

Анализ результатов химического состава стали показал стабильно высокое извлечение ванадия (на уровне 95 – 99 %). При этом титан из ванадиевого шлака при данных расходах восстановителей, коксика и ферросилиция практически не восстанавливается.

**Выводы.** Из результатов термодинамических расчетов и экспериментов следует, что при определенных расходах восстановителей происходит достаточно успешное углеродосиликотермическое восстановление ванадия (98 – 99 %) и железа из конвертерного ванадиевого шлака при ограничении восстановления титана и марганца.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роль ванадия в микролегированных сталях / Р. Лангеборг, Т. Сивецки, С. Заяц, Б. Хатчинсон / Под ред. Л.А. Смирнова. – Екатеринбург: Государственный научный центр РФ «Уральский институт металлов», 2001. – 178 с.
2. Заяц С. – В кн.: Проблемы производства и применения стали с ванадием: Материалы Международного научно-технического семинара. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 80 – 95.
3. Ровнушкин В.А. – В кн.: Труды второго конгресса сталеплавильщиков. – М: МИСиС, 1994. С. 250, 251.
4. Ровнушкин В.А., Смирнов Л.А. – В кн.: Проблемы производства и применения стали с ванадием: Материалы Международного научно-технического семинара. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 95 – 121.
5. Соловьев М.А., Толстогузов Н.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1996. № 2. С. 8 – 12.
6. Дмитриенко В.И., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 6. С. 38 – 41.
7. Климов В.Ю., Мочалов С.П., Рыбенко И.А. – В кн.: Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии: Труды Всероссийской научно-практической конференции. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2001. С. 435 – 439.
8. Смирнов Л.А. Производство и использование ванадиевых шлаков. – М.: Металлургия, 1985. – 126 с.

© 2014 г. О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, В.И. Дмитриенко, М.А. Голодова, Ю.А. Ефименко  
Поступила 25 сентября 2013 г.

УДК 669.046:536.2.083:519.876.5

**В.В. Стерлигов, Д.А. Шадринцева**

Сибирский государственный индустриальный университет

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

**Аннотация.** Предложен оптимальный выбор, с точки зрения структуры, теплоизоляционного материала, который во многом определяет эффективность использования тепла в теплотехнических агрегатах. Представлены результаты нового подхода к интерпретации коэффициента теплопроводности пористых теплоизоляционных материалов. Опытная проверка подтвердила представленную гипотезу.

**Ключевые слова:** огнеупоры, пористость, теплопроводность, теплоизоляционный материал, «мостик».

**V.V. Sterligov, D.A. Shadrintseva**

Siberian State Industrial University

## INFLUENCE OF STRUCTURE OF THERMAL INSULATING MATERIALS ON THE COEFFICIENT OF THERMAL CONDUCTIVITY

**Abstract.** The article is devoted to the choice of the optimal, in terms of structure, insulation material, which largely determines the efficiency of heat use in thermal units. The results of a new approach to interpretation of the coefficient of thermal conductivity of porous thermal insulating materials are provided. Experimental verification of this hypothesis is given.

**Keywords:** refractories, porosity, conductivity, thermal insulation material, a “bridge”.

E-MAIL: razm@list.ru

С каждым годом возрастает необходимость в энерго- и ресурсосбережении с использованием современных технологий. Выбор оптимального теплоизоляционного материала с точки зрения структуры и теплофизических свойств во многом определяет эффективность использования тепла и экономию ма-

териалов, поэтому исследование теплопроводности тел неоднородной структуры является актуальной задачей. В настоящей работе представлены результаты нового подхода к интерпретации коэффициента теплопроводности пористых (теплоизоляционных) материалов.

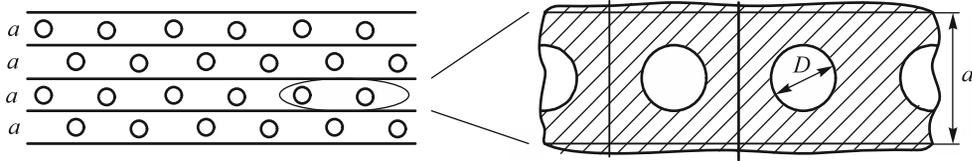


Рис. 1. Схема структуры пористого материала

Огнеупор – тело с равномерно распределенной пористостью, реализуемой пузырьками с газовым заполнением. В первом приближении все пузырьки одного размера (гомогенная среда), которые равномерно распределены в теле огнеупора, поскольку нет никаких предпочтений для другого распределения.

На рис. 1 представлена схема структуры пористого материала. Если из нее выделить монослой толщиной  $a$ , то в нем будут расположены пузырьки (газовые полости) размером  $D$ , тогда отношение их площадей  $S_D/S_a = \Pi$  будет определять пористость (порозность) материала. Так как  $S_D = \frac{\pi D^2}{4}$ , а  $S_a = a^2$ , то получим следующее:

$$\Pi = \frac{\pi D^2/4}{a^2}. \quad (1)$$

Таким образом, через величину  $\Pi$  можно выразить геометрию системы, используя отношение  $D/a$ , которое можно найти из уравнения (1):

$$\frac{D}{a} = \sqrt{\frac{4\Pi}{\pi}} = 1,128\sqrt{\Pi}. \quad (2)$$

Из выражения (2) рассчитаем величину  $D/a$  для разных значений  $\Pi$  и представим в виде графика (рис. 2). Отношение диаметра поры к толщине монослоя при различной пористости представлено ниже:

$\Pi$	0,200	0,250	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,750	0,785
$D/a$	0,504	0,564	0,618	0,713	0,798	0,873	0,943	0,976	1,000

Очевидно, что при  $D/a = 1$  и соответствующей пористости  $\Pi = 0,785$  произойдет соединение отдельных пузырьков. Возникшая структура при величине  $\Pi > 0,785$  представляет собой качественно иную картину: единая газовая полость, имеющая внутри некоторые элементы

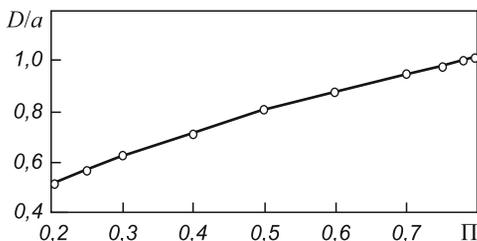


Рис. 2. Структура слоя пористого материала при различных значениях  $\Pi$

из основного материала, позволяющие сохранить геометрию структуры. Это свойственно волокнистым материалам, поэтому предлагаемая гипотеза применима только для материалов с величиной  $\Pi < 0,785$ .

Характерный размер  $D/a$  используем для расчета теплопроводности. Эта задача решается как одномерная для плоской системы толщиной  $a$  с пузырьками внутри. Тепло проходит через «мостик» шириной  $b$ , определяемой из предположения, что площадь  $F_m = ab$  мостика в плоскости, перпендикулярной направлению потока  $q$ , численно равна площади, не занятой пузырьком, т.е.  $F_m = a^2(1 - \Pi)$ . Отсюда можем записать, что  $b = a(1 - \Pi)$ .

Такое представление геометрии мостика позволяет заменить сложное сечение стенки по глубине на параллелепипед. Для более точного расчета можно использовать методику определения теплопроводности через клиновидную стенку.

Количество тепла через ячейку (все сечение) и мостик определим по формулам

$$Q_a = qa^2 \text{ и } Q_b = qab. \quad (3)$$

Сравнение этих двух случаев дает отношение, которое показывает долю тепла, проходящего через материал:

$$\frac{Q_b}{Q_a} = \frac{qa^2(1 - \Pi)}{qa^2} = (1 - \Pi). \quad (4)$$

Величина  $q$  в обоих случаях принимается одна и та же, что предполагает условие отсутствия теплового потока ( $q_r = 0$ ) через газовые пузырьки, все тепло передается только через мостик основного материала.

Уравнение (4) по сути своей представляет отношение теплового потока  $Q_m$  в классической интерпретации для одномерного материала и теплового пото-

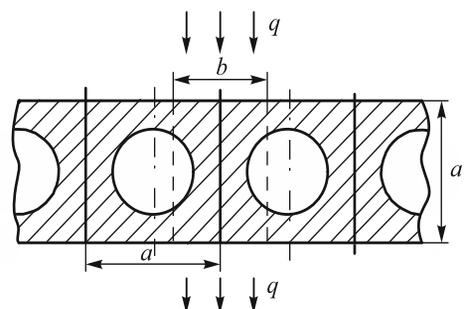


Рис. 3. Схема расположения «мостика» в пористом материале

ка  $\lambda_{\text{ЭКВ}}$  с «эквивалентной» теплопроводностью, т.е.  $\frac{Q_b}{Q_a} = \frac{Q_{\text{ЭКВ}}}{Q_M} = \frac{q_{\text{ЭКВ}} F_{\text{ГЕОМ}}}{q_M F_{\text{ГЕОМ}}}$ , где  $q_{\text{ЭКВ}} = \frac{\lambda_{\text{ЭКВ}} \Delta t}{a}$  и  $q_M = \frac{\lambda_M \Delta t}{a}$ . Из этого следует

$$\lambda_{\text{ЭКВ}}^M = \lambda_M (1 - \Pi). \quad (5)$$

где  $\lambda_M$  – теплопроводность материала.

Это выражение отличается от уравнения Г.П. Иванцова, о чем упоминается в работе [1], и не содержит «газовой» составляющей теплопроводности.

Влияние газовой теплопроводности  $\lambda_{\text{ЭКВ}}^{\Gamma}$  можно учесть аналогичным образом:

$$\lambda_{\text{ЭКВ}}^{\Gamma} = \frac{1}{\frac{\Pi}{\lambda_{\Gamma}} + \frac{(1-\Pi)}{\lambda_M}} = \frac{\lambda_{\Gamma}}{\Pi + (1-\Pi) \frac{\lambda_{\Gamma}}{\lambda_M}} = \frac{\lambda_M}{\Pi \frac{\lambda_M}{\lambda_{\Gamma}} + (1-\Pi)}. \quad (6)$$

где  $\lambda_{\Gamma}$  – теплопроводность газа.

Величина  $\lambda_{\text{ЭКВ}}^{\Gamma}$  учитывает влияние газового компонента. Для оценки вклада каждой составляющей определим отношение теплопроводностей, используя уравнения (5) и (6):

$$\bar{\lambda}_{\text{ЭКВ}} = \frac{\lambda_{\text{ЭКВ}}^M}{\lambda_{\text{ЭКВ}}^{\Gamma}} = \left[ \Pi \frac{\lambda_M}{\lambda_{\Gamma}} + (1-\Pi) \right] (1-\Pi). \quad (7)$$

Рассчитаем  $\bar{\lambda}_{\text{ЭКВ}} = f(\Pi)$ , приняв  $\lambda_M = 1,0$  Вт/(м·°С) (для шамота) и  $\lambda_{\Gamma} = 0,02$  Вт/(м·°С) (для воздуха). Тогда для расчетов выражение (7) преобразуем к следующему виду:

$$\bar{\lambda}_{\text{ЭКВ}} = \left( \Pi \frac{1,0}{0,02} + 1 - \Pi \right) (1 - \Pi) = (49\Pi + 1)(1 - \Pi). \quad (8)$$

На основании уравнения (8) построили график (рис. 4).

Предложенная гипотеза является общей для всех возможных материалов, что позволяет построить общую функцию  $\bar{\lambda} = f(\Pi)$ . На основании работы [2] и свойств, представленных в таблице, была построена

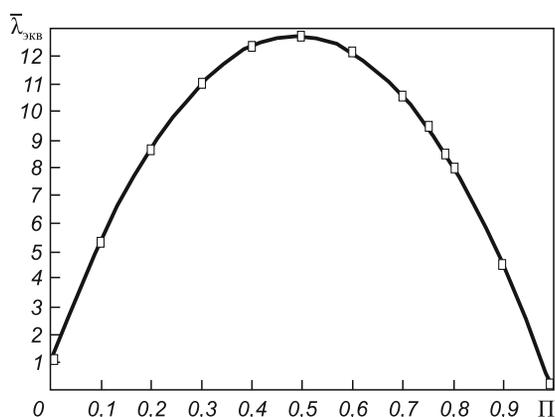


Рис. 4. Влияние пористости материала на отношение эквивалентных коэффициентов теплопроводности  $\bar{\lambda}_{\text{ЭКВ}}$

обобщенная зависимость  $\bar{\lambda} = f(\Pi)$ , используя методику аффинных преобразований (рис. 5) [3].

Для оценки адекватности полученных зависимостей, а также проверки правильности гипотезы была

**Свойства огнеупоров по различным литературным данным**

Марка огнеупора	ρ	Π	λ	1 - Π	ρ <sub>0</sub>	$\bar{\rho}_{\text{ср},0}$
<i>Япония</i>						
LBK-20	0,470	0,830	0,130	0,170	2,764706	2,565985
LBK-23	0,510	0,810	0,140	0,190	2,684211	
A-2	0,460	0,800	0,130	0,200	2,30	
A-6K	0,680	0,750	0,180	0,250	2,72	
B-5H	0,850	0,640	0,200	0,360	2,361111	
C1-E	1,350	0,480	0,400	0,520	2,596154	
4-NB	1,420	0,440	0,470	0,560	2,535714	
<i>США</i>						
K-16	0,350	–	0,180	–	–	–
K-20	0,460	–	0,226	–	–	
K-23	0,500	–	0,226	–	–	
K-26	0,071	–	0,406	–	–	
ДЖМ-26	0,860	–	0,332	–	–	
<i>Франция</i>						
Savoie di-20	0,440	–	0,180	–	–	2,566279
Savoie di-23	0,470	0,828	0,185	0,172	2,732558	
Savoie di-28	0,700	–	0,300	–	–	
Ref-750	0,720	0,700	0,360	0,300	2,40	

Примечание. ρ и ρ<sub>0</sub> – плотность кирпича (огнеупора) и материала;  $\bar{\rho}_{\text{ср},0}$  – средняя плотность.

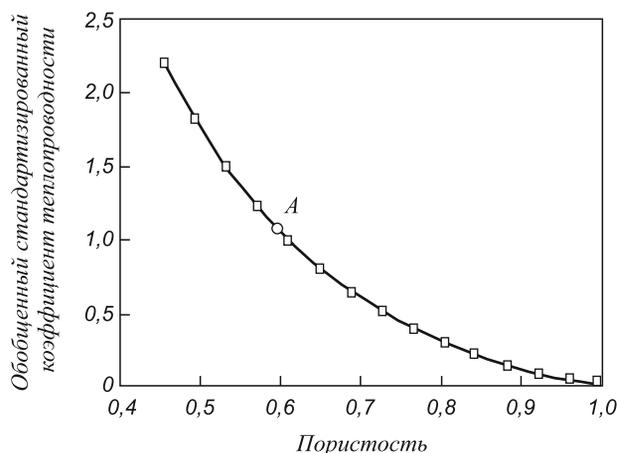


Рис. 5. Зависимость обобщенного стандартизованного коэффициента теплопроводности от пористости: □ – обобщенный коэффициент теплопроводности; ○ – коэффициент теплопроводности для шамота-легковеса марки ШЛ-1,0

проведена экспериментальная проверка с использованием комплекса ЛКТТ-2. Методом плоской стенки определяли коэффициент теплопроводности для шмота-легковеса марки ШЛ-1,0 и пенодинаса. Результаты опытов представлены точкой *A* на рис. 5, что позволяет судить о правильности рассматриваемой гипотезы.

**Выводы.** Предложенная гипотеза влияния структуры пористого материала, которая подтверждена экспериментально, что в совокупности с ранее предложенной методикой получения обобщенной характеристики позволяет легко и точно определять коэффициент теп-

лопроводности теплоизоляционных материалов, используемых в теплотехнических агрегатах.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стерлигов В.В., Чекулаев А.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 45 – 48.
2. Лурье М.А., Гончаренко В.П. Легковесные огнеупоры в промышленных печах. – М.: Металлургия, 1974. – 240 с.
3. Стерлигов В.В., Михайличенко Т.А., Шадринцева Д.А. // Вестник СибГИУ. 2012. № 2. С. 24 – 26.

© 2014 г. В.В. Стерлигов, Д.А. Шадринцева  
Поступила 19 сентября 2013 г.

УДК 669.046.661.665

*И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский*

Сибирский государственный индустриальный университет

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНОСТИ КАРБОНИТРИДА ХРОМА ПРИ ХРАНЕНИИ И НАГРЕВАНИИ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

**Аннотация.** Проведено исследование изменения состава, структуры и дисперсности карбонитрида хрома при хранении и нагревании в газовых средах. Установлено, что при отжиге в аргоне и азоте при температуре 1273 – 1373 К карбонитрид превращается в карбид  $Cr_3C_2$ , а при отжиге в водороде – в карбид  $Cr_7C_3$ . Превращение карбонитрида в карбид  $Cr_3C_2$  сопровождается укрупнением нанопорошка, протекающим по механизму твердофазной коалесценции. Взаимодействие карбонитрида с атмосферными газами (кислородом и влагой) происходит по адсорбционно-диффузионному механизму и сопровождается значительным повышением окисленности в первые 24 ч. Температура начала окисления на воздухе зависит от наноуровня и при изменении размера частиц от 22 до 53 нм возрастает с 542 до 568 К. Получены размерные зависимости для окисленности и температуры начала окисления.

**Ключевые слова:** нанотехнологии, нанопорошки, окисленность нанопорошков, структура, дисперсность, карбонитрид хрома, карбид хрома.

*I.V. Nozdrin, L.S. Shiryayeva, V.V. Rudneva, G.V. Galevsky*

Siberian State Industrial University

### INVESTIGATION OF CHANGES IN THE COMPOSITION, STRUCTURE AND DISPERSION OF CHROMIUM CARBONITRIDE DURING STORAGE AND HEATING IN GAS MEDIA

**Abstract.** The changes in the composition, structure and dispersion of chromium carbonitride during storage and heating in gas media are investigated. It is found that during annealing in argon and nitrogen at a temperature of 1273 – 1373 K carbonitride becomes carbide  $Cr_3C_2$ , and during annealing in hydrogen – carbide  $Cr_7C_3$ . The transformation of carbonitride into carbide  $Cr_3C_2$  is accompanied by enlargement of the nanopowder that takes place in accordance with the mechanism of solid-state coalescence. Carbonitride interaction with atmospheric gases (oxygen and moisture) occurs in accordance with the adsorption-diffusion mechanism and it is accompanied by a significant increase in oxidation in the first 24 hours. The temperature at the beginning of oxidation in the air depends on the nanoscale and due to the change in particle size from 22 to 53 nm increases from 542 to 568 K. The size dependences for oxidation and the oxidation onset temperature are obtained.

**Keywords:** nanotechnology, nano-powders, nano-powders oxidation, structure, dispersion, carbonitride chromium, chromium carbide.

E-MAIL: kafcmet@sibsiu.ru

Карбонитрид хрома  $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ , условия получения которого в наносостоянии и основные физико-химические характеристики подробно описаны в работе [1], является перспективным материалом для

композиционных гальванических покрытий. Однако для эффективного применения рассматриваемого вещества в составе покрытий различного назначения необходимы сведения о поведении его нанопорошка при