлять 13 % [1, 3, 9].

Основность шлака

Одним из следствий химического состава шлака является его основность, которую можно определить из следующих выражений:

$$X_{\rm Ca0} = \frac{n_{\rm Ca0}}{n_{\rm Si0_2}},\tag{1}$$

$$X_{\rm CaO+MgO} = \frac{n_{\rm CaO} + n_{\rm MgO}}{n_{\rm SiO_2}},$$
 (2)

$$X_{\text{CaO+MgO}}^{*} = \frac{n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}}}{n_{\text{SiO}_{2}} + n_{\text{Al}_{2O_{3}}}},$$
(3)

где n — содержание компонента, мас. %; $X_{CaO+MgO}$ и $X^*_{CaO+MgO}$ — основность шлака, рассчитанная с учетом основных оксидов CaO и MgO и с учетом основных оксидов CaO и MgO, а также амфотерного оксида Al_2O_3 соответственно.

Как показали рассчеты, оксиды MgO и Al_2O_3 влияют на основность конвертерных шлаков. Химический состав конвертерного шлака, %: Al_2O_3 2,0, CaO 44,6, FeO 26,8, MgO 9,3, MnO 4,2, SiO₂ 11,5, остальное — 1,6 [22]. На основании доли отдельных оксидов в химическом составе шлака, а также с использованием выражения (1)–(3) получена основность: X_{CaO} = 3,88, $X_{CaO+MgO}$ = 4,69, $X^*_{CaO+MgO}$ = 3,99.

Для исследуемого шлака основность составила от 3,88 до 4,69. В работе [23] основность составляла около 2–3, в работе [24] — от 2,35 до 3,25 в зависимости от исследуемого образца.

Влияние добавки MgO на основность конвертерного шлака

Добавка MgO, %	$X_{ m CaO}$	X _{CaO+MgO}	$X^*_{ m CaO+MgO}$
8	3,88	4,57	3,89
9	3,83	4,60	3,92
10	3,88	4,75	4,05
11	3,88	4,85	4,13
12	3,88	4,95	4,22
13	3,88	5,05	4,30

Определено влияние добавок MgO на основность, что позволило оценить целесообразность их применения для лучшего прилипания шлака к футеровке. Расчеты выполнены по уравнениям (1)-(3), при этом учитывали изменение содержания MgO от 8 до 13 % (см. таблицу).

Вязкость шлака

Исследования вязкости были проведены для фазовой системы SiO₂-CaO-FeO в равновесии с Fe [17]. Влияние CaO и FeO на вязкость было определено при различных концентрациях SiO₂. При низком содержании SiO₂ с увеличением доли CaO/FeO вязкость возрастает, при высоком — уменьшается, а затем возрастает по мере увеличения соотношения CaO/FeO. При концентрации SiO₂ до 33,2-33,6 моль при 1500 °C рост концентрации CaO от 7.2 до 25 моль приводит к увеличению вязкости с 0,029 до 0,034 Па·с, а при концентрации SiO₂ до 45,8 моль вязкость изменилась с 0,077 Па·с (при концентрации CaO 6,8 моль) до 0,132 Па·с (при концентрации CaO 31,2 моль). Вязкость стремительно возрастает при высоких концентрациях SiO₂ (33-44 моль), однако при возрастании доли CaO/FeO (при концентрации SiO₂ 44,5 моль) вязкость сначала снижается, а затем возрастает. При этом стоит отметить, что вязкость является минимальной при концентрации СаО, равной 13 и 11 моль при 1350 °С. Приведенные в работе [17] линии isoвязкости при 1673 К описывают влияние химического состава на вязкость (рис. 4).

В работах [2, 9] исследовано влияние содержания FeO на вязкость конвертерного шлака с использованием математических моделей Riboud, Urbain и программы FactSage. Содержание FeO составляло от 5 до 30 %. При содержании 5 % при 1500 °С вязкость составляла 0,6 Па·с, при 10 % — 0,29 Па·с, при 15 % — 0,14 Па·с, т. е. возрастание содержания FeO приводило к снижению вязкости (данные по модели Riboud).



Рис. 4. Линии ізо-вязкости в системе SiO₂-FeO-CaO в равновесии с металлическим Fe при 1673 K [17]

Расчеты с вышеуказанными химическими составами шлака при температурах от 1500 до 1650 °С показали повышение текучести шлака в результате возрастания содержания в нем FeO. Аналогичное влияние на текучесть шлака оказывает повышение температуры. Снижение вязкости является результатом деполимеризации силикатных цепочек ввиду возрастания основности шлака. Возрастание вязкости может быть результатом выделения твердых соединений, таких как 3CaO·MgO·SiO₂ — мервинит, 2CaO·MgO·2SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, 2CaO·SiO₂ — белит.

Адгезия жидкого шлака с поверхностью огнеупорной футеровки конвертера

В настоящее время в производстве стали наиболее часто применяют магнийсодержащие огнеупоры с углем. Эти материалы должны характеризоваться наименьшей пористостью, причем поры должны быть заполнены углеродными соединениями с максимальным содержанием углерода 5 %, они заменяют формованные монолитные огнеупоры. Долговечность работы футеровки зависит от условий эксплуатации и технического обслуживания металлургического предприятия (рис. 5).

При уходе за футеровкой необходимо учитывать влияние механизма адгезии шлака с поверхностью футеровки конвертера. Наиболее важным аспектом при этом является критерий смачиваемости [1, 26–28]:

- если угол смачивания θ между шлаком и футеровкой принимает значения более 90°, то смачивание не происходит;

- при значениях угла θ менее 90° шлак смачивает поверхность твердого тела. При этом следует учитывать, что чем меньше значение этого угла, тем более полным будет смачивание.

Кроме условий смачиваемости футеровки следует рассмотреть условия смачиваемости мелкодисперсных твердых частиц MgO, содержащихся в шлаке. Если шлак смачивает керамический материал, то проникает в поры рабочего слоя футеровки. Существенную роль при



Рис. 5. Влияние некоторых параметров на огнеупорную футеровку кислородного конвертера [25]

этом играет шлак, который содержит фазы с низкой температурой плавления, т. е. шлак с низкой вязкостью, содержащий достаточное количество FeO. Такой шлак легко реагирует с углеродом, находящимся в порах, тем самым вызывая его окисление, что приводит к эффекту вспенивания шлака.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для анализа химического состава от исследуемого конвертерного шлака были отделены металлические капли и кусочки нерастворенной извести, которые затем помололи и просеяли. Образец шлака был исследован методом РФА на оборудовании Twin-X с использованием имеющихся шаблонов шлака. Содержание основных компонентов в образце конвертерного шлака, %: MgO 8,39, Al₂O₃ 1,16, SiO₂ 13,18, P 0,19, K₂O 0,02, CaO 48,01, TiO₂ 0,18, Mn 1,64, Fe 12,12.

Для поиска областей с возможными различными химическими составами были проведены исследования на оптическом микроскопе. Затем для более точного анализа химического состава конвертерного шлака были выполнены исследования с использованием сканирующей микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (EDS анализ) в областях выделенных фаз (рис. 6-8).

В исследованных образцах видны фазы, которые содержат кислород, кальций, кремний и железо. Из процентного содержания можно сделать вывод, что шлак содержит большое количе-



Рис. 6. SEM-изображение микроструктуры конвертерного шлака: 1, 2 — области с разным химическим составом



Рис. 7. Микроструктура и EDS-анализ шлака области № 1 (см. рис. 6)

ство фаз CaO и SiO₂, при этом содержание CaO доминирует. Количество MgO, находящегося в шлаке, является типичным для этого типа материала и позволяет обеспечивать эффективную защиту футеровки в течение процесса производства стали. Однако с точки зрения технологии «slag splashing» содержание MgO требуется повысить до рекомендуемого уровня (8–14 %) путем насыщения первичного шлака в результате вдувания дополнительных порций оксида магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано влияние химического состава конвертерного шлака на стойкость футеровки конвертера с точки зрения применения технологии разбрызгивания шлака.

Определено влияние отдельных фаз шлака (в особенности оксидов FeO и MgO) на эффективность технологии «slag splashing» с точки зрения создания фаз с низкими и высокими температурами плавления и на реологические свойства шлака при температурах от 1200 °С и выше. Установлено влияние оксидов железа на снижение вязкости шлака, от которой зависит легкость



Рис. 8. Микроструктура и EDS-анализ шлака области № 2 (см. рис. 6)

распределения и проникновения шлака в поры огнеупорного материала.

Взаимодействие шлака с футеровкой следует рассматривать с учетом поверхностных свойств и смачиваемости, величина которых зависит от химического состава шлака. Следует заметить, что этот анализ не является достаточным, а для полного описания явлений, происходящих в шлаке, следует учитывать процесс смачивания магнийсодержащих частиц жидким шлаком, насыщенным MgO.

Исследования химического состава и микроструктуры образца конвертерного шлака методом сканирующей электронной микроскопии и флуоресцентным методом показали присутствие CaO, MgO, SiO₂ и FeO. Доли отдельных компонентов являются типичными для конвертерных шлаков. Установлено, что для оптимизации процесса разбрызгивания шлака необходима корректировка химического состава путем обогащения его MgO.

Библиографический список

1. Калиш, Д. Исследования физико-химических свойств шлака при его разбрызгивании на футеровку

кислородного конвертера / Д. Калиш, В. О. Синельников, К. Куглин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 78–83.

Kalisz, D. Investigation of the physicochemical properties of slag splashed on the lining of an oxygen converter / *D. Kalisz, V. O. Sinelnikov, K. Kuglin //* Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 55, № 5. — P. 463–468. DOI: 10.1007/s11148-018-0128-1.

2. *Sinelnikov, V. O.* Influence the FeO content on slag viscosity at his spraying. Increase the life of the refractory lining / *V. O. Sinelnikov, D. Kalisz* // Glass Ceram. — 2016. — Vol. 73, № 3/4. — P. 144–148. DOI: 10.1007/s10717-016-9844-5.

3. *Mills, K. C.* A Review of slag splashing / *K. C. Mills, Y. Su, A. B. Fox* [et al.] // ISIJ International. — 2005. — Vol. 45, № 5. — P. 619–633. DOI: 10.2355/isijinternational.45.619.

4. **Sinelnikov, V. O.** Influence of hydrodynamic and temperature conditions on the efficiency of the slag splashing method / V. O. Sinelnikov, D. Kalisz, R. D. Kuzemko // Journal of Machine Construction and Maintenace. Problemy Eksploatacji. — 2017. — Vol. 105, Ne 2. - P. 93-98.

5. *Kalisz, D.* Viscosity calculation of mold slag in continuous casting / *D. Kalisz* // Archives of Materials Science and Engineering. — 2012. — Vol. 58, \mathbb{N} 2. — P. 164–170.

6. **Barron, M. A.** Slag splashing in a basic oxygen furnace under different blowing conditions / M. A Barron, H. Isaias, D. Y. Medina // Open Journal of Applied Sciences. — 2015. — № 5. — P. 819–825. DOI: 10.4236/ ojapps.2015.512078.

7. *Kharlashin, P. S.* Influence of different factors and physical impacts on the power of flowing supersonic jet during slag spraying in the converter / *P. S. Kharlashin, R. D. Kuzemko, V. O. Sinelnikov //* New developments in mining engineering. — 2015. — P. 597–602.

8. *Kuzemko, R. D.* Analysis of the flow of gas/powder mixture in the oxygen converter lance nozzles / R. D. Kuzemko, V. O. Sinelnikov, V. V. Mastykash, D. Kalisz // Journal of Machine Constuction and Maintenance. — 2018. — Vol. 108, \mathbb{N} 1. — P. 111–117.

9. *Sinelnikov, V. O.* Modeling viscosity of converter slag / *V. O. Sinelnikov, D. Kalisz* // Archives of foundry engineering. — 2015. — Vol. 15, № 4 (Special Issue). — P. 119–124.

10. *Kharlashin, P. S.* Influence of preliminary heating of nitrogen on gas ejection into the converter / *P. S. Kharlashin, A. B. Kovura, R. D. Kuzemko //* Steel in Translation. -2011. - Vol. 41, Nº 9. - P. 745-748. DOI: 10.3103/S0967091211090087.

11. *Messina, C. J.* The worldwide status of BOF slag splashing practices and performance / *C. J. Messina, J. R. Paules //* In Proceedings of the 79th Steelmaking Conference. — 1996. — P. 153–155.

12. *Ciechanowska, M.* Model research of the maintenance of the refractory lining of the BOF with «slag splashing» method / *M. Ciechanowska, J. Pieprzyca* // Hutnik Wiadomości Hutnicze. — 2014. — Vol. 81, № 3/4. — P. 136–141.

13. **Bodsworth, C.** The extraction and refining of metals / *C. Bodsworth.* — Middlesex : CRC Press Taylor & Francis Group, 1994. — 386 p.

14. *Yildirim, I. Z.* Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag / *I. Z. Yildirim, M. Prezzi //* Advances in Civil Engineering. — 2011. — Vol. 2011. — P. 1–13. DOI: 10.1155/2011/463638.

15. **Zhao**, **J**. Comparasion of grinding characteristics of converter steel slag with and without pretreatment and grinding aids / J. Zhao, D. Wang, P. Yan, W. Lei // Applied Sciences. — 2016. — Vol. 236, № 6. — P. 1–15. DOI: 10.3390/app6110237.

16. *Vilciu, I.* Difractometric analyse of steel slags viewing their use for road construction / *I. Vilciu, M. Nicolae, M. D. Stoica //* Annals of Faculty Engineering Hunedoara, International Journal of Engineering. — 2011. — $N_{\rm P}$ 9. — P. 145–148.

17. *Chen, M.* Viscosity measurments of SiO₂-FeO-CaO system with equilibrium with metallic Fe / *M. Chen, B. Zhao* // Metall. Mater. Trans. B. -2015. -Vol. 46, $N \ge 2$. -P. 577-584. DOI: 10.1007/s11663-014-0241-6.

18. **Zhao, J.-C.** Methods for phase diagram determination / *J. -C. Zhao.* — Oxford : Elsevier, 2007. — 520 p. DOI: 10.1016/B978-0-08-044629-5.X5000-9.

19. **Tayeb**, **M. A.** MgO solubility in steelmaking slag / *M*. *A. Tayeb*, *A. N. Assis*, *S. Sridhar*, *R. J. Fruchan* // Metall. Mater. Trans. B. — 2015. — Vol. 46, № 3. — P. 1112–1114. DOI: 10.1007/s11663-015-0352-8.

20. *Montecinos, R. A.* MgO saturation analisys of CaO-SiO₂-FeO-MgO-Al₂O₃ slag system / R. A. *Montecinos de Almeida, D. Vieira, W. V. Bielefeldt, A. C. Faria Viela* // Materials Research. — 2018. — Vol. 21, \mathbb{N} 1. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0041.

21. **Borecki, M.** New slag-forming material for MgO content control in steelmaking slag / *M. Borecki* // Prace Instytutu Metalurgii Żelaza. — 2010. — Vol. 62, № 1. — P. 180–184.

22. **Kalisz, D.** Modelowanie procesu rafinacji i wprowadzania azotu w stalach elektrotechnicznych / *D. Kalisz.* — Kraków : Wydawnictwo Naukowe Akapit, 2012. — 88 p.

23. *Francik, P.* Wybrane aspekty stosowania materiałów odpadowych w procesie spiekania rud żelaza / *P. Francik, D. Burchart-Korol //* Hutnik-Wiadomości Hutnicze. — 2016. — Vol. 73, № 8/9. — P. 388–394.

24. **Jończy, I.** Składniki fazowe wybranych mineralnych surowców odpadowych w obrazach mikroskopowych / *I. Jończy, J. Nowak, A. Porszke, E. Strzałkowska.* — Gliwice : Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2012. — 200 p.

25. http://ispatguru.com/89/ (2018.04.29).

26. *Mazanek, T.* Podstawy teoretyczne metalurgii żelaza / *T. Mazanek, K. Mamro.* — Katowice : Wydawnictwo Śląsk, 1969. — 351 p.

27. *Kawecka-Cebula, E.* Filtration of non-metallic inclusion in steel / *E. Kawecka-Cebula, Z. Kalicka, J. Wypartowicz* // Archives of Metallurgy and Materials Science. -2006. - Vol. 51, $N \ge 2. - P. 261-268$.

28. *Kalisz, D.* Modeling physicochemical properties of mold slag / *D. Kalisz* // Archives of Metallurgy and Materials Science. — 2014. — Vol. 59, № 1. — P. 149–155.

Получено 24.07.18 © В. О. Синельников, Д. Калиш, Р. Д. Куземко, 2018 г. **М. А. Трофимович**¹, д. т. н. **А. Л. Юрков**¹, **А. А. Галигузов**¹ (⊠), к. х. н. **А. П. Малахо**¹, **Л. В. Октябрьская**², к. т. н. **С. В. Минчук**²

 ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия
 АО «НПО «СПЛАВ», г. Тула, Россия

УДК 677.523+678.067.5

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОЛОКНИСТО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ АБЛЯЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Проведены сравнительные исследования процесса абляции композиционных материалов на основе фенолоформальдегидной смолы, кремнеземной ткани и полых корундовых микросфер. Установлено, что добавление корундовых микросфер приводит к снижению теплопроводности композиционного материала. В результате возрастает температура в месте экспозиции, как следствие, увеличивается линейная скорость эрозии (в 2,7 раза) и снижается длина фронта коксования композита (в 2,3 раза). В результате абляции происходят высокотемпературные процессы как механической, так и химической эрозии, что приводит к ряду последовательно-параллельных химических реакций с увеличением пористости композиционного материала, а также образование высокотемпературных продуктов реакции, главным образом карбида кремния.

Ключевые слова: волокнисто-полимерный композиционный материал, фенолоформальдегидная смола, абляция.

введение

Волокнистые композиционные материалы на основе кремнеземного волокна и фенолоформальдегидной смолы могут быть использованы в изготовлении как высокотемпературных изделий специального назначения (сопла и детали ракетных двигателей), так и изделий гражданского назначения [1–3]. Технология изготовления этих изделий схожа с технологией некоторых процессов изготовления керамики и огнеупоров. Физико-химические превращения в волокнистых композитах на основе кремнеземного волокна и фенолоформальдегидной смолы при высоких температурах имеют много общего с физико-химическими превращениями в огнеупорных материалах.

Цель настоящей работы — изучение высокотемпературных превращений в полимерных композиционных материалах, полученных на основе кремнеземного волокна, фенолоформальдегидной смолы, а также с введением корундовых микросфер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиционных материалов были использованы фенолоформальдегидная смола марки СТН-150 производства ФКП «Алек-



синский химический комбинат», ткань из кремнеземного волокна с поверхностной плотностью 300 г/м² производства ОАО «Стеклопластик» (состав, мас. %: SiO₂ 94–96, Al₂O₃ 35–40; диаметр волокон 6–9 мкм), полые корундовые микросферы диаметром 40–100 мкм производства ОАО «Китстрой» (рис. 1). Характеристики фенолоформальдегидной смолы марки СТН-150 приведены ниже:



* SP — температура размягчения по ASTM D36/D36M (метод «кольца и шара»).

Были использованы два типа композиционных материалов: композиты на основе кремнеземного волокна и фенолоформальдегидной смолы с корундовыми микросферами (STN-SM) и без корундовых микросфер (STN-S). Фенолоформальдегидную смолу растворяли в ацетоне. В часть раствора добавляли корундовые микросферы (в случае STN-SM). Ткань из кремнеземного волокна пропитывали полученным раствором. Высушенные слои складывали в стопки по



Рис. 1. Изображение полых корундовых микросфер при разном увеличении

15 слоев и прессовали в пластины, после чего полученные композиты подвергались вакуумированию и отверждению. Состав полученных материалов приведен в табл. 1.



Рис. 2. Схема установки для абляционных испытаний: 1 — плазменная горелка; 2 — образец; 3 — держатель; 4 — пирометр; 5 — компьютер

Теплопроводность определяли методом лазерной вспышки на установке Netzsch LFA 457 MicroFlash™ в соответствии со стандартом ASTME-1461. Теромогравиметрические исследования проводили на установке Netzsch tg 209 F3 Таrsus. Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе Olympus BX51 и сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3. РФА проводили на установке Rigaku Ultima IV, Cu K_α (α = 1,5418, 0,5 град/мин).

Для проведения абляционных испытаний использовали плазменную установку Multiplaz 3500: напряжение плазменного генератора (190±1) В, сила тока 9,5 А, расстояние между соплом и плоскостью испытуемого образца 20 мм, температура пламени на данном расстоянии около 2000 °С (рис. 2). Температура на поверхности образца регистрировалась пирометром KelvinARTO 2800 A2. После испытания рассчитали скорость потери массы r_m , г/с, образца ($r_m = (m_1 - m_2) / \tau$, где m_1 — масса до испытания; m_2 — масса после испытания; т продолжительность воздействия пламени) и линейную скорость уноса r_l , мм/с ($r_l = d/\tau$, где d — толщина).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение теплопроводности композитов при термической обработке и результаты абляционных испытаний

Пиролиз (карбонизация) смолы, содержащейся в волокнистом композите, — сложный физико-химический процесс, который ведет к изменению термических свойств материала. Карбонизированный слой обладает большей теплопроводностью, при этом существенно возрастает его пористость.

На рис. З и в табл. 2 представлены сведения по изменению теплопроводности материала волокнистого композита, термообработанного при температуре до 900 °C.

Теплопроводность композиционных материалов снижается при температуре обработки от 300 до 650 °С, что связано с ростом пористости композита вследствие пиролиза смолы. Теплопроводность растет при температуре от 650 °С, что связано с прекращением роста пористости и ростом теплопроводности карбонизованной матрицы композита.

Теплопроводность карбонизованной фенолоформальдегидной смолы растет при темпе-

Таблица 1. Состав и свойства композитов на основе кремнеземного волокна, фенолоформальдегидной смолы и корундовых микросфер

	12					
		Плотности	077777777777			
Материал	фенолформальдегидная	ткань кремнеземного	полые корундовые	глотность, г/см ³	пористость, %	
	смола	волокна	микросферы	1,011		
STN-S	45,0 / 63,4	55,0 / 36,6	0 / 0	1,63	17,73	
STN-SM	35,0 / 50,9	55,0 / 37,7	10,0 / 11,4	1,35	15,77	

44

Таблица	2.	Теплопроводность	композиционных
материа	ло	в STN-SM и STN-S	

	1							
Материал (исходный)	Теплопроводность, Вт/(м·К),							
	при температуре, °С							
	25	50	100					
STN-S	0,51	0,21	0,60					
STN-SM	0,42	0,44	0,49					

ратуре выше 900 °С, что связано с графитацией кокса [4]. Зависимость теплопроводности от температуры термообработки для композитов с микросферами и без микросфер имеет схожий характер, но во всем интервале температур теплопроводность композита без микросфер выше (см. рис. 3).

Для сравнения абляционных характеристик композитов исследовали шлифы поперечного сечения. Схема проведения испытаний показана на рис. 4. В качестве сравнительных характеристик введены понятия «диаметра кратера» и «профиля коксования». Последний показатель определен как средняя величина длин профилей коксования на передней и задней стороне образца относительно воздействия пламени. Сравнительные результаты приведены в табл. 3.

Диаметр кратера в образце STN-SM несколько больше, чем в образце STN-S, при этом линейная скорость уноса существенно выше. Длина фронта коксования, хорошо различимая при малых увеличениях (рис. 5, см. табл. 3), в образце STN-SM меньше, как и массовая скорость уноса, что указывает на влияние микросфер на теплопроводность композита.

В образце STN-SM длина фронта коксования у вершины кратера имеет примерно такой же размер, что и диаметр кратера (рис. 5, б). Кратер имеет наклонные стенки, поверхность покрыта стеклом, которое сформировалось при плавлении кремнеземного волокна. Толщина слоя стекла 50–100 мкм. Фронт коксования распространяется неравномерно — он значительно больше на передней, чем на задней поверхности композита, в особенности у образца STN-S, что связано с теплопроводностью материала в направлении укладки слоев кремнеземной ткани (см. рис. 5).

Химические превращения в волокнистых композитах при абляционных испытаниях

Абляция — сложный физико-химический процесс, который вследствие ряда химических



Рис. 3. Теплопроводность композита STN-S и композита STN-SM с конечной температурой карбонизации в диапазоне до 900 °C



Рис. 4. Схема проведения абляционных испытаний: 1 — плазменная горелка; 2 — пламя; 3 — образец; 4 — сечение образца; 5 — цифровая камера; 6 — пример образца для исследований



Рис. 5. Сечения образцов композитов STN-S (*a*) и STN-SM (*б*) после абляционных испытаний (на рисунках приведены длины фронтов карбонизации в материалах)

Габлица З. Абляционные характеристики изучаемых композитов										
Материал	Линейная ско- рость эрозии, 10 ⁻² мм/с	Скорость эрозии по потере массы, 10 ⁻² г/с	зии Максимальная ссы, температура на поверхности, °С Длина фронта кар- бонизации, мм		Диаметр абляционного кратера, мм					
STN-S STN-SM	$19,28 \pm 0,75$ $49,92 \pm 3,30$	$4,36 \pm 0,38$ $3,71 \pm 0,27$	1452 ± 48 1498 ± 51	$16,08 \pm 0,56$ $6,95 \pm 0,32$	$8,68 \pm 0,14$ $9,64 \pm 0,30$					



Рис. 6. ТГ и ДТГ фенолоформальдегидной смолы

реакций сопровождается объемными изменениями композиционного материала. В процессе абляции фенолоформальдегидная смола подвергается пиролизу, в результате чего превращается в кокс (рис. 6). Пиролиз смолы проходит по механизму [5]:





Рис. 7. РФА продуктов реакции после проведения абляционных испытаний



Рис. 8. Микроструктура фенольно-кремнеземистого композита с фрагментами структурных образований нитевидной формы при разном увеличении

Основная потеря массы происходит при 600 °C (рис. 6) и связана с потерей воды, водорода, метана, монооксида и диоксида углерода. Считается, что пиролиз фенолоформальдегидной смолы проходит в три стадии [6, 7]: на первой стадии (294–350 °C) происходит образование воды, тяжелых ароматических соединений (фенол и крезол); на второй стадии (400–800 °C) образуются метан, моно- и диоксид углерода; на третьей стадии (560–900 °C) происходит образование водорода.

При 800-900 °С процесс карбонизации фенолоформальдегидной смолы можно считать законченным. Прохождению этих химических процессов сопутствуют физические процессы. Фенолоформальдегидная смола превращается в кокс при увеличении температуры, что сопровождается значительным отрицательным объемным эффектом и ростом пористости волокнистого композита. Вследствие роста пористости при 300-600 °С теплопроводность уменьшается, а с 800-1000 °С теплопроводность возрастает из-за увеличивающегося вклада теплового излучения.

После завершения процесса карбонизации фенолоформальдегидной смолы материал состоит из кремнеземных волокон и кокса и возможно протекание реакций между SiO₂ и углеродом (рис. 7).

> Основным продуктом реакции является SiC. Как видно на рентгеновском спектре, SiC присутствует среди продуктов реакции в α - и β -модификациях, которые образуются в виде нитевидных образований (рис. 8). Элементарный кремний также присутствует среди продуктов реакции. Кокс переходит в графит, а кремнеземное стекло — в β -кристобалит и α -тридимит.

> При коксовании композита корундовые микросферы остаются неповрежденными (рис. 9, б), но при повышении температуры возможна реакция Al₂O₃ либо с коксом, либо с кремнеземным волокном, корундовые микросферы могут «схлопываться» (рис. 9, в), разрушаться с образованием обломков, а также могут уменьшаться в размерах, сохраняя круглую форму.

> Часть реакций проходит в газовой фазе или с участием соединений, находящихся в газовой фазе:

SiO₂ тв + 3С тв $\xrightarrow{1400-2000 \, ^{\circ}\text{C}}$ SiC тв + + 2CO г, (2)



Рис. 9. Микроструктура фенольно-кремнеземистого фенольного композита: *а* — до испытаний; *б* — после проведения коксования; *в* — после абляционных испытаний

SiO₂ tb + 2C tb
$$\xrightarrow{1400-2000 \,^{\circ}C}$$
 SiC tb + CO₂ γ, (3)

$$\operatorname{SiO}_2 \operatorname{tb} + \operatorname{C} \operatorname{tb} \xrightarrow{1400-2000 \, ^\circ \mathrm{C}} \operatorname{SiO} \Gamma + \operatorname{CO} \Gamma, \tag{4}$$

$$\operatorname{SiO}_2 \operatorname{TB} + 2\operatorname{C} \operatorname{TB} \xrightarrow{<_{1400} \circ_{\mathrm{C}}} \operatorname{Si} \mathfrak{K}, \, \Gamma + 2\operatorname{CO} \Gamma,$$
 (5)

Корундовые микросферы также могут реагировать с углеродом [8] по реакциям (6) и (7). Образующийся карбид алюминия может реагировать с водородом [9] из воздуха, а также образующейся в процессе пиролиза фенолоформальдегидной смолой. В результате этого может протекать цепь реакций:

$$2Al_2O_3 \text{ tb} + 6 \text{ C tb} \rightarrow Al_4C_3 \text{ tb} + 3CO_2 \text{ r},$$
 (6)

$$2Al_2O_3 \text{ tb} + 9C \text{ tb} \rightarrow Al_4C_3 \text{ tb} + 6CO \text{ g}, \tag{7}$$

$$Al_4C_3 \text{ tb} + 6O_2 \text{ g} \to 2Al_2O_3 \text{ tb} + 3CO_2 \text{ g},$$
 (8)

$$Al_4C_3 \operatorname{tb} + 6H_2 \operatorname{r} \to 4Al \operatorname{tb} + 3CH_4 \operatorname{r}, \tag{9}$$

$$Al_4C_3 \text{ tb} + 6O_2 \text{ r} \rightarrow 2Al_2O_3 \text{ tb} + 3CO_2 \text{ r}.$$
 (10)

Реакции проходят с отрицательным объемным эффектом (табл. 4). Значение объемного эффекта пиролиза фенолоформальдегидной смолы близко к значению объемного эффекта реакций между оксидом кремния и углеродом. Отрицательный объемный эффект реакции дает дополнительное увеличение пористости. Существуют два возможных варианта изменения материала в случае отрицательного объемного эффекта реакций — усадка (менее вероятна) и рост пористости. Волокна препятствуют усадке, при этом слой пористого карбонизованного слоя подвержен эрозии и удаляется. Волокна также препятствуют уменьшению пористости, если они сохраняют целостность. Рост пористости в абляционных материалах происходит в две стадии: первая стадия — пиролиз, вторая стадия - реакции между кремнеземистым волокном и коксом (см. табл. 4).

Объемный эффект реакций (4) и (5) отрицателен. В ходе реакции микросферы повреждаются, вследствие чего в материале образуется дополнительная пористость. Процесс абляции сопровождается увеличением пористости. Материалы с большой пористостью (а также с крупными порами), имеют небольшую механи-

Таблица 4. Объемный и массовый эффекты реакций в зоне пиролиза и в зоне реакций

Реакция	Объемный эффект ΔV / V, %	Массовый эффект Δ <i>т / т,</i> %							
(1)	59,0-65,0	37,0-42,0							
(2)	57,8	62,0							
(3)	62,7	44,4							
(4)	_*	-							
(5)	_*	-							
(6)	29,9	47,8							
(7)	41,9	53,8							
* Все продукты реакций газообразные, в остатке нет твер-									
дых продуктов реакций — рассчитать объемный и массо-									
вый эффект невозможно									

ческую прочность и стойкость к абразивному износу.

Теплопередача за счет кондуктивного механизма теплопереноса и за счет излучения происходит параллельно. Ориентировочно смена механизма теплопередачи происходит при 800-1000 °C: ниже 800 °C преобладает кондуктивный механизм, а выше 1000 °C преобладает вклад теплопередачи излучением [9].

На последних стадиях абляции материал может подвергаться дополнительной усадке, пористость материала после прохождения всех реакций должна быть существенно выше, чем пористость материала, в котором прошел процесс пиролиза фенолоформальдегидной смолы.

Пористость композиционного материала до прохождения реакций (1)-(7) должна составлять примерно 35-40 %, а после прохождения всех реакций — от 60 до 82 %. Разрушение (схлопывание, расплавление, химические реакции) 10 % корундовых микросфер увеличивает пористость до 72-88 %. Прочность композиционного материала с пористостью 72-88 % низкая, поэтому благодаря процессам эрозии и усадки при абляционном воздействии пламени горелки образуется кратер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При карбонизации (коксовании) фенольной смолы в полимерно-кремнеземно-волокнистом

композиционном материале происходит увеличение пористости и изменение теплопроводности. Корундовые микросферы уменьшают теплопроводность композиционного материала, однако скорость линейной эрозии при абляционных испытаниях у композита с микросферами выше. После того, как фенолоформальдегидная смола переходит в кокс, между углеродом, кремнеземистым волокном и материалом корундовых микросфер происходят множественные реакции, что в большинстве случаев приводит к увеличению пористости. Основной продукт реакций, протекающих при абляции, карбид кремния.

Библиографический список

1. *Morgan, P.* Carbon fiber and their composites / *P. Morgan.* — Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group, 2005. — P. 1011–1200.

2. *Димитриенко, Ю. И.* Механика композиционных материалов при высоких температурах / *Ю. И. Димитриенко.* — М. : Машиностроение, 1997. — С. 7–9.

3. *Фахрутдинов, И. Х.* Ракетные двигатели твердого топлива / *И. Х. Фахрутдинов.* — М. : Машиностроение, 1981. — С. 42–49.

4. *Fitzer, E.* Carbon reinforcements and Carbon/Carbon composites / *E. Fitzer, L. M. Manocha.* — New York, Springer Berlin Heidelberg, 1998. — P. 243.

5. *Trick, K. A.* Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite / K. A. *Trick, T. E. Saliba* // Carbon. — 1995. — Vol. 33, № 11. — P. 1509–1515.

6. *Jiang, H.* The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin / *H. Jiang, J. Wang, S. Wu* [et al.] //

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках договора между АО «НПО «СПЛАВ» и МГУ имени М. В. Ломоносова по теме «Разработка технологии изготовления термостойких и химически стойких композиционных компонентов трубопроводов» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G25.31.0169 от 01 декабря 2015 г.

Polymer Degradation and Stability. — 2012. — Vol. 97, Ne 8. — P. 1527–1533.

7. *Yamashita, Y.* A study on carbonization of phenolformaldehyde resin labelled with deuterium and 13C / *Y. Yamashita, K. Ouchi* // Carbon. — 1981. — Vol. 19, № 2. — P. 89–94.

8. *Schacht, C.* Refractories Handbook / *C. Schacht.* — New York : CRC Press, 2004. — P. 79–108.

9. **Bansal, N. P.** Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology / N. P. Bansal, J. Lamon. — Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2014. — P. 452–465. ■

Получено 28.05.18 © М. А. Трофимович, А. Л. Юрков, А. А. Галигузов, А. П. Малахо, Л. В. Октябрьская, С. В. Минчук, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

НК АWT 2018 – международная Тематика: выставка по термообработке термическая обработка • технологические цепочки 16-18 октября 2018 г. Германия, г. Кёльн применение закалки неразрушающий контроль HK 2018 компонентов • термообработка и технологии легких металлов • последние инновации в области материалов и термообработки HärtereiKongress инжиниринг, производство и технологические процессы HeatTreatmentCongre www.expomap.ru

К. т. н. В. В. Закоржевский¹ (🖾), к. т. н. И. Д. Ковалев¹, А. Я. Дубровский²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН им. А. Г. Мержанова», г. Черноголовка, Россия

² ОАО «Уралредмет», г. Верхняя Пышма, Россия

УДК 666.762.93:661.571.1:661.888.1

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ И ВАНАДИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Показаны результаты исследований по азотированию сплава V-Al-N в режиме горения в промышленном реакторе. Определены оптимальные условия азотирования. Изучены закономерности фазообразования при азотировании сплава ВнАл-65 в режиме горения. Разработана технология СВС-азотирования. Изготовлены опытные партии азотированного сплава V-Al-N.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC), азотсодержащая лигатура, титановые сплавы, азотирование.

введение

благодаря итановые сплавы высоким физико-механическим свойствам нашли широкое применение в качестве конструкционного материала при создании авиационной и ракетно-космической техники [1]. Эти свойства достигаются за счет введения в сплав легирующих добавок. Одной из легирующих добавок является азот, который способствует повышению прочности и твердости титановых сплавов [2, 3]. Легирующие добавки при получении титановых сплавов вводят с помощью лигатур. Основу азотсодержащей лигатуры составляет сплав V-Al, который получают методом алюмотермического восстановления оксида ванадия. Для введения азота в состав азотсодержащей лигатуры обычно используют нитрат натрия или нитрид алюминия. Содержание азота в лигатуре при этом составляет 0.3-0.6 мас. %. Одним из основных требований, предъявляемых к азотсодержащей лигатуре, является содержание азота и равномерность распределения его по объему слитка. В настоящее время для получения высокопрочных сплавов возникла потребность в лигатуре V-Al-N с содержанием азота более 0,6 мас. %, что, в свою очередь, требует разработки новых азотирующих реагентов и технологий ее получения.

> ⊠ B. B. Закоржевский E-mail: zakvl@ism.ac.ru

В ИСМАН были проведены экспериментальные исследования по определению возможности азотирования сплава ВнАл-65 методом СВС и изучению влияния основных параметров синтеза (давление азота, дисперсность исходных компонентов, состав шихты) на химический и фазовый состав продуктов синтеза.

Цель работы — определение закономерностей и основных параметров азотирования сплава ВнАл-65 в режиме горения, разработка эффективной технологии СВС азотсодержащего материала на основе тугоплавких нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов с высоким содержанием азота.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Процесс азотирования проводили в промышленном реакторе CBC-30 в режиме горения. В качестве азотируемого вещества использовали лигатуру марки ВнАл-65, содержащую 64 мас. % ванадия и 35 мас. % алюминия и представленную фазами V₅Al₈, V₃Al₂ (рис. 1).

Предварительно лигатуру (крошка с размером фракции <5 мм) измельчали в шаровой мельнице в течение 10 ч (объем барабана 12 л, загрузка лигатуры 10 кг). Для экспериментов использовали фракцию с размером частиц менее 100, 200 и 400 мкм. Сплав нужной фракции помещали на графитовую лодочку слоем высотой 30-70 мм. Загрузка на один синтез составляла от 3 до 10 кг. Затем лодочку со сплавом помещали в СВС-реактор. Реактор герметизировали, продували азотом для удаления кислорода из



Рис. 1. Рентгенограмма исходного сплава ВнАл-65: $\blacksquare - V_5Al_8; \bullet - V_3Al_2$

объема реактора, затем заполняли азотом до необходимого давления, после чего с помощью электрической спирали инициировали процесс горения. По мере поглощения азота из объема реактора производился поддув азота для поддержания постоянного давления в реакторе. В процессе синтеза производили измерение температуры горения, фиксировали время горения и изменение давления в реакторе. После окончания синтеза и охлаждения полученный азотсодержащий материал (азотированный сплав V-Al-N) в виде спека извлекали из реактора и направляли на последующую переработку: дробление и измельчение. Морфологию продуктов синтеза изучали с помощью электронносканирующего микроскопа LEO 1450 фирмы Carl Zeiss SMT AG Company. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М, излучение Си *К*_α. Измерение температур производилось с помощью термопар BP5-BP20.

Влияние технологических параметров на химический состав продуктов синтеза

Основным показателем азотсодержащего материала V-Al-N является содержание азота. В работе изучено влияние дисперсности сплава, давления синтеза и разбавления на содержание азота в продукте синтеза. Установлено, что при проведении синтеза под давлением 5 МПа максимальное количество азота (20,8 мас. %) содержится в продукте синтеза, полученном из сплава с размером частиц менее 200 мкм. При использовании сплава с размером частиц до 400 мкм содержание азота снижается до 17,0 мас. %. Изучение структуры спека показало, что в центральной части находится оплавленный, непрореагировавший исходный материал. Это связано с относительно высокой скоростью горения, из-за которой возникает дефицит азота перед фронтом горения в нижней части засыпки сплава. Для предотвращения коалесценции и повышения содержания азота исходный порошок сплава разбавляли конечным продуктом — азотированным сплавом (V-Al-N). Содержание разбавителя изменяли от 5 до 30 мас. %. Установлено, что при введении разбавителя в сплав содержание азота в продукте синтеза возрастает. Максимальное содержание составило 23 мас. % при разбавлении 25 %. Цвет спеков также изменялся от светло-серого до коричневого. При разбавлении 30 % содержание азота снизилось до 21.9 мас. %. Изучено влияние начального давления азота в диапазоне от 3 до 7 МПа на содержание азота в азотированном сплаве V-Al-N.Исследования показали, что с увеличением давления азота в реакторе содержание азота в продукте синтеза возрастает от 15.6 до 21.2 мас. % при использовании сплава без разбавления.

Закономерности формирования фазового состава продуктов азотирования сплава ВнАл-65 в режиме горения

Изучена последовательность фазообразования при азотировании сплава V₅Al₈ без разбавления конечным продуктом в режиме горения. Экспериментально установлено, что при горении сплава V₅Al₈ в азоте происходит ряд последовательных химических реакций. На рис. 2 [4] показано изменение фазового состава продуктов синтеза с ростом температуры горения. На первой стадии азотирования при 1600-1700 °C осуществляется синтез нитрида алюминия с изменением состава исходного сплава от V₅Al₈ до V₃Al. Также частично образуются нитриды ванадия VN и V₂N (см. рис. 2, *a*). При увеличении температуры горения до 1800-1900 °C ванадий преимущественно азотируется до V₂N (см. рис. 2, б). При дальнейшем росте температуры синтеза более 2100 °С интенсивность пиков V2N уменьшается, а интенсивность пиков VN возрастает, что объясняется перитектическим плавлением и разложением нитрида ванадия V2N с образованием жилкого ваналия и нитрила ванадия VN в соответствии с диаграммой состояния системы V-N [4]. Образовавшийся ванадий азотируется до VN. Измеренная температура горения составила 2360 °С (рис. 3), что соответствует температуре диссоциации нитрида ванадия (VN) с учетом давления азота (5 МПа). Рентгенофазовый анализ данного образца показал, что конечным продуктом синтеза преимущественно являются AlN и VN (рис. 4, а).

При азотировании сплава ВнАл-65 одним из реагентов является газообразный азот, поэтому процесс синтеза осуществляется в режиме фильтрационного горения. При этом температура горения и степень азотирования определяются начальными параметрами син-



Рис. 2. Рентгенограмма первой стадии азотирования (зона прогрева) при *T*_{гор} = 1600–1700 °С (*a*) и сплава, азотированного при температуре 1800–1900 °С (*б*): ● — AlN: ■ — V₃Al; ▲ — V₂N; ◆ — VN

теза: давлением азота, пористостью и дисперсностью твердого реагента, количеством разбавителя, а также высотой слоя. В определенных условиях возникают фильтрационные затруднения, которые приводят к формированию неоднородного температурного поля во фронте горения и, как следствие, формированию неоднородного фазового состава продуктов синтеза в объеме спека.

Описанная ранее последовательность фазообразования наблюдалась при отсутствии фильтрационных затруднений. В случае если возникают фильтрационные затруднения, доступ азота к фронту горения ограничен, при этом создается дефицит азота перед фронтом горения в нижней части засыпки сплава. В этом случае не происходит азотирования ванадия, который образовался при перитектическом плавлении нитрида ванадия V₂N. Измеренная температура горения во внутренней части засыпки была выше температуры диссоциации V₂N и составила 2180 °C. Конечными продуктами синтеза в этом случае были зафиксированы нитрид алюминия, нитриды ванадия (V₂N, VN), а также металлический ванадий (рис. 4, б). Спек имел двухслойную структуру. Внешний слой



Рис. 3. Температурный профиль горения сплава ВнАл-65 без фильтрационных затруднений



Рис. 4. Рентгенограмма сплава, полученного при *T*_{гор} = = 2360 °С (*a*) и в условиях фильтрационных затруднений при *T*_{гор} = 2180 °С (*б*): ● — AlN: ▲ — V₂N; ◆ — VN; ▼ — V

коричневого цвета состоял из AlN и VN, а центральная часть серого цвета из AlN, V₂N, VN и V.

Микроструктура азотированного сплава ВнАл-65

Изучение микроструктуры образцов, полученных без фильтрационных затруднений, состоящих из фаз AlN и VN, показало, что частицы AlN кристаллизуются в виде оплавленных зерен



Рис. 5. Микроструктура азотированного сплава, полученного без фильтрационных затруднений при *T*_{гор} = 2360 °C (*a*) и в условиях фильтрационных затруднений при *T*_{гор} = 2180 °C (*б*)

равноосной формы размером 10–20 мкм. Такая форма частиц AlN обусловлена высокой температурой горения (2360 °C), которая близка к температуре диссоциации AlN. Фаза нитрида ванадия не представлена частицами определенной формы и является матрицей, в которой распределены зерна нитрида алюминия (рис. 5, *a*).

Изучение микроструктуры образцов состава AlN, VN, V₂N и V, полученных в условиях фильтрационных затруднений, показало, что AlN кристаллизуется в виде ограненных зерен равноосной формы размером 10-20 мкм. Фазы ванадия и нитридов ванадия не имеют определенной формы частиц и являются матрицей, в которой распределены зерна AlN. Из анализа микроструктуры образцов и последовательности фазообразования следует, что в процессе азотирования сплава V₅Al₈ происходит разделение фаз AlN и нитридов ванадия. Первоначально формируются зерна нитрида алюминия, которые кристаллизуются в расплаве V₃Al. и затем ванадия. Поскольку кристаллизация происходит в жидкой фазе, частицы AlN имеют равноосную, ограненную форму (рис. 5, б). На втором этапе происходит азотирование расплава V₃Al и V с образованием матрицы из нитридов ванадия.

Библиографический список

52

1. *Моисеев, В. Н.* Высокопрочные титановые сплавы в самолетостроении / *В. Н. Моисеев* // Технология легких сплавов. — 2002. — № 4. — С. 95–105.

2. **Фромм, Е.** Газы и углерод в металлах / *Е. Фромм, Е. Гебхарт* ; пер. с нем. — М. : Металлургия, 1980. — 712 с.

3. **Хорев, М. А.** Титановые сплавы, их применение и перспективы развития / *М. А. Хорев, А. И. Хорев //* Материаловедение. — 2005. — № 7. — С. 25-34.

4. *Massalski, T. B.* Binary alloy phase diagrams / *T. B. Massalski.* — Ohio : ASMInt., Materials Park, 1990. — 3589 p.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология СВС-азотирования сплава ВнАл-65 [5]. В ОАО «Уралредмет» проведены испытания азотированного сплава V-Al в качестве азотирующего компонента для производства лигатуры V-Al-N с повышенным содержанием азота. Испытания показали, что при использовании в качестве азотирующего компонента азотированного сплава V-Al методом алюмотермии может быть получена азотсодержащая лигатура состава V-Al-N с содержанием азота до 2,0 мас. %. Усвояемость азота из азотированного сплава V-Al составляет более 70 %. Данные результаты существенно превосходят значения, полученные при использовании в качестве азотирующего компонента порошка нитрида алюминия. Используемый ранее для получения азотсодержашей лигатуры порошок нитрида алюминия позволяет достигнуть содержания азота не более 0,8 %, а перенос азота составляет менее 50 %. На основании выполненного исследования в ОАО «Уралредмет» разработан метод производства лигатуры V-Al-N с повышенным содержанием азота для производства высокопрочных титановых сплавов. Метод производства согласован с корпорацией «ВСМПО-АВИСМА».

5. Пат. 2422246 Российская Федерация. Способ получения азотсодержащего материала на основе нитридов металлов для лигатур титановых сплавов и азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов / Закоржевский В. В., Боровинская И. П., Дубровский А. Я., Зелянский А. В., Паздников И. П., Чумарёв В. М. — № 2010111351/02 ; заявл. 25.03.10 ; опубл. 27.06.11, Бюл. № 18.

> Получено 14.03.18 © В. В. Закоржевский, И. Д. Ковалев, <u>А. Я. Дубровский</u>, 2018 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (А4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Использование в библиографическом списке DOI обязательно. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упроценными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Exel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.
- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.
 - Список ресурсов
 - http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories
 - Политика в отношении исследовательских данных
 - http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

DataCite https://www.datacite.org/

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, adress and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Exel diagrams), introdused into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.
- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.

List of Repositories

http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories
• Research Data Policy

http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

DataCite https://www.datacite.org/

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com. This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

ВНИМАНИЕ!





Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «**Refractories and Industrial Ceramics**» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

Содержание журнала «Refractories and Industrial Ceramics» с указанием авторов, названия статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

http://link.springer.com/journal/11148

Редакция

ВАЛЕРИЮ ВИКТОРОВИЧУ КУЗИНУ — 60 ЛЕТ

4 августа 2018 г. исполнилось 60 лет доктору технических наук, почетному работнику сферы образования Российской Федерации, заведующему кафедрой технологического проектирования МГТУ «Станкин» Валерию Викторовичу Кузину.

После окончания Московского станкоинструментального института (ныне МГТУ «Станкин») в 1980 г. Валерий Викторович начал трудовую деятельность в должности инженера на кафедре резания материалов. В последующие годы работал ассистентом, старшим преподавателем и доцентом этой же кафедры, заместителем декана технологического факультета, заместителем первого проректора университета и директором студенческого научнопроизводственного центра.

В 1986 г. В. В. Кузин защитил

кандидатскую диссертацию на тему «Повышение работоспособности и надежности твердосплавных инструментов нанесением многослойных и композиционных покрытий и их дополнительной обработкой», а в 2007 г. — докторскую диссертацию на тему «Разработка режущих пластин из нитридной керамики для предварительной механической обработки деталей». Защиты проходили в диссертационных советах при МГТУ «Станкин».

Являясь высококвалифицированным преподавателем, Валерий Викторович усовершенствовал учебный процесс на кафедре технологического проектирования МГТУ «Станкин» в соответствии с современными требованиями. Под его руководством обновлено учебно-методическое обеспечение специальности «Реновация средств и объектов материального производства в машиностроении», что позволило проводить углубленную подготовку студентов для приобретения ими профессиональных знаний, разработаны учебные курсы «Теоретические основы реновации», «Перспективные технологии и экономика реноваций», «Триботехника в реновации» и «Технологический мониторинг процессов реновации, средств и объектов материального производства». В. В. Кузин постоянно совершенствует технику чтения лекций, проведения семинарских и практических занятий с использованием оригинальных методических материалов и современных информационных технологий.

Валерий Викторович уделяет большое внимание развитию научного направления «Создание керамических материалов конструкционного и инструментального назначения для заданных условий эксплуатации», реализуемого в рамках раздела «Технологии получения и обработки конструкционных наноматериалов» из



Перечня критических технологий Российской Федерации. Под его руководством выполнены научноисследовательские проекты «Разработка методологических принципов создания керамических режущих и деформирующих инструментов с повышенными эксплуатационными показателями» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России») и «Разработка и апробация технологии получения высокоплотной керамики с наноструктурированным поверхностным слоем на основе использования лазерного излучения» (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг.»).

В. В. Кузин является автором трех монографий, более 150 публикаций в высокорейтинговых между-

народных и российских журналах и более 20 патентов РФ, что обеспечивает ему высокие показатели публикационной активности (индекс Хирша в базах РИНЦ. Web of Science и Scopus 20. 8 и 11 соответственно). Валерий Викторович выступает с докладами на международных конференциях в России, Германии, Великобритании, Чехии, Франции, Сербии, Венгрии, Черногории, Беларуси. Он является членом Ученого совета и диссертационного совета Д 212.142.01 МГТУ «Станкин»; в 2011 и 2012 гг. входил в состав диссертационного совета Д 212.025.03 при Владимирском государственном университете. В. В. Кузин — член редколлегий двух высокорейтинговых журналов и научного комитета конференции «Research and Development in Mechanical Industry - RaDMI». Результаты научных исследований Валерий Викторович успешно использует в учебном процессе и при подготовке аспирантов. Под его руководством успешно защищены две кандидатские диссертации и шесть магистерских. Его магистры и аспиранты побеждали в конкурсе «Умник» и получали дипломы на выставках научно-технического творчества молодежи. Особое внимание Валерий Викторович уделяет воспитательной работе со студентами и молодыми учеными.

За многолетнюю преподавательскую и научную деятельность В. В. Кузин награжден ведомственной наградой Минобрнауки России «Почетный работник сферы образования Российской Федерации», медалью «В память 850-летия Москвы», а также медалями и дипломами ВДНХ, технологической выставки «D-TE» (Китай), Промышленной недели (Россия), Выставки изобретателей (Китай), Салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2012» (Россия) и конкурса A.N.D.I. «INVENTECO 2012» (Италия).

Сотрудники кафедры технологического проектирования,

редколлегия и редакция журнала «Новые огнеупоры», коллеги и друзья сердечно поздравляют Валерия Викторовича Кузина с 60-летием, желают ему крепкого здоровья и новых успехов в его плодотворной научной и преподавательской деятельности! Д. т. н. **В. В. Кузин** (🖾), к. т. н. **М. Ю. Фёдоров**, к. т. н. **М. А. Волосова**

ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

УДК 621.924.93:666.3 НАЗНАЧЕНИЕ РЕЖИМА СТРУЙНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ Si₃N₄-КЕРАМИКИ С УЧЕТОМ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ РАЗНЫХ ФАЗ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Выявлено влияние силовых и тепловых воздействий, характерных для струйно-абразивной обработки, на распределение напряжений в разных фазах поверхностного слоя Si₃N₄-керамики. На основе установленных закономерностей предложен подход к выбору режимов этой обработки при предварительных и финишных проходах.

Ключевые слова: Si₃N₄-керамика, струйно-абразивная обработка, поверхностный слой, напряжения.

введение

•труйно-абразивная обработка (САО) — современный метод высокопроизводительного формообразования керамических деталей, который обладает широким технологическим потенциалом, в том числе возможностью управлять состоянием их поверхностного слоя [1-6]. При этом микрорельеф поверхности керамики формируется за счет многочисленных ударных воздействий свободных абразивных зерен, перемещающихся со сверхвысокой скоростью в направлении к заготовке [7]. Под действием этих скоротечных высокоэнергетических контактов припуск с заготовок снимается путем непрерывного локального разрушения поверхностного слоя [8, 9]. Изменение основных параметров режима САО (давление абразивной струи, расстояние от торца фокусирующего сопла до поверхности заготовки, расход абразива, скорость продольного перемещения абразивной головки) позволяет изменять микрорельеф обработанной поверхности [10], а также формировать морфологический рисунок поверхности от сильно развитого со следами вырыва зерен до сглаженного и практически бездефектного [11].

Вид микрорельефа определяется характером разрушения поверхностного слоя керамики в результате воздействия единичным абразивным зерном; при этом действуют как транскристаллитный, так и межкристаллит-



ный механизмы [10]. При транскристаллитном разрушении формируется сглаженный микрорельеф за счет скалывания фрагментов единичных зерен, а при межкристаллитном — развитый микрорельеф при разрушении локальных объемов поверхности керамики. Правильно выбрать режим САО для предварительных проходов, при которых важно обеспечить снятие наибольшего припуска, и финишных проходов, цель выполнения которых — создание бездефектного поверхностного слоя, возможно с учетом основных закономерностей разрушения керамики под действием высокоэнергетических абразивных зерен [12-14]. Реализовать этот подход можно с использованием методов механики деформируемого твердого тела и исследованием напряженно-деформируемого состояния поверхностного слоя керамической заготовки при САО [15-18]. Поэтому исследование напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя разных керамических материалов при САО, определяющего характер его разрушения, является актуальной научной задачей.

Напряжения в разных фазах поверхностного слоя керамики на основе оксида алюминия при САО изучено ранее [19–21]. В отношении нитридной керамики аналогичные исследования не выполнялись. Цель работы — исследование методом численного моделирования влияния силовых и тепловых воздействий, характерных для САО, на распределение напряжений в разных фазах поверхностного слоя Si₃N₄-керамики и формирование подхода к выбору режимов этого процесса при предварительных и финишных проходах.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовали метод математического моделирования, хорошо зарекомендовавший себя в решении разноплановых задач, в том числе исследовании неоднородности напряженного состояния в объемах и поверхностях структурных элементов керамики [22, 23]. При разработке модели напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя нитридной керамики при САО использовали подход, сформулированный в работах [24, 25]. Расчетная схема представлена в виде асимметричной конструкции, состоящей из горизонтально расположенного зерна эллипсоидной формы, имеющего размер a = 3 мкм и b = 2 мкм (рис. 1, a). Это зерно частично заделано в матрицу через межзеренную фазу толщиной $\delta_f = 0,2$ мкм. К участку свободной поверхности зерна прикладывали сосредоточенную силу (F = 0,005 H под углом $\alpha = 30^{\circ}$), тепловой поток ($Q = 1, 2 \cdot 10^9$ Вт/м²), а также комбинированную нагрузку ($F = 0.005 \text{ H} (\alpha = 30^{\circ}) +$ + Q = 1,2 · 10⁹ Вт/м²). Отвод тепла с поверхностей осуществляли во внутренний объем керамики с коэффициентом $h_a = 6 \cdot 10^5$ Вт/(м²·град).

Исследовали керамику системы Si₃N₄-Y₂O₃-Si₃N₄, в которой зерно и матрица выполнены из нитрида кремния, а межзеренная фаза — из оксида иттрия. Свойства этих материалов приведены в статье [26]. Для анализа напряжений использовали метод контрольных точек (КТ) [27]. Выделенные КТ располагались (рис. 1, б) в объеме зерна (объем А), в поверхности зерна, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность Б), в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну (поверхность В), в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице (поверхность Г) и в поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность *Д*). В объеме *А* зерна были выделены КТ1-КТ6. в поверхности Б — КТ7-КТ23, в поверхности В — КТ24–КТ40, в поверхности Γ — КТ41–КТ57 и в поверхности Д — КТ58-КТ74.

Численные эксперименты выполняли в автоматизированной системе термопрочностных расчетов RKS-ST v.1.0 [26]. Рассчитывали напряжения σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и интенсивность напряжений σ_i . С использованием результатов расчетов

определяли распределение интенсивности напряжений σ_i в объеме зерна A и поверхностях E, B, Γ и \square (диапазон изменения Σ_{σ_i}) и средние значения σ_{ic} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в объеме Aи поверхностях Б, В, Г и Д под действием сосредоточенной силы F = 0,005 H, действующей под углом α = 30°, показаны на рис. 2. Видно, что в объеме А (см. рис. 2, а) значения всех напряжений уменьшаются от его поверхности к центру: σ_{11} — от -2025 до -380 МПа, σ_{22} – от -960 до -10 МПа, σ₁₂ — от 680 до 170 МПа и σ_i — от 2120 до 480 МПа. В поверхности Б (см. рис. 2, б) о₁₁ изменяются от -175 до 80 МПа, σ_{22} — от -1050 до 80 МПа, σ₁₂ — от -35 до 220 МПа и σ_i — от 155 до 975 МПа. В поверхности *В* (см. рис. 2, *в*) σ_{11} изменяются от -165 до 65 МПа, σ_{22} — от -920 до 10 МПа, σ_{12} — от -245 до 205 МПа и о_i — от 1010 до 115 МПа. В поверхности *Г* (см. рис. 2, *г*) σ₁₁ изменяются от -210 до 90 МПа, σ₂₂ — от -665 до 15 МПа, σ₁₂ — от -700 до 185 МПа и *σ_i* — от 1265 до 120 МПа. В поверхности Д (см. рис. 2, ∂) напряжения σ₁₁ изменяются от -165 до 40 МПа, σ_{22} — от -570 до 5 МПа, σ_{12} — от -130 до 190 МПа и *σ_i* — от 110 до 590 МПа.

Установлено, что под действием теплового потока $Q = 1,2.10^9$ Вт/м² в объеме A и поверхностях Б, В, Г и Д температура снижается по мере удаления от участка приложенного теплового потока (рис. 3). Например, в объеме А (см. рис. 3, а) температура равномерно снижается от 2247 до 1056 °C. В поверхности зерна (см. рис. 3, б) температура изменяется по более сложному закону — на участке КТ7-КТ16 температура снижается с 1291 до 593 °C, а на участке КТ16-КТ23 повышается с 593 до 719 °С. По аналогичному закону изменяется температура в других поверхностях (В, Г и Д); на участке КТ24-КТ34 поверхности В температура снижается с 1079 до 550 °С, а на участке КТЗ4-КТ40 этой поверхности повышается с 550 до 658 °C. На участке КТ41-КТ50 поверхности Г температура снижается с 963 до 524 °С, а на участке КТ51-КТ57 повышается с 524 до 646 °C. На участке КТ58-КТ68 поверхности Д температура снижается с 740 до 485 °C, а на участке КТ68-КТ74 повышается с 485 до 585 °С.



Рис. 1. Расчетная схема (*a*) и ее фрагмент с выделенными объемом и поверхностями (б)

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в объеме A и поверхностях E, B, Γ и \square под действием теплового потока $Q = 1, 2 \cdot 10^9$ Вт/м², действующего на участке зерна, показаны на рис. 4. Видно, что под действием тепловой нагрузки напряжения имеют более сложное распределение как в объеме A, так и в поверхностях E, B, Γ и \square . В объеме A (см. рис. 4, a) σ_{11} из-

 σ_i

 σ_{2}

 σ_{12}

 σ_{11}

5

4

17

34

51

68

19

36

53

70

21

38

55

72

б

15

32

49

66

17

19

21 KΤ

поверхностях Б (б), В (в), Г (г) и Д (∂) под действием Q =

 $= 1,2.10^9 \text{ Bt/m}^2$

а

ΚT

б

KT

в

ΚT

ΚT

ΚT

д

меняются от -156 до -221 МПа, $\sigma_{_{22}}$ — от -320 до 92 МПа, $\sigma_{_{12}}$ — от 90 до -16 МПа и σ_i — от 213 до 315 МПа. В поверхности Б (см. рис. 4, б) σ₁₁ изменяются от -216 до -399 МПа, σ_{22} — от -198 до 76 МПа, σ_{12} — от -170 до 67 МПа и σ_i — от 215 до 388 МПа. В поверхности В (см. рис. 4, в) о₁₁ изменяются от -300 до 534 МПа, σ₂₂ — от -436 до 36 МПа, σ₁₂ — от

-164 до 154 МПа и σ_i — от 387 до 550 МПа. В поверхности Γ (см. рис. 4, г) σ₁₁ изменяются от -248 до -278 МПа, σ_{22} — от -517 до 61 МПа, σ_{12} — от -168 до 151 МПа и σ_i — от 313 до 766 МПа. В поверхности Д σ₁₁ изменяются от -119 до -497 МПа, σ_{22} — от 156 до -29 МПа, σ_{12} — от 58 до -148 МПа и *σ_i* — от 132 до 629 МПа.

3



Рис. 2. Характер изменения напряжений в объеме *A* (*a*), поверхностях Б (б), В (в), Г (г) и Д (∂) под действием F = $= 0,005 \text{ H} (\alpha = 30^{\circ})$



Рис. 3. Изменение температуры в объеме A(a) и поверхности B(b) под действием $Q = 1,2 \cdot 10^9 \text{ Br/m}^2$

Результаты расчетов σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} и σ_i в объеме *А* и поверхностях *Б*, *В*, *Г* и *Д* под действием комбинированной нагрузки (*F* = 0,005 H (α = 30°) + + *Q* = 1,2 · 10⁹ Вт/м²) показаны на рис. 5. Установлено, что под действием этой нагрузки в объеме *A* (см. рис 5, *a*) σ_{11} изменяются от -602 до -2168 МПа, σ_{22} — от -1239 до 91 МПа, σ_{12} — от 149 до 634 МПа и σ_i — от 682 до 2180 МПа. В поверхности *Б* (см. рис. 5, *б*) σ_{11} изменяются от -318 до -439 МПа, σ_{22} — от -1410 до 137 МПа, σ_{12} — от -136 до 222 МПа и σ_i — от 355 до 1272 МПа. В поверхности *B* (см. рис. 5, *е*) σ_{11} изменяются от -369



Рис. 5. Характер изменения напряжений в объеме A (a), поверхностях F (b), B (b), Γ (c) и Д (∂) под действием комбинированной нагрузки (F = 0,005 H (α = 30°) + Q = = 1,2 \cdot 10° Вт/м²)

до -677 МПа, σ_{22} — от -157 до -855 МПа, σ_{12} — от -274 до 209 МПа и σ_i — от 444 до 807 МПа. В поверхности Γ (см. рис. 5, *г*) σ_{11} изменяются от -355 до -980 МПа, σ_{22} — от -923 до -54 МПа, σ_{12} — от -509 до 242 МПа и σ_i — от 376 до 1250 МПа. В поверхности Π (см. рис. 5, *д*) σ_{11} изменяются от -108 до -514 МПа, σ_{22} — от 162 до -552 МПа, σ_{12} — от 163 до -268 МПа и σ_i — от 362 до 594 МПа.

Диапазон изменения Σ_{σ_i} и средние значения σ_{icp} интенсивности напряжений в объеме A и поверхностях F, B, Γ и \square под действием разных нагрузок приведены в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют о высокой неоднородности напряжений в поверхностном слое Si₃N₄-керамики при САО и разном характере влияния нагрузок на напряжения в ее разных фазах. Установлено, что под действием сосредоточенной силы наибольшие значения интенсивности напряжений формируются во внутреннем объеме зерна Si₃N₄-керамики. В поверхностях зерна, межзеренной фазы и матрицы этой керамики напряжения, сформированные действием сосредоточенной силы, меньше в 1,4-2,0 раза. Под действием теплового потока, формирующего на поверхности Si₃N₄-керамики температуру выше 2000 °С, в объеме А и поверхностях Б, В, Г и Д создается напряженное состояние с интенсивностью напряжений в 2-16 раз меньше, чем в случае действия сосредоточенной силы. Более того, тепловая нагрузка оказывает благоприятное влияние на напряженное состояние в объеме А и поверхностях В, Г и Д за счет уменьшения σ_i до трех раз (в поверхности зерна тепловой поток уменьшает о; на 9 %). Однако в поверхности *Б* значения *σ*_{*i*} увеличиваются на 12 %.

Учитывая эти результаты, можно отметить, что локальный участок поверхности Si₃N₄-керамики и разные фазы, образующие ее поверхностный слой, находятся в сложном напряженно-деформированном состоянии под действием силовых, тепловых и комбинированных нагрузок. Во всех этих случаях нагружения локального участка поверхности Si₃N₄-керамики наибольшие напряжения формируются в объеме зерна, что позволяет предположить действие транскристаллитного механизма формирования поверхностного слоя нитридной керамики при САО. Вероятность разрушения поверхностного слоя керамики по межкристаллитному механизму по границам «зерно – межзеренная фаза» или «межзеренная фаза – матрица» под действием этих нагрузок значительно меньше и возможна при наличии структурных дефектов на этой границе. Изменение соотношения этих нагрузок при переходе на другой режим САО будет определен-

Объем А		Поверхность Б		Поверхность В		Поверхность Г			Поверхность Д						
показатели	F	Q	F+Q	F	Q	F+Q	F	Q	F+Q	F	Q	F+Q	F	Q	F+Q
Σ_{σ_i}	1640	102	1498	820	173	917	1125	163	363	1145	453	874	480	497	232
σ_{icp}	1095	251	1182	394	277	546	354	458	582	395	454	604	279	300	456

ным образом влиять на напряжения, формирующиеся в зерне, в разных фазах и на их границах в поверхностном слое Si_3N_4 -керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате численных экспериментов выявлено заметное влияние силовых и тепловых воздействий, характерных для САО, на распределение напряжений в разных фазах поверхностного слоя Si₃N₄-керамики. Установлено, что под действием сосредоточенной нагрузки во всех фазах поверхностного слоя формируются наибольшие напряжения, которые несколько уменьшаются

Библиографический список

1. *Kowsari, K.* Erosive smoothing of abrasive slurryjet micro-machined channels in glass, PMMA, and sintered ceramics: experiments and roughness model / *K. Kowsari, J. Schwartzentruber, J. K. Spelta* [et al.] // Precision Engineering. — 2017. — Vol. 49. — P. 332–343.

2. **Кузин, В. В.** Влияние воздушно-абразивной обработки на эксплуатационные характеристики изделий из оксидно-карбидной керамики / В. В. Кузин, Н. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 62-67.

Kuzin, V. V. Effect of air-abrasive treatment on oxide-carbide ceramic object operating properties / V. V. *Kuzin, N. R. Portnoi, S. Yu. Fedorov* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, \mathbb{N} 5, — P. 517–521.

3. *Srikanth, D. V.* Application of taguchi & response surface methodology in optimization for machining of ceramics with abrasive jet machining / *D. V. Srikanth, M. Sreenivasa Rao* // Materials Today : Proceedings. — 2015. — Vol. 2. — P. 3308–3317.

4. **Кузин, В. В.** Анализ надежности керамических деталей после гидроабразивной обработки / В. В. Кузин, *Н. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 63–68.

Kuzin, V. V. Analysis of the reliability of ceramic parts after hydroabrasive machining / V. V. Kuzin, N. R. Portnoi, S. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2016. - Vol. 56, \mathbb{N} 6. - P. 631–636.

5. *Mohankumar, V.* Review on machining aspects in metal matrix and ceramic matrix composites using abrasive waterjet / *V. Mohankumar* [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 766/767. — P. 643–648.

6. *Wang, J.* The cutting performance in multipass abrasive waterjet machining of industrial ceramics / *J. Wang, D. M. Guo //* Journal of Materials Processing Technology. — 2003. — Vol. 133. — P. 371–377.

7. *Choi, Gi Sang.* Process analysis and monitoring in abrasive water jet machining of alumina ceramics / *Gi Sang Choi, Gi Heung Choi //* International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 1997. — Vol. 37. — P. 295–307.

8. **Zeng, Jiyue.** An erosion model for abrasive waterjet milling of polycrystalline ceramics / *Jiyue Zeng, Thomas J. Kim //* Wear. — 1996. — Vol. 199. — P. 275–282.

в случае добавления теплового потока. Полученные результаты позволили предложить комплекс решений по прогнозированию наиболее вероятного механизма разрушения поверхностного слоя Si₃N₄-керамики под действием нагрузок, генерируемых процессом САО. На этой основе сформирован подход к выбору режимов САО при предварительных и финишных проходах, причем контрольные эксперименты подтвердили правильность выбранного направления решения существующей проблемы и получения дополнительного экономического эффекта с улучшением производственной экологии.

9. *Wang, J.* A new model for predicting the depth of cut in abrasive waterjet contouring of alumina ceramics / *J. Wang //* Journal of Materials Processing Technology. — 2009. — Vol. 209. — P. 2314–2320.

10. **Григорьев, С. Н.** Морфология поверхности высокоплотной керамики после гидроабразивной обработки / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Федоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 123–126.

Grigor'ev, S. N. Morphology of the surface of a highdensity ceramic after hydroabrasive machining / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 164–167.

11. **Григорьев, С. Н.** Модель формирования профиля реза при гидроабразивной обработке высокоплотной керамики / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 51–56.

Grigor'ev, S. N. Model of the formation of the profile of a cut in the hydroabrasive machining of a high-density ceramic / S. N. Grigor'ev, V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2015. - Vol. 56, \mathbb{N} 1. - P. 48–53.

12. *Srinivasu, D. S.* Influence of kinematic operating parameters on kerf geometry in abrasive waterjet machining of silicon carbide ceramics / *D. S. Srinivasu, D. A. Axinte, P. H. Shipway* [et al.] // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2009. — Vol. 49. — P. 1077–1088.

13. **Shanmugam, D. K.** Minimisation of kerf tapers in abrasive waterjet machining of alumina ceramics using a compensation technique / D. K. Shanmugam, J. Wang, H. Liu // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2008. — Vol. 48. — P. 1527–1534.

14. *Gudimetla, P.* Kerf formation analysis in the abrasive waterjet cutting of industrial ceramics / *P. Gudimetla, J. Wang, W. Wong //* Journal of Materials Processing Technology. — 2002. — Vol. 128. — P. 123–129.

15. *Paul, S.* Analytical modelling of the total depth of cut in the abrasive water jet machining of polycrystalline brittle material / *S. Paul, A. M. Hoogstrate, C. A. van Luttervelt* [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. — 1998. — Vol. 73. — P. 206–212.

16. **Shafiei**, **N.** Computer simulation of developing abrasive jet machined profiles including particle interference / *N. Shafiei*, *H. Getu*, *A. Sadeghian* [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. — 2009. — Vol. 209. — P. 4366–4378.

17. *Kumar, Naresh.* Finite element analysis of multiparticle impact on erosion in abrasive water jet machining of titanium alloy / *Naresh Kumar, Mukul Shukla //* Journal of Computational and Applied Mathematics. — 2012. — Vol. 236. — P. 4600–4610.

18. *Liu, Dun.* Modeling and optimization of operating parameters for abrasive waterjet turning alumina ceramics using response surface methodology combined with Box-Behnken design / *Dun Liu, Chuanzhen Huang, Jun Wang* [et al.] // Ceramics International. — 2014. — Vol. 40. — P. 7899–7908.

19. **Кузин, В. В.** Численное моделирование напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики при струйно-абразивной обработке / В. В. Кузин, Е. Д. Коршунова, Н. Р. Портной [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 51–55.

Kuzin, V. V. Numerical modeling of the stressstrained state of a surface layer of oxide-carbide ceramic with jet-abrasive treatment / V. V. Kuzin, E. D. Korshunova, N. R. Portnoi [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2016. -Vol. 56, N $_{\rm e} 6$. -P. 674-678.

20. **Кузин**, **В**. **В**. Анализнапряженно-деформированного состояния поверхностного слоя оксидно-карбидной керамики при струйно-абразивной обработке / В. В. Кузин, С. Ю. Федоров, Н. Р. Портной // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 56-61.

Kuzin, V. V. Analysis of oxide-carbide ceramic surface layer stress-strained state with jet-abrasive treatment / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, N. R. Portnoi* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 98–103.

21. **Портной, Н. Р.** Модель напряженнодеформированного состояния поверхностного слоя керамики при абразивно-струйной обработке / *Н. Р. Портной, В. В. Кузин* // Вестник Станкин. — 2016. — № 1 (36). — С. 59-63.

22. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть 2. Влияние теплового нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 12. — С. 35–39.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 2.

Effect of thermal loading / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refractories and Industrial Ceramics. -2014. - Vol. 54, Ne 6. - P. 497-501.

23. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхностном слое керамики под действием внешней нагрузки. Часть З. Влияние распределенной силовой нагрузки / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, В. Н. Ермолин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 42-46.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in a ceramic surface layer under action of an external load. Part 3. Effect of a distributed force load / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, V. N. Ermolin // Refractories and Industrial Ceramics. - 2014. - Vol. 55, \mathbb{N} 1. - P. 36–39.

24. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72-76.

Kuzin, V. V. Microstructural model of ceramic cutting plate / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. -2011. -Vol. 31, No 5. -P. 479-483.

25. **Кузин, В. В.** Математическая модель напряженнодеформированного состояния керамической режущей пластины / В. В. Кузин, В. И. Мяченков // Вестник машиностроения. — 2011. — № 10. — С. 75-80.

Kuzin, V. V. Stress-strain state of ceramic cutting plate / *V. V. Kuzin, V. I. Myachenkov* // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 10. — P. 994–1000.

26. **Григорьев, С. Н.** Автоматизированная система термопрочностных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченков, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26-31.

Grigor'ev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / *S. N. Grigor'ev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin //* Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.

27. *Kuzin, V.* Method of investigation of the stressstrain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / *V. Kuzin, S. Grigoriev* // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

> Получено 04.07.18 © В. В. Кузин, М. Ю. Фёдоров, М. А. Волосова, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



К. т. н. И. А. Прибытков, А. Ю. Терехова (🖂), С. И. Кондрашенко

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

^{УДК 62-719} ИМПУЛЬСНО-СКОРОСТНОЙ СПОСОБ ОХЛАЖДЕНИЯ МАССИВНЫХ В ТЕПЛОВОМ ОТНОШЕНИИ ТЕЛ

Представлены данные по импульсно-скоростному интенсивному охлаждению массивных в тепловом отношении тел. Импульсно-скоростной нагрев, состоящий из чередующихся периодов интенсивного нагрева и выдержки, при котором основная доля теплоты подводится к металлу конвективным способом, предполагает повышенную скорость нагрева металла именно в период нагрева. Данный режим охлаждения существенно влияет на распределение температуры в металле в радиальном направлении в ходе охлаждения.

Ключевые слова: импульсно-скоростное охлаждение, массивные тела.

ВВЕДЕНИЕ

мпульсно-скоростной нагрев, состоящий из чередующихся периодов интенсивного нагрева и выдержки, при котором основная доля теплоты подводится к металлу конвективным способом, предполагает повышенную скорость нагрева металла именно в период подачи импульса. В период выдержки возможна реализация режимов, повышающих, снижающих или оставляющих неизменными во времени достигнутый уровень температуры центра [1-3]. Эффективность такого нагрева гораздо выше, чем при непрерывном подводе теплоты к нагреваемой поверхности. Аналогичные выводы справедливы и для процесса охлаждения вследствие того, что при непрерывном охлаждении новые порции охладителя поступают в зону, поверхность которой уже охладилась за счет действия охладителя, что приводит к снижению интенсивности теплоотдачи вследствие снижения градиента температур между металлом и охладителем [4, 5]. Для нового повышения температуры поверхностных слоев металла необходимо время, в течение которого осуществляется нагрев изнутри за счет внутренних перетоков теплоты теплопроводностью от центра к поверхности.

Работа посвящена анализу особенностей импульсного охлаждения массивного в тепловом отношении металла, реализация которого возможна в условиях применения струйного охлаждения. Импульсное охлаждение позволяет расширить возможность управления этим процессом за счет изменения таких влияющих фак-

> ⊠ А. Ю. Терехова E-mail: terekhova.nastya@mail.ru

торов, как длительность периодов интенсивного и малоинтенсивного охлаждения (выдержки), суммарная продолжительность цикла (охлаждение плюс выдержка), соотношение величин коэффициентов теплоотдачи в периоды охлаждения и выдержки [6, 7]. При охлаждении массивных в тепловом отношении заготовок могут возникать недопустимые термические напряжения, вызванные появлением разности температур поверхностных и глубинных слоев металла. Импульсное охлаждение при правильном выборе определяющих факторов способствует выравниваю температур по сечению охлаждаемой массивной в тепловом отношении заготовки.

Траектории изменения температур поверхности и центра заготовки при импульсном охлаждении могут быть различны. Начальный перепад температур $\Delta T_{\rm нач}$, определяемый условиями нагрева, за время периода интенсивного охлаждения $t_{\rm охл}$ уменьшается при снижающихся температурах центра $T_{\rm п}$ и поверхности $T_{\rm nos}$. Скорость снижения этих температур определяется параметрами внешнего и внутреннего теплообмена. По истечении периода интенсивного охлаждения по толщине заготовки формируется температурный период $\Delta T_{\rm охл}$, его величина является начальным условием для формирования параметров периода медленного охлаждения.

Особо важное значение период охлаждения имеет в процессах термической обработки изделий, например ленты в рулонах, поскольку охлаждение является длительной операцией, сопоставимой по времени с длительностью периодов нагрева и выдержки. В качестве массивных тел могут выступать и элементы теплового ограждения печей различного назначения, выполненные из огнеупорных и теплоизоляционных материалов [8]. Учитывая указанные преимущества импульсного режима, представляется актуальным с научной и практической точек зрения разработка и применение такого режима к интенсификации процесса охлаждения термически массивного тела.

Исследована возможность применения импульсно-скоростного струйного охлаждения применительно к рулонам ленты в одноступной колпаковой печи для снижения длительности полного периода охлаждения и более равномерного распределения температуры по сечению металла.

Разработана математическая модель импульсно-скоростного охлаждения, составлены алгоритм и программы расчета температуры металла при различных режимах и схемах охлаждения. Исследовано влияние различных факторов на динамику охлаждения металла, в частности:

• соотношения продолжительности периодов интенсивного охлаждения и выдержки;

• соотношения величин коэффициента теплоотдачи в период интенсивного охлаждения и выдержки;

• особенностей задания граничных условий (симметричных, асимметричных).

В основу математической модели импульсного охлаждения полого бесконечного однородного цилиндра положено дифференциальное уравнение нестационарной теплопроводности без источников тепла, записанное в цилиндрических координатах ($\lambda \neq \lambda(T)$):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right),\tag{1}$$

где *T* — температура цилиндра на расстоянии *r* от его оси в момент времени *t*, °C; *t* — время, c; *a* — коэффициент температуропроводности охлаждаемого металла, м²/c; *z* — длина цилиндра, м; φ — угол направления радиуса в сечении цилиндра, град.

Поскольку для бесконечного цилиндра теплообменом на торцевых поверхностях по сравнению с боковой можно пренебречь, то $\partial^2 T/\partial z^2 = 0$.

Анализируется случай осесимметричной задачи (температура металла не является функцией угла φ):

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} = 0.$$

С учетом принятых допущений дифференциальное уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right). \tag{2}$$

Из уравнения (2) видно, что температура цилиндра является функцией только двух величин, а именно времени *t* и радиуса *r*.

Дифференциальное уравнение решалось при следующих условиях однозначности:

1. Начальные условия при t = 0, $T(r, 0) = T_{\text{нач}}$: при расчете было принято, что начальная температура охлаждаемого металла $T_{\text{нач}} = 680$ °С и постоянна по всему сечению цилиндра. 2. Геометрические условия: внешний диаметр цилиндра D = 0,5 м, внутренний диаметр цилиндра d = 0,1 м.

3. Физические условия: при расчете принималось, что теплофизические характеристики цилиндра (коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность) постоянны по всему объему и не зависят от температуры.

4. Граничные условия третьего рода. Температура охлаждающей среды имела постоянное значение *T*_o = 20 °C, а коэффициент теплоотдачи в период охлаждения изменялся в пределах α_{oxn} = 100-500, BT/(м²·K).

Отличительной особенностью исследуемого импульсного охлаждения является то, что цикл охлаждения разбивается на два периода: период интенсивного охлаждения длительностью $t_{\text{охл}}$ и период выдержки длительностью $t_{\text{выд}}$, таким образом, суммарная продолжительность одного цикла $t_{\text{ц}}$ равна $t_{\text{ц}} = t_{\text{охл}} + t_{\text{выд}}$.

Расчеты проводились при различных соотношениях длительностей периодов $t_{\text{охл}}$ и $t_{\text{выд}}$, при этом $t_{\text{охл}} = 5-20$ мин и $t_{\text{выд}} = 5-20$ мин. Значения коэффициента теплоотдачи в период охлаждения изменились и приняли значение $\alpha_{\text{охл}} = 100-500$ Вт/(м²·K). Расчет охлаждения металла заканчивался по истечении заданного времении всего процесса охлаждения.

Рассмотрены две схемы охлаждения: симметричная (рис. 1, *a*) и асимметричная (рис. 1, *б*).

Граничные условия третьего рода записываются в виде:

$$\alpha(T_{o} - T_{w}) = \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{w'},\tag{3}$$

где α — суммарный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·K); *T*_w — температура поверхности металла, °C; λ — коэффициент теплопроводности металла в радиальном направлении, Вт/(м·K).

В работе принималось, что эффективный (расчетный) коэффициент теплопроводности в радиальном направлении λ_{эφ} = 5 Вт/(м·К), что характерно для ленты, свернутой в рулон.

При импульсном охлаждении граничные условия третьего рода являются кусочнонепрерывными функциями времени, и строгое аналитическое решение для данной постановки задачи отсутствует.

Суммарная плотность теплового потока от внешней поверхности муфеля в окружающее пространство, Вт/м², $q_{\Sigma} = q_{\text{кон}} + q_{\text{луч}}$, где $q_{\text{кон}}$ плотность теплового конвективного потока на внешней поверхности муфеля, Вт/м², $q_{\text{кон}} = \alpha_{\text{охл}}(T_{\text{муф}} - T_{\text{o}}); q_{\text{луч}}$ — плотность теплового лучистого потока от муфеля, Вт/м².

Суммарная плотность теплового потока от внешней поверхности рулона, Вт/м²:

$$q'_{\Sigma} = q'_{\text{кон}} + q'_{\text{луч}},$$

где $q'_{\text{кон}}$ — плотность теплового конвективного потока на внешней поверхности рулона, Вт/м²,

q'_{кон}= α_{зг}(T_{рул} – T_{зг}); q'_{луч} — плотность теплового лучистого потока от рулона, Вт/м².

$$\begin{split} q_{_{\pi\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{z}}} &= c_{_{\mathrm{T}\mathrm{p}\mathrm{y}\mathrm{p}\mathrm{-oc}}}^{_{\mathrm{M}\mathrm{y}\mathrm{p}\mathrm{-oc}}} \left[\left(\frac{T_{_{\mathrm{M}\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{p}}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{_{\mathrm{O}\mathrm{c}}}}{100} \right)^4 \right], \\ q_{_{\pi\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{z}\mathrm{z}}}^{\prime} &= c_{_{\mathrm{T}\mathrm{p}\mathrm{y}\mathrm{p}\mathrm{y}\mathrm{z}\mathrm{f}}}^{_{\mathrm{M}\mathrm{y}\mathrm{p}\mathrm{-p}\mathrm{y}\mathrm{z}\mathrm{f}}} \left[\left(\frac{T_{_{\mathrm{D}\mathrm{y}\mathrm{y}\mathrm{p}}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{_{\mathrm{M}\mathrm{y}\mathrm{p}}}}{100} \right)^4 \right]. \end{split}$$

Перенос теплоты внутри цилиндра осуществляется теплопроводностью:

 $q_{T} = -\lambda_{\mathrm{s}\Phi} \frac{\partial T}{\partial r}$

где λ_{эф} — эффективный коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); *r* — текущий радиус.

Асимметричная схема охлаждения заключается в том, что на одной половине боковой поверхности муфеля в течение определенного времени реализуется охлаждение с высокой интенсивностью, в то же время на другой половине боковой поверхности реализуется процесс малоинтенсивного охлаждения (выдержки). Через определенный промежуток времени схема охлаждения меняется на противоположную. Таким образом, процессы интенсивного охлаждения и выдержки с разных сторон муфеля чередуются во времени. При симметричной схеме происходит чередование периодов интенсивного охлаждения и выдержки одновременно по всей боковой поверхности муфеля.

Влияние продолжительности периода интенсивного охлаждения $t_{\text{охл}}$ на полное время охлаждения металла показано на рис. 2. С увеличением $t_{\text{охл}}$ полное время охлаждения сокращается (см. рис. 2, *a*). За счет того, что в период интенсивного охлаждения скорость охлаждения муфеля велика, возникают значительные перепады температуры между поверхностью рулона и муфелем, что способствует ускорению процесса охлаждения. При



Рис. 2. Влияние длительности периода интенсивного охлаждения на полное время охлаждения рулонов при симметричной (*a*) и при асимметричной схеме (б)



Рис. 1. Схема охлаждения: симметричная (*a*) и асимметричная (б)

асимметричной схеме охлаждения зависимость обратная — с уменьшением $t_{\rm охл}$ время охлаждения сокращается и максимальный эффект (наиболее быстрое охлаждение) достигается при длительности периода интенсивного охлаждения 5 мин. При такой длительности периода охлаждении общее время охлаждения составляет 18 ч (при этом внутренняя поверхность рулона охладится до 170 °С — температуры, соответствующей наименьшей степени окисления металла).

Влияние длительности периода выдержки $t_{\text{в}}$ на суммарное время охлаждения металла показано на рис. 3. С увеличением продолжительности выдержки для всех режимов охлаждения общее вре-



Рис. 3. Влияние длительности периода выдержки на полное время охлаждения при симметричной (*a*) и асимметричной схеме (*б*)



Рис. 4. Зависимость полного времени охлаждения от суммарного коэффициента теплоотдачи на наружной поверхности муфеля при симметричной схеме охлаждения: $1 - t_{\text{охл}} = 5$ мин, $t_{\text{в}} = 15$ мин; $2 - t_{\text{охл}} = 10$ мин, $t_{\text{в}} = 10$ мин; $3 - t_{\text{охл}} = 15$ мин, $t_{\text{в}} = 5$ мин



Рис. 5. Динамика изменения перепада температур в процессе охлаждения между точками: *a* — 1–3; *б* — 1–2; *в* — 2–3. Асимметричная схема

мя возрастает. При симметричной схеме суммарное время охлаждения увеличивается также и при равенстве периодов охлаждения и выдержки.

Для снижения полного времени охлаждения необходимо использовать либо асимметричную схему охлаждения при минимальном времени

Библиографический список

64

1. **Прибытков, И. А.** Температурное поле сляба при его нагреве с промежуточными выдержками / И. А. Прибытков, К. Т. Кадиев, В. А. Кривандин, Н. П. Кузнецова // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1986. — № 7. — С. 123–126.

2. **Прибытков, И. А.** Исследование глубины проникновения температурных колебаний при импульснопериода охлаждения, равном 5 мин (при таком режиме охлаждения за 5 мин появляются большие перепады температур между поверхностными слоями металла и муфелем, а при времени выдержки 5 мин — достаточное время, за которое температурное поле успевает выравняться), либо симметричную схему с временем охлаждения 30 мин и временем выдержки 5 мин.

Влияние коэффициента конвективной теплоотдачи на суммарную длительность процесса охлаждения рассматривалось в интервале 100-500 Вт/(м²·K) (рис. 4). С увеличением коэффициента теплоотдачи в период интенсивного охлаждения $\alpha_{\text{охл}}$ общее время охлаждения снижается, при этом увеличение $\alpha_{\text{охл}}$ со 100 до 300 Вт/(м²·K) приводит к существенной разнице в длительности общего времени охлаждения. При дальнейшем увеличение $\alpha_{\text{охл}}$ сокращение полного времени охлаждения менее заметно.

Импульсный режим охлаждения существенно влияет на распределение температуры металла в радиальном направлении в ходе охлаждения. На рис. 5 показана динамика изменения величины перепадов температуры металла между характерными точками: 1 — внутренняя поверхность полого цилиндра, 2 — полутолщина стенки цилиндра, 3 — внешняя поверхность цилиндра (со стороны муфеля) при асимметричной схеме охлаждения.

Наибольшие перепады наблюдаются между температурами внешних поверхностей и серединой слоя, а наименьшие — между температурами внутренней и внешней поверхностями. В процессе охлаждения неравномерность температурного поля в радиальном направлении снижается. Степень неравномерности и положение максимума зависимостей определяется характеристиками режима охлаждения. Изменением этих характеристик можно регулировать процесс охлаждения тел любой тепловой массивности. Следует заметить, что перепады температур срединной и внешней поверхностней ΔT_{2-3} по сравнению с ΔT_{1-3} выше, что объясняется более высокой интенсивностью охлаждения внешней поверхности металла из-за дополнительного отвода теплоты излучением. Импульсное охлаждение массивных в тепловом отношении тел позволяет более гибко управлять процессом их охлаждения, минимизировать образование перепадов температуры по сечению, вызывающих недопустимые температурные напряжения.

скоростном нагреве массивных слябов / И. А. Прибытков, К. Т. Кадиев, Г. В. Титова // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1988. — № 1. — 132-136.

3. **Прибытков, И. А.** Тепловое состояние металла при импульсно-скоростном нагреве / И. А. Прибытков // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1995. — № 1. — С. 66-69.

4. **Прибытков, И. А.** О выборе упрощенного воздействия при импульсно-скоростном нагреве металла / И. А. Прибытков, Г. В. Титова, Л. О. Мокрецова // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1997. — № 3. — С. 83, 84.

5. **Прибытков, И. А.** Импульсно-скоростной нагрев как основа энергосберегающих технологий нагрева металла в прокатном производстве / И. А. Прибытков, В. А. Кривандин // Международная конференция «Автоматизированный печной агрегат — основа энергосберегающих технологий XXI века»; тезисы 15–17 ноября 2000 г.

6. **Прибытков, И. А.** Энергосберегающие способы нагрева металла на основе использования струй / И. А. Прибытков // Материалы 2-й международной научнопрактической конференции «Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии». — М. : МИСиС, 2002. — С. 375–390. 7. **Прибытков, И. А.** Об особенности импульсноскоростного нагрева сверхмассивных в тепловом отношении тел / И. А. Прибытков // Труды XVI международной конференции «Теплотехника и энергетика в металлургии». — Украина, г. Днепропетровск, 2001.

8. **Прибытков, И.** А. Методика расчета потерь теплоты через многослойную твердо-газовую футеровку нагревательных печей / И. А. Прибытков, А. Ю. Терехова // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 27–31.

Pribytkov, I. A. A technique of calculating heat losses through the multi-layer solid gas lining of heating furnaces / *I. A. Pribytkov, A. Y. Terekhova* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 470–475.

Получено 17.04.18 © И. А. Прибытков, А. Ю. Терехова, С. И. Кондрашенко, 2018 г.

Предлагаю брошюры

«Квазиизостатическое прессование керамических изделий» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсели и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20 Электронная почта: 06051961@yandex.ru

К. ф.-м. н. **М. С. Грицкевич**¹, д. т. н. **К. И. Логачёв**² (⊠), д. т. н. **О. А. Аверкова**², **В. А. Ткаченко**²

¹ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 533.6:628.5

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЫЛЕВОЗДУШНОГО ТЕЧЕНИЯ ВБЛИЗИ КРУГЛОГО ОТСОСА, ЭКРАНИРОВАННОГО КОЛЬЦЕВОЙ ЗАКРУЧЕННОЙ СТРУЕЙ. Часть 1. Воздушно-струйные течения

Рассмотрен метод улавливания загрязняющих веществ с помощью местной вытяжной вентиляции, элементом которой является местный отсос. Исследовано влияние соотношения геометрических размеров отсоса и кольцевого отверстия, расходов всасываемого и приточного воздуха как на дальность захвата отсоса, так и на снижение пылеуноса в местных отсосах закрытого типа. Рассмотрены местные отсосы в неограниченном, полуограниченном и ограниченном пространстве.

Ключевые слова: местная вытяжная вентиляция, вихревой отсос, распределение скоростей, пылевые частицы, дальность действия отсоса, аспирация.

ВВЕДЕНИЕ

66

рименение местной вытяжной вентиляции наиболее надежный и эффективный способ улавливания и локализации пылегазовых выбросов [1-20]. Для повышения эффективности улавливания местными отсосами открытого типа загрязняющих веществ необходимо повысить диапазон их захвата [1-18]. Для местных отсосов закрытого типа — аспирационных укрытий, наоборот, снизить пылеунос в аспирационную сеть [7, 16, 19, 20]. За счет воздушно-струйного экранирования или активирования можно существенно повысить диапазон захвата местных отсосов открытого типа. Воздушно-струйное экранирование (активирование) является одним из активно развиваемых способов повышения эффективности местных отсосов. В статье [1] рассмотрено активирование местного отсоса от ванны приточной воздушной струей и определена необходимая высота отсоса. Аналогичный подход представлен в работе [2]. Воздушноструйную завесу применяли для повышения эффектности улавливания дымовых газов местным отсосом полузакрытого типа [3] и местного отсоса для сварочных работ [4]. Определено влияние угла подачи струи на дальность захвата отсоса при экранировании щелевидного отсоса

> ⊠ К. И. Логачёв E-mail: kilogachev@mail.ru

наклонной воздушной струей, истекающей из его стенок [5]. Экранирование щелевого отсоса приточной струей может повысить диапазон его захвата в 2-3 раза [6]. Исследовано аналогичное экранирование круглых всасывающих зонтов коаксиально расположенной кольцевой приточной струей [7–9]. Диапазон действия вытяжного зонта можно увеличить путем использования закрученной воздушной струи и созданием торнадо [10-18]. Такой восходящий вихревой поток создается четырьмя компактными струями [10, 11]. Для этого используют разомкнутую закрученную струю [12–17]. Вихревой поток создается при помощи ребристого вращающегося диска, установленного на входе во всасывающее отверстие [18]. Снижение пылеуноса в закрытых местных отсосах также можно достичь организацией вихревого потока, препятствующего попаданию пылевых частиц в аспирационный патрубок, что позволяет использовать укрытие как первую ступень очистки воздуха от пыли [7, 16, 19, 20].

Цель работы — численное моделирование отсоса закрученной кольцевой струей в неограниченном, полуограниченном и замкнутом пространстве для определения режимнотехнических параметров, повышающих эффективность систем обеспыливающей вентиляции.

За основу разрабатываемой математической модели взяты уравнения Рейнольдса, замкнутые при помощи двух моделей турбулентности: переноса сдвиговых напряжений (Shear Stress Transport, или SST) с поправкой на кривизну и вращение (Curvature Correction, или CC). Все представленные расчеты выполнены с использованием кода общего назначения ANSYS-CFX.

Исследование дальнобойности вытяжного устройства при его расположении в открытом пространстве

В данном разделе производится исследование влияния конфигурации вытяжного устройства на его дальнобойность в случае расположения в открытом пространстве. Постановка задачи показана на рис. 1. На входе в кольцевой канал задают осевую (U_0) и окружную (W_0) скорости, соответствующие расходу Q_0 и закрутке S_0 . На выходе из центрального канала задают расход $Q_S/Q_0 = 0,5$ и 1,0, при этом рассматривают две конфигурации с $R_S/R_0 = 0,23$ и 0,46. На выходе из расчетной области задают атмосферное давление.

Число Рейнольдса Re = $D_0 \cdot U_0 / \nu$ =15000, где D_0 — внешний радиус кольцевого канала, D_0 = = $2R_0$; U_0 — среднерасходная скорость в кольцевом канале; ν — кинематическая вязкость среды. Задавали различные значения закрутки S_0 = 0, 0,334, 0,5, 0,556, 0,904, величина которой имеет следующее выражение:

 $S_0 = \frac{\int\limits_{0.65R_0}^{R_0} \cdot U \cdot W \cdot r^2 \cdot dr}{R_0 \cdot \int\limits_{0.65R_0}^{R_0} \rho \cdot U^2 \cdot r \cdot dr},$



Рис. 1. Постановка задачи для вытяжного устройства в открытом пространстве

где *r* — радиальная координата; ρ — плотность газа; *U* и *W* — осевая и окружная компоненты скорости соответственно.

На рис. 2 показаны поля осевой компоненты скорости (U/U_0) для соотношений расходов $Q_S/Q_0 = 0,5$ и $Q_S/Q_0 = 1,0$ в случае соотношения диаметров $D_S/D_0 = 0,23$ и $D_S/D_0 = 0,46$. В случае отсутствия экранирования для обоих рассмотренных расходов происходит равномерный забор воздуха во всей расчетной области со сравнительно небольшой интенсивностью. В случае наличия экранирования увеличение закрутки приводит к увеличению области обратных токов и их интенсивности для всех рассмотренных конфигураций.

Сравнение различных режимов работы вытяжного устройства показало (см. рис. 2), что



Рис. 2. Сравнение полей скорости, линии тока и скорости на оси для различных закруток с конфигурацией без закрутки: *а* — *Q*_S/*Q*₀ = 0,5, *R*_S/*R*₀ = 0,23; *б* — *Q*_S/*Q*₀ = 1,0, *R*_S/*R*₀ = 0,23; *в* — *Q*_S/*Q*₀ = 0,5, *R*_S/*R*₀ = 0,46; *г* — *Q*_S/*Q*₀ = 1,0, *R*_S/*R*₀ = 0,246; *r* — *Q*_S/*Q*₀ = 1,0, *R*_S/*R*₀ = 0,26; *r* = 0,26;



Рис. 3. Сравнение осевых скоростей для различных режимов течения и конфигураций центрального канала

для всех рассмотренных конфигураций наиболее интенсивные обратные токи возникают при $S_0 = 0,904$ (по сравнению со случаем забора газа из рассматриваемой области без экранирования вытяжного канала дальнобойность увеличивается до 4 раз), при этом использование экранирования закрученной струей позволяет заметно улучшить эксплуатационные характеристики вытяжного устройства для всех рассмотренных закруток.

Аналогичные выводы можно сделать на основе анализа осевых распределений скорости для различных конфигураций вытяжного устройства (рис. 3). Так, для $S_0 = 0$ обратные токи присутствуют только на сравнительно небольшом удалении от вытяжного устройства

Библиографический список

1. *Gonzalez, E.* Influence of exhaust hood geometry on the capture efficiency of lateral exhaust and pushpull ventilation systems in surface treatment tanks / *E. Gonzalez, F. Marzal, A. Minana, M. Doval //* Environ. Prog. — 2008. — Vol. 27, № 3. — P. 405–411. DOI: 10.1002/ ep.10287

2. *Kulmala, I.* Local ventilation solution for large, warm emission sources / *I. Kulmala, P. Hynynen, I. Welling* [et al.] // Ann. Occup. Hyg. — 2007. — Vol. 51, № 1. — P. 35–43. DOI: 10.1093/annhyg/mel049

3. Chern, M. J. Numerical investigation push-pull and exhaust of turbulent diffusion in fume cupboards / M. J. Chern, W. Y. Cheng // Ann. Occup. Hyg. -2007. -Vol. 51, N $_{\odot}$ 6. - P. 517–531. DOI: 10.1093/annhyg/mem031

4. *Iwasaki, T.* Some engineering countermeasures to reduce exposure to welding fumes and gases avoiding occurrence of blow holes in welded material / *T. Iwasaki,*

 $(X/D_0 < 0,1)$. Несколько лучшие результаты получены при $S_0 = 0,5$ и в случае конфигурации вытяжного устройства без экранирования, при этом для данных режимов интенсивность обратных токов лишь незначительно зависит от соотношения расходов Q_S/Q_0 .

Установлено, что экранирование круглого вытяжного канала кольцевой закрученной струей позволяет значительно увеличить дальнобойность и интенсивность обратных токов для всех рассмотренных соотношений диаметров и расходов вытяжного и кольцевого канала.

* * *

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10025).

Y. Fujishiro, Y. Kubota [et al.] // Industrial Health. — 2005. — № 43. — P. 351–357. DOI: 10.2486/indhealth.43.351

5. *Wen, X.* The numerical modelling of a two-dimensional local exhaust system associated with an inclined jet flow / *X. Wen, D. B. Ingham, B. Fletcher //* J. Eng. Math. — 2002. — № 43. — P. 367–384. DOI: 10.1023/A:1020328305459

6. *Kulmala, I.* Experimental validation of potential and turbulent flow models for a two-dimensional jet enhanced exhaust hood / *I. Kulmala* // AIHAJ. — 2000. — № 61. — P. 183–191. DOI: 10.1080/15298660008984527

7. *Logachev, I. N.* Local exhaust ventilation / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova //* Aerodynamic Processes and Calculations of Dust Emissions, CRC Press, 2015.

8. *Hunt, G. R.* Long range exhaustion — a mathematical model for the axisymmetric air flow of a local exhaust ventilation hood assisted by a turbulent radial jet / *G. R.*

Hunt, D. B. Inghamt // Ann. occq. Hyg. — 1996. — Vol. 40, № 2. — P. 171–196. DOI: 10.1016/0003-4878(95)00065-8

9. *Saunders, C. J.* Jet enhanced local exhaust ventilation / *C. J. Saunders, B. Fletcher* // Ann. occup. Hyg. — 1993. — Vol. 37, № 1. — P. 15–24. DOI: 10.1093/annhyg/37.1.15.

10. *Cao, Z.* Study of the vortex principle for improving the efficiency of an exhaust ventilation system / *Z. Cao, Y. Wang, H. Zhu, M. Duan* // Energy and Buildings. — 2017. — № 142. — P. 39–48. DOI: 10.1016/j.enbuild.2017.03.007

11. **Кузьмин,** Л. В. Вихревая вентиляция, организованная четырьмя компактными струями / Л. В. Кузьмин, А. М. Попова, А. С. Гуськов, Л. С. Дмитриева // Водоснабжение и санитарная техника. — 1991. — № 2. — С. 20–22.

12. **Penot, F.** Experimental study of non-isothermal diverging swirling and non-swirling annular jets with central aspiration / *F. Penot, M. D. Pavlović* // International Journal of Ventilation. — 2010. — Vol. 8, № 4. — P. 347–357. DOI: 10.1080/14733315.2010.11683858.

13. *Spotar, S. Y.* Focusing of the flow capture for local exhaust ventilation systems / *S. Y. Spotar, A. L. Sorokin* // American Journal of Applied Sciences. — 2010. — Vol. 7, № 6. — P. 732–738. DOI: 10.3844/ajassp.2010.732.738.

14. **Ивенский, В. Г.** Использование воздушных вихрей для активирования открытых местных отсосов ; сб. НС «Теплоснабжение и вентиляция агропромышленного комплекса» / В. Г. Ивенский. — Ростов-на-Дону : РИСИ, 1988. — С. 85–92.

15. **Зайцев, О. Н.** Системы локализации нестационарных тепловых источников на основе аэродинамики закрученных потоков : монография / О. Н. Зайцев, С. Л. Донченко, В. В. Витюков. — Одесса : ТЕС, 2006. — 181 с.

16. **Ивенский В. Г.** Совершенствование систем аспирации на основе использования вихревого эффекта : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Ростов на Дону, 1991. — 19 с.

17. **Wang, P. F.** Characteristics study of the swirl air curtain exhaust hood / *P. F. Wang, T. Feng, R. H. Liu* // 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE 2010).

18. *Lee, S. M.* A new local ventilation system using a vortex flow generated with a finned rotating annular diskë / *S. M. Lee, J. W. Lee //* Winter Meeting of the American-Society-of-Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers. ASHRAE TRANSACTIONS. — 2005. — Vol. 111, Pt 1. — P. 149–158.

19. **Гольцов, А. Б.** Моделирование пылевоздушных течений в аспирируемом укрытии / А. Б. Гольцов, К. И. Логачев, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 61-66.

Gol'tsov, A. B. Modeling dust and air flow within an aspirated shelter / *A. B. Gol'tsov, K. I. Logachev, O. A. Averkova* // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 325–331.

20. **Аверкова, О.** А. Перспективы применения цилиндра-отсоса при аспирации перегрузочных узлов / О. А. Аверкова, А. Б. Гольцов, В. А. Здесенко [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. — 2017. — № 2. — С. 154–161.

> Получено 22.01.18 © М. С. Грицкевич, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, В. А. Ткаченко, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ABSTRACTS

The experience of the SC «Borovitch Refractory Works» production application at the SC «Oskol Electrometallurgical Works»

Mozhzherin A. V., Sakulin A. V., Margishvili A. P., Gershkovich S. I., Iksanova A. N., Korzhavin A. Yu., Vitovskii A. V., Musevich V. A., Khaichenko M. V. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 3–8.

The results of the cooperation between SC «Borovitch Refractory Works» and the SC «Oskol Electrometallurgical Works» (SC OEW) with regard to the supplying and operational activity of the wide range of the refractory production items are given in the article. The basic development trends are pointed out which can improve and optimize the physical and chemical parameters of the supplied refractories. The main innovative refractory materials and the completed projects are regarded which have amended the technical and economic indexes of the heat vessels at the SC OEW engaged at the main metallurgical processing stages. Ill. 7. Ref. 4. Tab. 5.

Key words: SC «Borovitch Refractory Works», SC «Oskol Electrometallurgical Works», shaft furnace, steel-teeming ladle, intermediate ladle, integrated supply, working lining, resistance, wear, service life.

UDC 621.746.047:669.054.2

The combination of the steel teeming process and the refractory outfit design of the billet caster's pouring ladle-intermediate ladle system

Vdovin K. N., Tochilkin Vasilii V., Filatova O. A., Umnov V. I., Tochilkin Victor V. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 9–13.

The refractory outfit of the steel-teeming ladle (STL)– metal jet (MJ)–intermediate ladle (IL) was regarded in the article for the billet continuous casters (CCM). The metal flow management was investigated for this system. The peculiarities of the CCM element's design were noticed which provided the efficient flow of the teeming metal in the STK–MJ–CCM system. This investigation enabled both the successful steel flow formation in the receiving chamber (RC) of the billet CCM and the improvement of the metal quality while the amount of the discarded continuous steel cast billets got down. Ill. 4. Ref. 20.

Key words: continuous caster machine (CCM), steelteeming ladle (STL), intermediate ladle, computer analysis (CA), refractory outfit.

UDC 622.788.32:666.76.002.33

The kaoline raw materials compacting for the lump fireclay production

Khudyakov A. Yu., Vashchenko S. V., Bayul K. V., Semenov Yu. S. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 14–19.

The effectiveness of the kaoline raw materials briquetting in the roller press was investigated in the capacity of the dust creation prevention while the clay burning. It was found out that the roller press with the claw-grooved configuration of molding components in comparison with the extruding-vacuum press allowed to obtain the higher quality briquettes which had the higher resistance against the fracture under the heat treatment. The most favorable clay moisture to use in the roller press was defined to be 21 %. It was established that production of the briquettes having just this moisture could provide both the minimal briquettes' destruction under the heat treatment and the energy consumption for the drying material before the compacting as well as it could increase the intact briquettes outcome of the press while the wet briquettes having higher strength. Ill. 2. Ref. 9. Tab. 1.

Key words: kaoline raw materials, briquetting, chamotte, dust creation.

UDC 553.08:669.213

The extraction of the associated precious metals out of the construction industry's complex ores

Amdur A. M., Apakashev R. A., Davydov S. Ya., Valiev N. G. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 20–23.

The effective processing methods were investigated for the precious associated components extraction out of the ores by means of the physical and chemical and the chemical and metallurgical enrichment integration. It was established experimentally that the gold's disperse drops melted by means of the external heat source moved to the ore's surface through the pores under the thermocapillary pressure influence. After the enclosing rocks melted the gold drops were floated by the gas bubbles. The pyrometallurgical device was developed to extract the dispersive gold out of the complex ores in the course of the cast refractory materials processing. Ill. 3. Ref. 5.

Key words: complex ore, raw materials source, silicatecarbonaceous ore, flotation, gold recovery, coagulation.

UDC 666.3-127:549.517.1]:666.368

Permeable ceramics filled with the threefraction electrofused corundum and the porcelain bond

Belyakov A. V., Zo E Mo U, Popova N. A., Ye Aung Min // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 24–27.

By means of the raw material grading the porous permeable material was prepared with the electrofused corundum with the porcelain PFL-1 bond. The samples with improved properties were obtained when introducing in the mass of 5 weigh percent of porcelain bond (above 100 % of the filler) after the burning at 1450 °C. Their ultimate strength at bending was 14,6 MPa, the open porosity was 44 % and the gas permeability factor was 0,85 micron². Ref. 10. Tab. 3.

Key words: porous ceramics, open porosity, electrofused corundum (EFC), porcelain bond.

UDC 666.974.2.66.047.3

The modeling of the moisture movement inside the refractory concrete when drying by means of percolation structures

Zabolotskii A. V., Aksel'rod L. M., Marchenko D. A. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 28–35.

The refractory concrete dehydration process was investigated by applying of the statistical percolation model of the concrete structure. The various moisture evacuation mechanisms were regarded at various steps of this process, the diffusion in the solid phase and the movement through the open pores including. The temperatures were defined at which the moisture removing mechanisms were working in the concretes. It was shown how the model could be applied to the calculation of the moisture removing out of the real lining or out of the concrete product. The concrete percolation model was used to analyze the mass loss plots for the dense concretes and to evaluate the coefficients for the water diffusion inside the concretes in various conditions. Ill. 5. Ref. 31. Tab. 3.

Key words: texture, refractory concretes, percolation, computer modeling, permeability, drying.

UDC 669.76:669.184.001

The investigation of the converter slag's phase and mineralogical properties in splashing to improve the lining resistance

Sinel'nikov V. O., Kalish D., Kuzemko R. D. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 36–42.

The methods to improve the slag splashing operation were regarded in the article. The phase and mineralogical properties were studied for the converter slag's of one of the Europe Iron and Steel Works. The modeling results for the slags with different compositions are given on base of the earlier studies of the physical and chemical properties. Ill. 8. Ref. 28. Tab.1.

Key words: slag spraying, «slag splashing» technology, converter slag.

UDC 677.523+678.067.5

High-temperature transformations in the fibrous-polymer composites at ablation testing

Trofimovich M. A., Yurkov A. L., Galiguzov A. A., Malakho L. V., Oktyabr'skaya L. V., Minchuk S. V. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 43–48.

The comparative investigation on the ablation transformations were carried out for the phenolformaldehyde resin composites on base of silica fabric and hollow corundum micro spheres. It was establish that the corundum micro spheres addition lead to the composite's heat conductivity reduction. As a result the temperature increased at the exposed spot, the linear erosion rate increased by the factor of 2,7 and the coking front line decreased by a factor of 2,3. In the issue the ablation gave rise to the high-temperature mechanical and chemical erosion and these last in turn triggered the number of the serial-parallel chemical reactions with both the composite material porosity increasing and the creation of the hightemperature reaction products mainly the silicon carbide. Ill. 9. Ref. 9. Tab. 4.

Key words: fibrous-polymer composite material, phenol-formaldehyde resin, ablation.

UDC 666.762.93:661.571.1:661.888.1

Self-propagating high-temperature synthesis of the nitrogen-contain material based on the aluminum and vanadium nitride to prepare the titanium preliminary alloy's

Zakorzhevskii V. V., Kovalev I. D., <u>Dubrovskii A. Ya.</u> // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 49–52.

The investigating results are shown on the V–Al alloy nitriding while burning in the large-scale reactor. The nitriding optimal condition were defined. The phase-

forming behavior was investigated while the V–All alloy nitriding under the burning condition. The processing method was developed for the self-propagating high-temperature nitriding. The test batch of the nitrided V–Al–N alloy was manufactured. Ill. 5. Ref. 5.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), nitrogen-containing preliminary alloy, titanium alloys, nitriding.

UDC 621.924.93:666.3

The assignment of abrasive-jet machining condition for the Si₃N₄-ceramic components processing taking into account the surface layer's different phases' stress state

Kuzin V. V., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 55–60.

The influence of the force and thermal actions specific to the abrasive-jet machining on the stress conditions which different phases were subjected to in the Si_3N_4 -ceramics's surface layer was investigated in the article. On base of the defined regularities the approach was proposed to select the abrasive-jet machining conditions for of both the first and last processing operations. Ill. 5. Ref. 27. Tab. 1.

Key words: Si_3N_4 -ceramics, abrasive-jet machining, surface layer, stress conditions.

UDC 62-719

Pulsed rapid cooling method of the massive relating to heat bodies

Pribytkov I. A., Terekhova A. Yu., Kondrashenko S. I. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 61–65.

The data are presented on the pulsed rapid enhanced cooling of the massive related to heat bodies. The pulsed rapid heating consisting of the alternating enhanced heating and retardation during which the main part of the heat applied to the metal by convection, supposes the elevated temperature raise rate just when heating. These cooling conditions influence substantially on the radial temperature distribution inside the metal during the cooling. Ill. 5. Ref. 8.

Key words: pulsed rapid cooling, massive related to heat bodies.

UDC 533.6:628.5

Numerical study of the dust-air current around the spherical suction unit screened by the circular swirling jet. Part 1. Air-jet currents

Gritskevich M. S., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A. // New Refractories. — 2018. — No 8. — P. 66–69.

The hazardous substances screening by means of the local suction ventilation which element is the local suction gun is regarded in the article. The influence was investigated of the size ratio between the suction gun and he ring opening dimensions, as well as of the drawn in-incoming air ratio on both of the suction gun's air gripping distance and on the dust flow reducing in the local closed type suction guns. The local suction guns were regarded in the unrestricted, half-restricted and restricted spaces. Ill. 3. Ref. 20.

Key words: local exhaust ventilation, swirling suction, velocity distribution, dust particles, suction gun distance, aspiration.