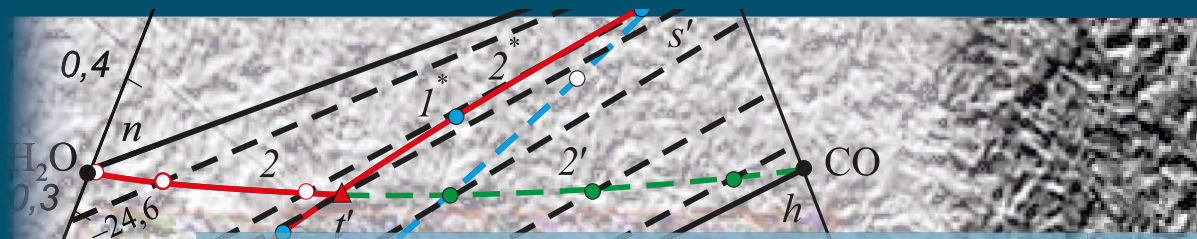
ISSN 0368-0797 *(Print)*
ISSN 2410-2091 *(Online)*

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 61 Номер 1 2018



• В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

Окислительно-восстановительные свойства газовых фаз

• МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Разработка метода газовой формовки с противодавлением и создание оборудования для его осуществления

Использование физического моделирования для определения температурного поля в заготовке

Исследование на физической модели поведения токонесущей жидкости в ванне дуговой печи постоянного тока под действием внешнего вертикального магнитного поля

• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Растворимость кислорода в расплавах системы Fe – Co, содержащих углерод

• МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Структура ансамбля ионов и их подвижность в некоторых шлаках для рафинирования стали в агрегате ковш-печь

• ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Моделирование формирования шлакового гарнисажа на стенке кристаллизатора МНЛЗ

60 лет

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY Vol. 61 No. 1 2018

Web: www.fermet.misis.ru

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

№ 1, 2018 Издается с января 1958 г. ежемесячно Том 61

МОСКВА • МИСИС • 2018

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Главный редактор: ЛЕОНТЬЕВ Л.И.
(Российская Академия Наук, г. Москва)

Заместитель главного редактора: ПРОТОПОПОВ Е.В.
(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Заместитель ответственного секретаря: БАЩЕНКО Л.П.
(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

Члены редакционной коллегии:

АЛЕШИН Н.П. *(Российская Академия Наук, г. Москва)*
АСТАХОВ М.В. *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
АШИХМИН Г.В. *(ОАО «Институт Цветметобработка», г. Москва)*
БАЙСАНОВ С.О. *(Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда, Республика Казахстан)*
БЕЛОВ В.Д. *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
БРОДОВ А.А., *редактор раздела* ***«Экономическая эффективность металлургического производства»*** *(ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва)*
ВОЛЫНКИНА Е.П. *(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)*
ГЛЕЗЕР А.М. *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
ГОРБАТЮК С.М. *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
ГРИГОРОВИЧ К.В., *редактор раздела* ***«Металлургические технологии»*** *(Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)*
ГРОМОВ В.Е. *(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)*
ДМИТРИЕВ А.Н. *(Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург)*
ДУБ А.В. *(ЗАО «Наука и инновации», г. Москва)*
ЗИНГЕР Р.Ф. *(Институт Фридриха-Александра, Германия)*
ЗИНИГРАД М. *(Институт Ариэля, Израиль)*
ЗОЛОТУХИН В.И. *(Тульский государственный университет, г. Тула)*
КОЛМАКОВ А.Г. *(Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)*
КОЛОКОЛЬЦЕВ В.М. *(Магнитогорский государственный технический университет, г. Магнитогорск)*
КОСТИНА М.В. *(Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)*
КОСЫРЕВ К.Л. *(АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва)*
КУРГАНОВА Ю.А. *(МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)*
КУРНОСОВ В.В. *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
ЛАЗУТКИН С.С. *(ГК «МетПром», г. Москва)*
ЛИНН Х. *(ООО «Линн Хай Терм», Германия)*
ЛЫСАК В.И. *(Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград)*
МЫШЛЯЕВ Л.П. *(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)*
НИКУЛИН С.А. *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
ОСТРОВСКИЙ О.И. *(Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия)*
ПОДГОРОДЕЦКИЙ Г.С., *редактор раздела* ***«Ресурсосбережение в черной металлургии»*** *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., *редактор раздела* ***«Инновации в металлургическом промышленном и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах»*** *(Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск)*
РАШЕВ Ц.В., *редактор раздела* ***«Стали особого назначения»*** *(Академия наук Болгарии, Болгария)*
РУДСКОЙ А.И. *(Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург)*
СИВАК Б.А. *(АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва)*
СИМОНЯН Л.М., *редактор раздела* ***«Экология и рациональное природопользование»*** *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
СМИРНОВ Л.А. *(ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург)*
СОЛОДОВ С.В., *редактор раздела* ***«Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии»*** *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
СПИРИН Н.А. *(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)*
ТАНГ ГУОИ *(Институт перспективных материалов университета Циньхуа, г. Шеньжень, Китай)*
ТЕМЛЯНЦЕВ М.В. *(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)*
ФИЛОНОВ М.Р., *редактор раздела* ***«Материаловедение»*** *(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)*
ШЕШУКОВ О.Ю. *(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)*
ШПАЙДЕЛЬ М.О. *(Швейцарская академия материаловедения, Швейцария)*
ЮРЬЕВ А.Б. *(АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк)*
ЮСУПОВ В.С. *(Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)*

Учредители:

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Сибирский государственный индустриальный университет

Настоящий номер журнала подготовлен к печати
Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

Адреса редакции:

119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Тел./факс: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru
www.fermet.misis.ru

654007, Новокузнецк, 7,
Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42
Сибирский государственный индустриальный университет,
Тел.: (3843) 74-86-28
E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» по решению ВАК входит в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук»

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» зарегистрирован
Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций **ПИ № ФС77-35456**

IZVESTIYA

VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

Editor-in-Chief: LEONT'EV L.I.
(Russian Academy of Sciences, Moscow)

Deputy Editor-in-Chief: PROTOPOPOV E.V.
(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Deputy Executive secretary: BASHCHENKO L.P.
(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Editorial Board:

N.P. ALESHIN *(Russian Akademy of Sciences, Moscow)*
G.V. ASHIKHMIN *(JSC "Institute Tsvetmetobrabotka", Moscow)*
M.V. ASTAKHOV *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
S.O. BAISANOV *(Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan)*
V.D. BELOV *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
A.A. BRODOV, *Editor of the section* ***"Economic efficiency of metallurgical production"*** *(IP Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow)*
A.N. DMITRIEV *(Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal University, Ekaterinburg)*
A.V. DUB *(JSC "Science and Innovations", Moscow)*
M.R. FILONOV, *Editor of the section* ***"Material science"*** *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
A.M. GLEZER *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
S.M. GORBATYUK *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
K.V. GRIGOROVICH, *Editor of the section* ***"Metallurgical Technologies"*** *(Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow)*
V.E. GROMOV *(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)*
A.G. KOLMAKOV *(Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow)*
V.M. KOLOKOL'TSEV *(Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk)*
M.V. KOSTINA *(Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow)*
K.L. KOSYREV *(JSC "NPO "TSNIITMash", Moscow)*
YU.A. KURGANOVA *(Bauman Moscow State Technical University, Moscow)*
V.V. KURNOSOV *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
S.S. LAZUTKIN *(Group of Companies "MetProm", Moscow)*
H. LINN *(Linn High Therm GmbH, Hirschbach, Germany)*
V.I. LYSAK *(Volgograd State Technical University, Volgograd)*
L.P. MYSHLYAEV *(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)*
S.A. NIKULIN *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
O.I. OSTROVSKI *(University of New South Wales, Sidney, Australia)*
G.S. PODGORODETSKII, *Editor of the section* ***"Resources Saving in Ferrous Metallurgy"*** *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
I.YU. PYSHMINTSEV, *Editor of the section* ***"Inovations in metallurgical industrial and laboratory equipment, technologies and materials"*** *(Russian Research Institute of the Pipe Industry, Chelyabinsk)*
TS.V. RASHEV, *Editor of the section* ***"Superduty steel"*** *(Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria)*
A.I. RUDSKOI *(Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Saint-Petersburg)*
O.YU. SHESHUKOV *(Ural Federal University, Ekaterinburg)*
L.M. SIMONYAN, *Editor of the section* ***"Ecology Rational Use of Natural Resources"*** *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
R.F. SINGER *(Friedrich-Alexander University, Germany)*
B.A. SIVAK *(VNIIMETMASH Holding Company, Moscow)*
L.A. SMIRNOV *(OJSC "Ural Institute of Metals", Ekaterinburg)*
S.V. SOLODOV, *Editor of the section* ***"Information Technologies and Automatic Control in Ferrous Metallurgy"*** *(National Research Technological University "MISIS", Moscow)*
M. SPEIDEL *(Swiss Academy of Materials, Switzerland)*
N.A. SPIRIN *(Ural Federal University, Ekaterinburg)*
TANG GUOI *(Institute of Advanced Materials of Tsinghua University, Shenzhen, China)*
M.V. TEMLYANTSEV *(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)*
E.P. VOLYNKINA *(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)*
A.B. YUR'EV *(OJSC "ZSMK", Novokuznetsk)*
V.S. YUSUPOV *(Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow)*
M. ZINIGRAD *(Ariel University, Israel)*
V.I. ZOLOTUKHIN *(Tula State University, Tula)*

Founders:

National Research Technological University "MISIS"

Siberian State Industrial University

This issue of the journal was prepared by
National Research Technological University "MISIS"

Editorial Addresses:

119049, Moscow, Leninskii prosp., 4
National Research Technological University "MISIS",
Tel./fax: +7 (495) 638-44-11, +7 (499) 236-14-27
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru
www.fermet.misis.ru

654007, Novokuznetsk, Kemerovo region,
Kirova str., 42
Siberian State Industrial University,
Tel.: +7 (3843) 74-86-28
E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

Journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is included in the "List of the leading peer-reviewed scientific journals and publications, in which should be published major scientific results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences" by the decision of the Higher Attestation Commission.

Journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is registered in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications **PI number FS77-35456**

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Боташев А.Ю., Малсугенов Р.С., Бисилов Н.У. Разработка метода газовой формовки с противодавлением и создание оборудования для его осуществления 6
Крючков О.Б. Использование физического моделирования для определения температурного поля в заготовке 12
Михайленко А.М., Шварц Д.Л. Концепция оптимальной калибровки сортопрокатных валков. Сообщение 1. Основные положения 21
Ячиков И.М., Портнова И.В., Ларина Т.П. Исследование на физической модели поведения токонесущей жидкости в ванне дуговой печи постоянного тока под действием внешнего вертикального магнитного поля 28

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Потоцкий Е.П., Фирсова В.М., Сахарова Е.А. Учет сочетанного действия комплекса вредных факторов и анализ влияния производственного фактора химической природы на уровень профессионального риска 35

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Акбердин А.А., Конуров У.К., Султангазиев Р.Б. Марганцовистая емкость и оптическая основность металлургических шлаков 40
Александров А.А., Дашевский В.Я, Леонтьев Л.И. Растворимость кислорода в расплавах системы Fe – Co, содержащих углерод 46

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Исаев Г.А., Магидсон И.А., Смирнов Н.А. Структура ансамбля ионов и их подвижность в некоторых шлаках для рафинирования стали в агрегате ковш-печь 54

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Габелая Д.И., Кабаков З.К., Грибкова Ю.В. Моделирование формирования шлакового гарнисажа на стенке кристаллизатора МНЛЗ 63

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Окислительно-восстановительные свойства газовых фаз 69

CONTENTS

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

A.Yu. Botashev, R.S. Malsugenov, N.U. Bisilov Development of the method of gas molding with back pressure and creation of the equipment for its implementation 6
O.B. Kryuchkov The use of physical modeling to determine temperature field in the billet 12
A.M. Mikhailenko, D.L. Shvarts The concept of optimal bar roll design. Report 1. Basic provisions 21
I.M. Yachikov, I.V. Portnova, T.P. Larina Study of the behavior of current-carrying liquid in the bath of DC arc furnace by an external vertical magnetic field on a physical model 28

ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES

E.P. Pototskii, V.M. Firsova, E.A. Sakharova Account of joint effect of the complex of harmful factors and analysis of the influence of production factor of chemical nature on the level of professional risk 35

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

A.A. Akberdin, U.K. Konurov, R.B. Sultangaziev Manganese capacity and optical basicity of metallurgical slags 40
A.A. Alexandrov, V.Ya. Dashevskii, L.I. Leont'ev Oxygen solubility in carbon-containing Fe–Co melts 46

MATERIAL SCIENCE

G.A. Isaev, I.A. Magidson, N.A. Smirnov Ensemble of ions and their mobility in some slags for steel refining in ladle furnace 54

INFORMATION TECHNOLOGIES AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

D.I. Gabelaya, Z.K. Kabakov, Yu.V. Gribkova Simulation of slag skull formation on the wall of CCM mold 63

IN THE ORDER OF DISCUSSION

Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina Redox properties of the gas phase 69

ИЗВЕСТИЯ 60 лет
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

От НИТУ «МИСиС» и от себя лично поздравляю коллектив журнала «Известия ВУЗов. Черная металлургия» с 60-летним юбилеем!

Основанный в 1958 году, журнал отражает яркие страницы развития отечественной металлургической индустрии, публикуя статьи о наиболее существенных результатах научно-технических экспериментальных исследований в области металлургического производства. Сегодня «Известия ВУЗов. Черная металлургия» является авторитетным отраслевым изданием, включенным в рекомендованный ВАК перечень рецензируемых научных журналов, международные базы данных Scopus, Russian Science Citation Index на платформе Web of Science и Chemical Abstracts Service.

Университет связывают с журналом не только десятилетия взаимовыгодного партнерства и сотни публикаций результатов научных исследований ведущих ученых НИТУ «МИСиС» на страницах издания, но и особые, в высшей степени профессиональные отношения между редакцией журнала и научными школами университета.

Желаю коллективу редакции творческих успехов, благополучия, новых проектов и свершений на пользу российской науки и образования.

Ректор НИТУ «МИСиС» А.А. Черникова

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 6 – 11.
© 2018. *Боташев А.Ю., Малсугенов Р.С., Бисилов Н.У.*

УДК 621.98.044.7

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ГАЗОВОЙ ФОРМОВКИ С ПРОТИВОДАВЛЕНИЕМ И СОЗДАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Боташев А.Ю., *д.т.н. профессор, зав. кафедрой «Технологические машины и переработка материалов»*
Малсугенов Р.С., *ассистент кафедры «Технологические машины и переработка материалов»*
Бисилов Н.У., *к.т.н. доцент кафедры «Технологические машины и переработка материалов»* (w9187124909@mail.ru)

Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия
(369000, Россия, Черкесск, ул. Ставропольская, 36)

Аннотация. Технологические машины и оборудование, используемые в пищевой, химической и в ряде других отраслей промышленности, выпускаются сравнительно небольшими партиями. Эти машины и оборудование содержат большое количество листовых деталей сложной формы, имеющих сравнительно небольшую высоту. Традиционные методы штамповки недостаточно эффективны для производства таких деталей в условиях мелкосерийного производства. Для эффективного производства таких деталей разработан новый метод листовой штамповки – газовая формовка с противодавлением. Сущность этого метода заключается в том, что односторонним воздействием горячего газа листовая заготовка нагревается до заданной температуры, а затем осуществляется ее формовка. При этом для ограничения деформации заготовки в период ее нагрева на противоположной стороне создается противодавление воздействием сжатого воздуха. В качестве горячего газа используются продукты сгорания газовоздушных смесей. Благодаря нагреву заготовки до интервала температур теплой или горячей обработки данный метод обеспечивает получение деталей сложной формы за одну технологическую операцию, что существенно снижает себестоимость их производства. В ходе изучения нагрева заготовки установлена закономерность изменения температуры во времени, которая дает возможность управлять этим процессом. Получены также выражения для определения давления газа, обеспечивающего процесс формовки. Для реализации данного метода разработана и создана установка с противодавлением, содержащая устройство для газовой формовки и системы топливоподачи и контроля. На ней проведены экспериментальные исследования процесса формовки нескольких типов деталей: сферообразных днищ, цилиндрической детали с фланцем, детали с поверхностью двойной кривизны, детали с мелким рельефом, панели теплообменника со спиральным каналом. При этом определены оптимальные технологические режимы газовой формовки, создающие условия для получения деталей хорошего качества. Экспериментальные исследования показали, что данный метод позволяет получать детали сложной формы за одну технологическую операцию, используя сравнительно простую штамповую оснастку. Благодаря этому, применение данного метода формовки может обеспечить значительное снижение себестоимости производимых деталей, особенно в мелкосерийном производстве. Данный метод целесообразно использовать для формовки стальных деталей толщиной до 1,5 мм и деталей из цветных сплавов толщиной до 2 – 3 мм.

Ключевые слова: листовая штамповка, формовка, газовая формовка, формовка с противодавлением, нагрев листовой заготовки, устройство для листовой штамповки, горячая обработка, штамповая оснастка.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-6-11

Во многих отраслях промышленности значительна доля мелкосерийных производств [1]. В этих условиях более эффективны импульсные методы листовой штамповки [2 – 8]. Однако они не обеспечивают нагрев штампуемой заготовки, поэтому не достаточно эффективны для производства деталей из трудно деформируемых сплавов. Нагрев листовой заготовки необходимо осуществлять непосредственно в полости матрицы, так как она быстро остывает из-за большой площади ее поверхности. В настоящее время для нагрева металлов широко используют плазменный, лазерный, микроволновый и электрический методы нагрева [9, 10]. Использование этих методов для нагрева листовой заготовки в полости матрицы существенно усложнит штамповую оснастку, что вызовет повышение себестоимости штампуемых деталей. Известен также метод газотермической формовки, при которой нагрев и деформирование заготовки осуществляется длительным воздействием нагретого инертного газа [11 – 13]. Данный метод обеспечивает получение деталей из труднодеформируемых материалов, но при этом из-за большого расхода энергоносителя повышается себестоимость их производства. Более экономичен метод газовой штамповки с двухсторонним нагревом заготовки, который осуществляется двухсторонним воздействием продуктов сгорания газовых смесей [14]. Однако этот метод мало приемлем для производства многих типов деталей, имеющих небольшую высоту. Это, в частности, сферообразные днища и крышки технологических емкостей, применяемых в пищевой отрасли [15, 16]; невысокие детали цилинд-

рической и коробчатой форм технологических машин и оборудования [17]; панели теплообменников с каналами, используемые в холодильной технике [18]. Такие детали целесообразно производить формовкой с нагревом заготовки.

Целью данной работы является разработка и апробация нового метода листовой штамповки для производства тонкостенных деталей, имеющих полости сравнительно небольшой высоты. Для достижения этой цели поставлены следующие задачи: разработка метода газовой формовки с противодавлением, создание оборудования для его осуществления и экспериментальная апробация данного метода.

Сущность метода газовой формовки с противодавлением заключается в том, что односторонним воздействием горячего газа заготовка нагревается до заданной температуры, а затем осуществляется ее формовка. При этом для ограничения деформации заготовки в период нагрева на ее противоположной стороне создается противодавление также воздействием газа.

Схема установки для газовой формовки представлена на рис. 1. Установка включает в себя устройство для газовой формовки [19] и системы топливоподачи и контроля. Устройство содержит матрицедержатель *1* с матрицей *2* и корпус *3*, стянутые между собой болтами *4*. В корпусе *3* помещена камера сгорания *5*, снабженная предохранительным клапаном *6*, впускным клапаном *7*, свечей зажигания *8* и выпускным клапаном *9*. К корпусу *3* прикреплен цилиндр *12* с поршнем *11*. Полость *10* цилиндра *12* соединена с камерой сгорания *5*, а полость *13* трубопроводом *14* соединена с полостью *18* матрицедержателя *1*, которая сообщена каналами с внутренней полостью *19* матрицы *2*. В нижней части корпуса *3* выполнена кольцевая полость *15*, в которой установлен кольцевой поршень *16*. Формуемая заготовка *17* зажимается между матрицедержателем *1* и кольцевым поршнем *16*. В нижней части матрицедержателя *1* установлены впускной клапан *20*, выпускной клапан *21* и предохранительный клапан *22*.

Система топливоподачи установки включает в себя воздушный компрессор *25*, ресивер *26*, газовый баллон с пропан-бутаном, электропневматические клапаны *27*, *28*, *29*, *30*, *33* и обратные клапаны *31*, *34*. Система контроля содержит электроконтактные манометры *23*, *36*, *37* и электропневматические клапаны *35*, *38*.

Работа устройства осуществляется следующим образом. При открытии электропневматического клапана *28* сжатый воздух из ресивера *26* поступает в полости *18* и *19*, а также через трубопровод *14* в полость *13*. При достижении в полости *18* давления за-

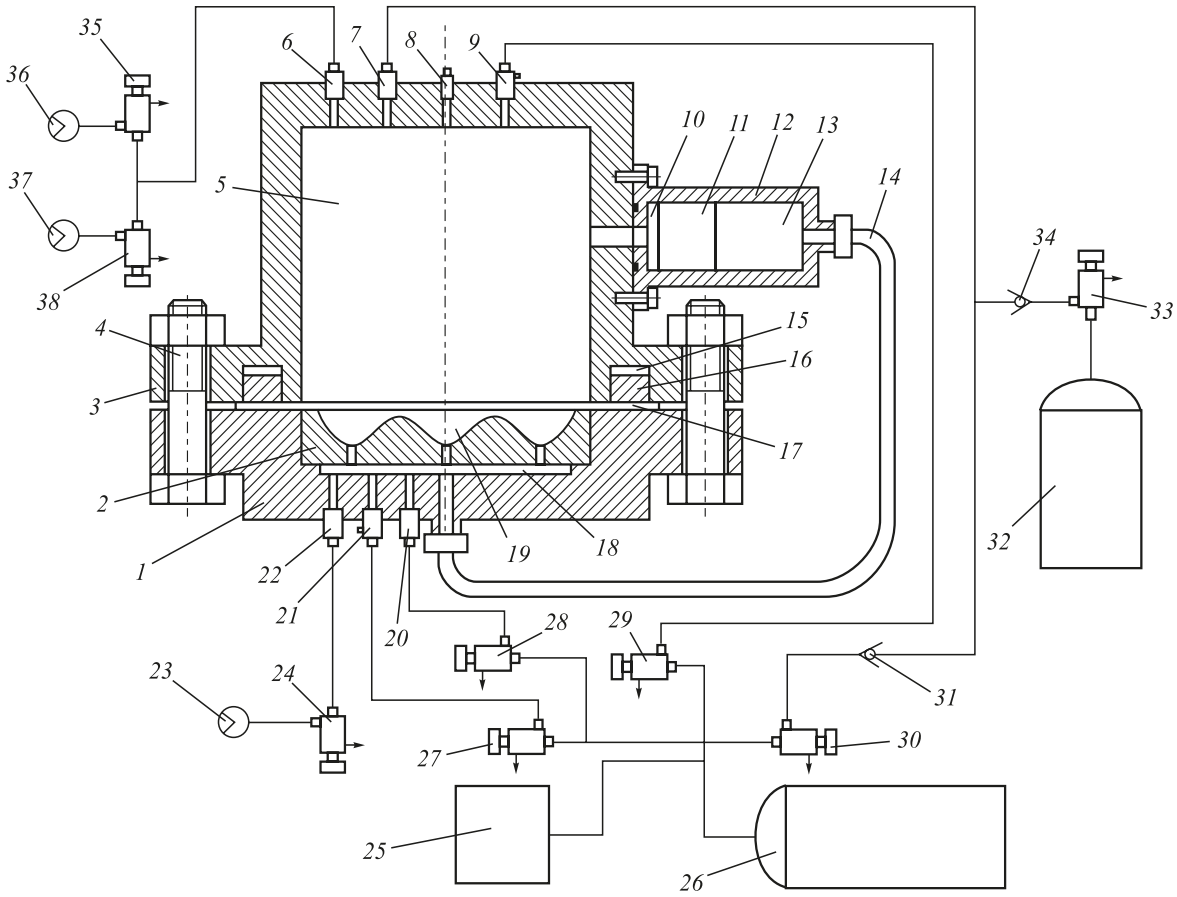


Рис. 1. Схема установки для газовой формовки с противодавлением

Fig. 1. Scheme of the unit for gas forming with backpressure

данной величины электроконтактный манометр *23* отключает подачу сжатого воздуха. Одновременно с этим при помощи электропневматических клапанов *30*, *33* и электроконтактных манометров *36*, *37* осуществляется последовательная подача в камеру сгорания *5* горючего газа и сжатого воздуха. При этом в камере сгорания *5* образуется топливная смесь, которая при помощи свечи *8* поджигается. В процессе горения топливной смеси давление в камере сгорания *5* повышается. Это давление передается в полость *10* цилиндра *12*. При этом под действием давления газа поршень *11* перемещается, вытесняя воздух из полости *13* в полости *18* и *19*. Благодаря этому давление в полости *19* увеличивается, что, ограничивая деформацию заготовки *17*, предотвращает контакт ее с поверхностью матрицы [20]. После окончания горения топливной смеси заготовка *17* под воздействием продуктов сгорания интенсивно нагревается. При достижении температуры заготовки заданной величины открывается клапан *21* и воздух из полостей *18* и *19* выпускается. При этом под давлением продуктов сгорания заготовка *17* деформируется и заполняет полость *19* матрицы *2* – осуществляется процесс формовки.

Анализ процесса нагрева заготовки на основе уравнений конвективного теплообмена [21] и теплового баланса [22] показал, что закономерность изменения температуры заготовки выражается следующей зависимостью:

$$t_з = \frac{1}{b+1}\left[t_z\left(1-e^{\frac{\alpha(b+1)\tau}{\rho_з c_з \delta}}\right)+t_{з_0}\left(b+e^{\frac{\alpha(b+1)\tau}{\rho_з c_з \delta}}\right)\right], \qquad (1)$$

где t_z – температура конца процесса сгорания, °С; $t_{з_0}$ – начальная температура заготовки, °С; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/м^2·К; $\rho_з$ – плотность материала заготовки, кг/м^3; $c_з$ – удельная теплоемкость материала заготовки, Дж/(кг·К); δ – толщина заготовки, м; τ – время нагрева заготовки; b – безразмерная величина, учитывающая параметры газа.

Расчет по зависимости (1) показал, что время нагрева заготовки до интервала температур горячей обработки не превышает 0,7 – 0,8 с, а оптимальная его величина составляет 0,4 – 0,5 с. Температура заготовки зависит от давления топливной смеси $P_с$. В частности, для нагрева стальной заготовки диаметром 400 мм и толщиной 0,5 мм до 900 °С это давление должно быть 1,1 – 1,3 МПа.

Деформируемую заготовку, ввиду малости ее толщины, можно рассматривать как тонкую оболочку, нагруженную давлением газа. Тогда для определения напряжений, возникающих в заготовке при ее деформировании, можно использовать уравнение Лапласа для тонкой оболочки [23]. Используя это уравнение и условие пластичности, получены зависимости для определения давления формовки для различных типов деталей. Для случая формовки сферообразного днища эта зависимость имеет следующий вид:

$$P_ф = \frac{4h\delta}{0,25d^2+h^2}\sigma_s, \qquad (2)$$

где $P_ф$ – давление формовки, Па; d – диаметр днища, м; h – высота днища, м; δ – толщина заготовки, м; σ_s – предел текучести материала заготовки, Па.

При формовке деталей цилиндрической и коробчатой форм наибольшее давление газа требуется для обеспечения заполнения заготовкой углов донной части матрицы. Давление формовки для этой стадии можно определить по зависимости

$$P_ф = \frac{\delta}{R_з}\sigma_s, \qquad (3)$$

где $R_з$ – радиус закругления донной части детали, м.

При формовке панелей теплообменников и деталей с мелким рельефом наибольшее давление газа требуется для формовки участков с минимальными радиусами кривизны. Это давление может быть определено по зависимости

$$P_ф = \frac{2\delta}{R_{\min}}\sigma_s, \qquad (4)$$

где $R_{\min}$ – минимальный радиус кривизны поверхности детали, м.

Для того, чтобы давление формовки $P_ф$ достигало значений, соответствующих уравнениям (2) – (4), необходимая величина давления топливной смеси должна быть определена как

$$P_с = \frac{aP_ф}{\lambda_V}\left(1-0,1\frac{\tau_н}{\tau_z}\right)^{-1}, \qquad (5)$$

где λ_V – степень повышения давления при сгорании топливной смеси в замкнутом объеме; $\tau_н$ – время нагрева заготовки после окончания процесса горения, с; τ_z – время сгорания топливной смеси, с; a – коэффициент.

Для практической апробации данного метода формовки, оценки его технологических возможностей и отработки технологических режимов были проведены экспериментальные исследования. Эксперименты проводили на установке, представленной на рис. 2. В процессе экспериментов формовке подвергали листовые заготовки из стали 3 толщиной 0,5 и 1 мм и заготовки из алюминия марки А5М толщиной 0,5; 1; 2 мм. В ходе экспериментов варьировали давление топливной смеси в пределах 0,3 – 0,7 МПа, время нагрева заготовки составляло 0,4 – 0,5 с. При этом производили отработку технологии формовки следующих типов деталей: сферообразного днища с плоским дном, сферообразного днища с центральным углублением, цилиндрической

Рис. 2. Установка для газовой формовки с противодавлением

Fig. 2. Unit for gas forming with backpressure

детали с фланцем, детали с поверхностью двойной кривизны, детали с мелким рельефом и панели теплообменника со спиральным каналом.

Для проверки приемлемости зависимости (5) была проведена формовка сферообразного днища с плоским дном из стальной заготовки толщиной 1 мм. Диаметр днища составлял 400 мм, его высота – 80 мм. Формовку производили при давлении топливной смеси 0,3 МПа. Значение давления, рассчитанное по зависимостям (2) и (5), удовлетворительно согласуется с его экспериментальным значением (расхождение не превышает 10 %).

На рис. 3, *а* представлено днище, полученное из стальной заготовки толщиной 0,5 мм. В центре днища имеется лунка диаметром 65 мм и глубиной 12,5 мм. Формовку производили при давлении топливной смеси 0,6 МПа и времени нагрева заготовки 0,4 с. При этом, согласно уравнению (1), температура заготовки при формовке составляла 550 – 600 °С.

На рис. 3, *б* показана деталь типа «крышка», полученная из стальной заготовки толщиной 1 мм. Размеры детали в плане 550×550 мм, высота 55 мм. Формовка осуществлялась при давлении топливной смеси 0,5 МПа.

Формовку цилиндрической детали с фланцем (рис. 4, *а*) производили из алюминиевого листа толщиной 1 мм. Диаметр цилиндра составлял 400 мм, высота – 15 мм. Формовку производили при давлении топливной смеси 0,4 МПа. При этом ее температура была 350 – 380 °С.

На рис. 4, *б* представлена панель теплообменника со спиральным каналом, имеющим форму спирали Архимеда. Диаметр панели составлял 400 мм, ширина канала 30 мм, а глубина 12 мм. Формовку панели производили из алюминиевой заготовки толщиной 1 мм при давлении топливной смеси 0,5 МПа. При этом температура заготовки достигала 400 °С.

На рис. 4, *в* представлена деталь со сложным мелким рельефом, полученная из алюминиевой заготовки толщиной 1 мм. Формовка осуществлялась при давлении топливной смеси 0,5 МПа. Форма полученной детали полностью соответствовала форме матрицы.

Обобщая изложенное, можно заключить следующее. Разработанный метод газовой формовки с противодавлением обеспечивает интенсивный нагрев листовой заготовки до заданной температуры, что, повышая пластичность, создает оптимальные условия для ее формоизменения. Оптимальная величина времени нагрева заготовки составляет 0,4 – 0,5 с. Максимальная температура нагрева заготовки существенно зависит от давления топливной смеси, толщины и материала заготовки. Данный метод целесообразно использовать для формовки стальных деталей толщиной до 1,5 мм и деталей из цветных сплавов толщиной до 2 – 3 мм. Экспериментальные исследования показали, что данный метод формовки позволяет получать детали сложной формы за одну технологическую операцию, используя сравнительно простую штамповую оснастку. Благодаря этому, применение данного метода формовки может обеспечить значительное снижение себестоимости производимых деталей, особенно в мелкосерийном производстве.

а *б*

Рис. 3. Сферообразное днище (*а*) и деталь типа «крышка» (*б*)

Fig. 3. Sphere-like bottom (*a*) and part of “cap” type (*б*)

а *б* *в*

Рис. 4. Деталь цилиндрической формы с фланцем (*а*), панель теплообменника со спиральным каналом (*б*), деталь с мелким рельефом (*в*)

Fig. 4. Detail of cylindrical shape with a flange (*а*), a heat exchanger plate with a helical channel (*б*), item with fine relief (*в*)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ильин Л.Н., Семенов Е.И. Технология листовой штамповки. – М.: Дрофа, 2009. – 479 с.
2. Бычков С.А., Борисевич В.К., Кривцов В.С., Брагин А.П. О концепции использования технологических критериев для выбора импульсных технологий листовой штамповки // Авиационно-космическая техника и технология. 2007. № 11. С. 222 – 231.
3. Сухов В.В. Опыт создания газовзрывных систем с многоточечным инициированием детонации метано-кислородной смеси // Авиационно-космическая техника и технология. 2007. № 11. С. 182 – 185.
4. Борисевич В.К., Нарыжный А.Г., Молодых С.И. Влияние передающей среды на деформирование и точность детали при импульсной штамповке // Авиационно-космическая техника и технология. 2007. № 11 (47). С. 173 – 181.
5. Мусаев А.А. Выработка исходных данных для разработки опытно-промышленного образца двухкамерного устройства для газовой листовой штамповки // Изв. вуз. Машиностроение. 2012. № 3. С. 43 – 48.
6. Тараненко М.Е. Возможности штамповки автокузовных панелей из современных материалов повышенной прочности на ЭГ-прессах // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2014. № 9. С. 34 – 40.
7. Knyazyev M.K., Chebanov Yu.I. Multi-electrode discharge blocks for electrohydraulic forming and their capabilities // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2004. No. 3 (9). P. 13 – 20.
8. Banabic D. Sheet Metal Forming Processes. – Berlin-Heidelberg, Springer Verlag. 2010. – 340 p.
9. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. – М.: Физматлит, 2010. – 968 с.
10. Abedrabbo N., Pourbogrhrat F., Carsley J. Forming of aluminum alloys at elevated temperatures. Part 2. Numerical modeling and experimental verification // International Journal of Plasticity. 2006. No. 22. P. 342 – 373.
11. Изотермическое деформирование высокопрочных анизотропных металлов / С.П. Яковлев, В.Н. Чудин, С.С. Яковлев, Я.А. Соболев. – М.: Машиностроение -1, Изд-во ТулГУ, 2004. – 427 с.
12. Ковалевич М.В. Расчет режимов пневмотермической формовки деталей коробчатой формы в режиме сверхпластичности // Заготовительное производство в машиностроении. 2006. № 9. С. 35 – 39.
13. Ларин С.Н. Пневмоформовка ячеистых панелей из анизотропного материала // Известия ТулГУ. Технические науки. Вып. 3. 2010. С. 51 – 61.
14. Боташев А.Ю. Бисилов Н.У. Исследование газовой листовой штамповки с двухсторонним нагревом заготовки // Заготовительные производства в машиностроении. 2013. № 3. С. 25 – 28.
15. Плаксин Ю.М., Малахов Н.Н., Ларин В.А. Процессы и аппараты пищевых производств. - 2-е издание перер. и дополн. – М.: Колос С, 2005.
16. Машины и аппараты пищевых производств. В 2-х кн. Кн. 1: Учебник для вуз. / С.Т. Антипов, И.Т. Кретов, А.Н. Остриков и др. / Под ред. В.А. Панфилова. – М.: Высшая школа, 2001. – 703 с.
17. Верболоз Е.И. , Корниенко Ю.И., Пальчиков А.Н. Технологическое оборудование: Учеб. пособие. – Саратов: Вузовское образование, 2014. – 205 с.
18. Румянцев Ю.Д., Калюнов В.С. Холодильная техника: Учебник для вузов. – СПб.: Изд-во «Профессия», 2005. – 360 с.
19. Пат. 150249 РФ. RU 150249 МПК B21 D 22/00. Устройство для листовой штамповки взрывом газовых смесей / А.Ю. Боташев, Н.У. Бисилов, Р.С. Малсугенов; опубл. 10.02.2015. Бюл. № 4.
20. Боташев А. Ю., Бисилов Н.У., Малсугенов Р.С. Разработка и исследование устройства для газовой штамповки с односторонним нагревом заготовки // Изв. вуз. Машиностроение. 2014. № 7. С. 28 – 34.
21. Ерофеев В.Л., Семенов П.Д., Пряхин А.С. Теплотехника: Учебник для вуз. / Под ред. В.Л. Ерофеева. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. – 488 с.
22. Теплотехника: Учеб. пособие / А.В. Гдалев, А.В. Козлов, Ю.И. Сапрунов, С.Г. Майоров. – Саратов: Научная книга, 2012. – 286 с.
23. Сопротивление материалов: Учебник / А.Г. Схиртладзе, Б.В. Романовский, В.В. Волков, А.Н. Потемкин. – М: Изд. центр «Академия», 2012. – 416 с.

Поступила 8 июня 2016 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 6–11.

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF GAS MOLDING WITH BACK PRESSURE AND CREATION OF THE EQUIPMENT FOR ITS IMPLEMENTATION

A.Yu. Botashev, R.S. Malsugenov, N.U. Bisilov

North Caucasian State Academy of Humanities and Technology, Cherkessk, Russia

Abstract. Technological machines and equipment used in the food, chemical and other industries, are produced in relatively small batches. These machines and equipment contains a large number of sheet metal parts of complex shape having a relatively small height. Traditional

methods of stamping are not sufficiently effective for the production of such parts in small batch production. For the efficient production of such parts there is a new method for sheet metal forming – forming gas backpressure. The essence of this method lies in the fact that the unilateral influence of the hot gas sheet billet is heated to a predetermined temperature, and then is formed. Thus to limit the deformation of the billet during its heating on the opposite side it creates pressure the influence of compressed air. As the hot gas a combustion gas-air mixtures is used. Due to the heating of the billet up to the temperature range of the warm hot treatment this method provides obtaining of complex-shaped parts in one work step, which significantly reduces the cost of production. Studying the heating process of the billet set up, the pattern of temperature change in time was determined, which ensures the controllability of the process. The expressions for determining the gas pressure were derived, ensuring the implementation of the molding process. To implement this method of molding installation for a gas forming a pressure is designed and developed containing device for forming the gas and fuel delivery and control. Using it the experimental studies were made for the process of forming several types of components: spherical bottoms, cylindrical part with a flange part with a surface of double curvature, parts with small relief panels of the heat exchanger with a helical channel. At the same time, optimal technological regimes of gas molding are determined, ensuring the obtaining of good quality parts. Experimental studies have shown that this method of forming allows to obtain parts of complex shape in one work step using a relatively simple stereotyped equipment. Due to this application of the molding method can provide considerable cost savings in parts production, especially in small-scale production. This method is useful for forming steel parts with thickness up to 1.5 mm and of parts made of nonferrous alloys with the thickness up to of 2 – 3 mm.

Keywords: sheet metal stamping, forming, gas forming, noncondensing forming, heating the slab, stamping device, gaseous fuel mixture, heat treatment, die tooling.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-6-11

REFERENCES

1. Il'in L.N., Semenov E.I. *Tekhnologiya listovoi shtampovki* [Sheet stamping technology]. Moscow: Drofa, 2009, 479 p. (In Russ.).
2. Bychkov S.A., Borisevich V.K., Krivtsov V.S., Bragin A.P. On the concept of using technological criteria for the selection of impulse technologies for sheet stamping. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya*. 2007, no. 11, pp. 222–231. (In Russ.).
3. Sukhov V.V. Experience of gas blasting systems with multipoint initiation of detonation of methane-oxygen mixture. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya*. 2007, no. 11, pp. 182–185. (In Russ.).
4. Borisevich V.K., Naryzhnyi A.G., Molodykh S.I. Influence of deformation on the transmission medium and precision stamping parts with impulse. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya*. 2007, no. 11 (47), pp. 173–181. (In Russ.).
5. Musaev A.A. Development of baseline data for the development of research and industrial design of dual-chamber device for gas stamping. *Izv. vuz. Mashinostroenie*. 2012, no. 3, pp. 43–48. (In Russ.).
6. Taranenko M.E. Possibilities of stamping of auto body panels made of modern materials of increased strength at EG presses. *Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniem*. 2014, no. 9, pp. 34–40. (In Russ.).
7. Knyazyev M.K., Chebanov Yu.I. Multi-electrode discharge blocks for electrohydraulic forming and their capabilities. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2004, no. 3 (9), pp. 13–20.
8. Banabic D. *Sheet metal forming processes*. Berlin-Heidelberg, Springer Verlag, 2010, 340 p.
9. Tumanov Yu.N. *Plazmennye, vysokochastotnye, mikrovolnovye i lazernye tekhnologii v khimiko-metallurgicheskikh protsessakh* [Plasma, high-frequency, microwave and laser technologies in chemical and metallurgical processes]. Moscow: Fizmatlit, 2010, 968 p.
10. Abedrabbo N., Pourbogrhrat F., Carsley J. Forming of aluminum alloys at elevated temperatures. Part 2: Numerical modeling and experimental verification. *International Journal of Plasticity*. 2006, no. 22, p. 342–373.
11. Yakovlev S.P., Chudin V.N., Yakovlev S.S., Sobolev Ya.A. *Izotermicheskoe deformirovanie vysokoprochnykh anizotropnykh metallov* [Isothermal deformation of high-strength anisotropic metals]. Moscow: Mashinostroenie -1, Izd-vo TulGU, 2004, 427 p. (In Russ.).
12. Kovalevich M.V. Calculation of modes of pneumothermal molding of box-shaped parts in superplasticity mode. *Zagotovitel'noe proizvodstvo v mashinostroenii*. 2006, no. 9, pp. 35–39. (In Russ.).
13. Larin S.N. Pneumo-forming of mesh panels made of an anisotropic material. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki*. 2010, Issue 3, pp. 51–61. (In Russ.).
14. Botashev A.Yu. Bisilov N.U. Study of gas sheet stamping with two-sided billet heating. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2013, no. 3, pp. 25–28. (In Russ.).
15. Plaksin Yu.M., Malakhov N.N., Larin V.A. *Protsessy i apparaty pishchevykh proizvodstv* [Processes and devices of food manufactures]. Moscow: Kolos S, 2005. (In Russ.).
16. Antipov S.T., Kretov I.T., Ostrikov A.N. etc. *Mashiny i apparaty pishchevykh proizvodstv. V 2 kn. Kn. 1: Uchebn. dlya vuzov* [Machinery and equipment for food production. In 2 books. Book 1:Textbook for universites]. Panfilov V.A. ed. Moscow: Vysshaya shkola, 2001, 703 p. (In Russ.).
17. Verboloz E.I. , Kornienko Yu.I., Pal'chikov A.N. *Tekhnologicheskoe oborudovanie: uchebnoe posobie* [Technological equipment: Manual]. Saratov: Vuzovskoe obrazovanie, 2014, 205 p. (In Russ.).
18. Rumyantsev Yu.D., Kalyunov V.S. *Kholodil'naya tekhnika: Ucheb. dlya vuzov* [Refrigerators: Textbook for universities]. St. Petersburg: Izd-vo Professiya, 2005, 360 p. (In Russ.).
19. Botashev A. Yu., Bisilov N.U., Malsugenov R.S. *Ustroistvo dlya listovoi shtampovki vzryvom gazovykh smesei* [A device for stamping by explosion of gas mixtures]. Utility model patent no. 150249 RF, RU 150249 MPK B21 D 22/00. *Byulleten' izobretenii*. 2015, no. 4. (In Russ.).
20. Botashev A. Yu., Bisilov N.U., Malsugenov R.S. Development and research of the device for forming a gas one-side heated billets. *Izv. vuz. Mashinostroenie*. 2014, no. 7, pp. 28–34. (In Russ.).
21. Erofeev V.L., Semenov P.D., Pryakhin A.S. *Teplotekhnika: uchebnik dlya vuzov* [Heat engineering: Textbook for universities]. Erofeev V.L. ed. Moscow: Akademkniga, 2008, 488 p. (In Russ.).
22. Gdalev A.V., Kozlov A.V., Saprunov Yu.I., Maiorov S.G. *Teplotekhnika: uchebnoe posobie* [Heat engineering: Manual]. Saratov: Nauchnaya kniga, 2012, 286 p. (In Russ.).
23. Skhirtladze A.G., Romanovskii B.V., Volkov V.V., Potemkin A.N. *Soprotivlenie materialov: uchebnik* [Strength of materials: Textbook]. Moscow: Akademiya, 2012, 416 p. (In Russ.).

Information about the authors:

A.Yu. Botashev, *Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Processing Machinery and Equipment"*
R.S. Malsugenov, *Assistant of the Chair "Processing Machinery and Equipment"*
N.U. Bisilov, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Processing Machinery and Equipment"* (w9187124909@mail.ru)

Received June 8, 2016

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 12 – 20.
© 2018. *Крючков О.Б.*

УДК 621.785.1.011-97-047.5

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В ЗАГОТОВКЕ

Крючков О.Б., *к.т.н., доцент кафедры технологии материалов* (bardb@mail.ru)

Волгоградский государственный технический университет
(400005, Россия, Волгоград, пр. Ленина, 28)

Аннотация. При нагреве заготовок в печи под термическую обработку и обработку металлов давлением необходимо максимально быстро нагреть поверхность заготовки при минимальном перепаде температуры по ее сечению, который зависит от начальной температуры поверхности и центра заготовки, начальной температуры печи и скорости ее подъема. Перепад температуры по сечению заготовки способствует возникновению температурных напряжения в ней. В процессе нагрева заготовок температурные напряжения не должны превышать допустимых значений напряжений в упругой области, зависящих от толщины нагреваемого слоя металла и его химического состава. Таким образом, для получения качественной заготовки при максимальной производительности печи необходимо использовать оптимальный режим нагрева, отработку которого во избежание больших материальных затрат можно осуществлять с помощью физического моделирования. При физическом моделировании объект изучения – реальный образец заменяется моделью, нагрев которой осуществляется в печи-модели. Для проведения физического моделирования необходимо выбрать материал модели, выбрать или изготовить печь-модель, рассчитать линейный масштаб модели и изготовить ее, рассчитать температурный и временной масштабы моделирования, с учетом которых провести нагрев модели в печи-модели с замером температурного поля модели с дальнейшим пересчетом температуры на реальный образец. В работе предложена методика расчета температурного поля в промышленной заготовке из стали ШХ15, нагреваемой под термическую обработку, а именно – смягчающий отжиг в электрическом колодце с использованием физического моделирования, проводимого в лабораторной камерной электрической печи с использованием модели. Обоснован выбор материала для изготовления модели, а также приведены методики расчета линейного, температурного и временного масштабов моделирования. На основании экспериментальных замеров температуры на поверхности и в центре модели при ее нагреве в электрической камерной печи-модели, приведены пересчеты температурного поля по сечению промышленного блюма в различные временные периоды с использованием полученных масштабов.

Ключевые слова: физическое моделирование, материал модели, линейный масштаб модели, температурный и временной масштабы моделирования, нагрев металла под термообработку и обработку металлов давлением, температурное поле в заготовке.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-12-20

При нагреве заготовок в печи под термическую обработку и обработку металлов давлением стремятся максимально быстро нагреть поверхность металлической заготовки до конечной температуры при допустимом перепаде температуры по ее сечению в процессе нагрева. Параметрами, влияющими на время нагрева заготовок и температурное поле в них, являются начальная температура поверхности и центра заготовки, начальная температура печи, а также скорость подъема температуры в печи, которая оказывает решающее влияние на перепад температуры по сечению заготовки и, как следствие, температурные напряжения в ней. В процессе нагрева заготовок температурные напряжения в них не должны превышать допустимых значений напряжений в упругой области, зависящих от толщины нагреваемого слоя металла и его химического состава. Таким образом, для получения качественной заготовки при максимальной производительности печи, необходимо использовать оптимальный режим нагрева, отработку которого во избежание больших материальных затрат можно осуществлять с помощью математического и физического моделирования. Несмотря на преимущества математического моделирования, в частности, с использованием численных методов [1 – 4], в нем заложена предопределенность результатов свойствами выбранного метода моделирования [5]. При физическом моделировании объект изучения – реальный образец заменяется моделью, нагрев которой осуществляется в печи-модели [6].

Целью работы является выбор материала модели, расчет линейного масштаба модели и ее изготовление, расчет температурного и временного масштабов моделирования, экспериментальный нагрев модели в печи-модели с замером температуры в центре и на поверхности модели с дальнейшим пересчетом температуры на реальный образец-заготовку.

Согласно работе [7], материал модели должен выдерживать высокие температуры при нагреве и обладать невысокой теплопроводностью. В табл. 1 с использованием литературных данных [8 – 10] приведены некоторые свойства строительных материалов, которые можно использовать в качестве модели: алебастр; раствор портландцемента с песком при различных соотношениях цемента, песка и воды; кирпич красный и силикатный. Приведены также физические параметры материала промышленного образца-заготовки из стали ШХ15.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, минимальные значения плотности, теплопроводности, теплоемкости и температуропроводности соответствуют нулевой влажности в материале, с повышением которой значения перечисленных теплофизических параметров возрастают. В этой связи для проведения эксперимента использовались просушенные образцы практически с нулевой влажностью. Одновременно, для использования более точных значений теплопроводности и температуропроводности материала для модели, проводили эксперименты.

На первом этапе исследования была сделана попытка использования алебастра и смеси, состоящей из одной части цемента, трех частей песка и воды, а также силикатного кирпича для изготовления модели. На рис. 1 представлены результаты нагрева в электрической камерной печи цилиндрического образца диаметром 37 мм из алебастра и цилиндрического образца

Таблица 1

Материалы модели и образца

Table 1. **Materials of the sample and the model**

Показатель при влажности 0 – 30 %			
Плотность, кг/м^3	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Теплоемкость, Дж/(кг·К)	Коэффициент температуропроводности ·10^6, м^2/с
Материал модели			
Алебастр			
544 – 1250	0,299 – 0,647	946 – 1808	0,245 – 0,406
Раствор цементный песчаный			
1964 – 1900	0,819 – 1,805	975 – 1352	0,442 – 0,702
Кирпич красный			
1600 – 2100	0,386 – 1,419	628 – 1612	0,355 – 0,593
Кирпич силикатный			
1700 – 2000	0,56 – 2,0	938 – 1403	0,476 – 0,753
Материал образца			
Сталь ШХ15			
Средняя теплопроводность образца $\lambda_{обр}$ при начальной температуре 20 °С, Вт/(м·К)	Средняя температуропроводность образца $a_{обр}$·10^6 при начальной температуре 20 °С, м^2/с	Средняя теплопроводность образца $\lambda_{обр}$ при средней температуре 350 °С, Вт/(м·К)	Средняя температуропроводность образца $a_{обр}$·10^6 при средней температуре 350 °С, м^2/с
26,64	6,94	20,05	6,11

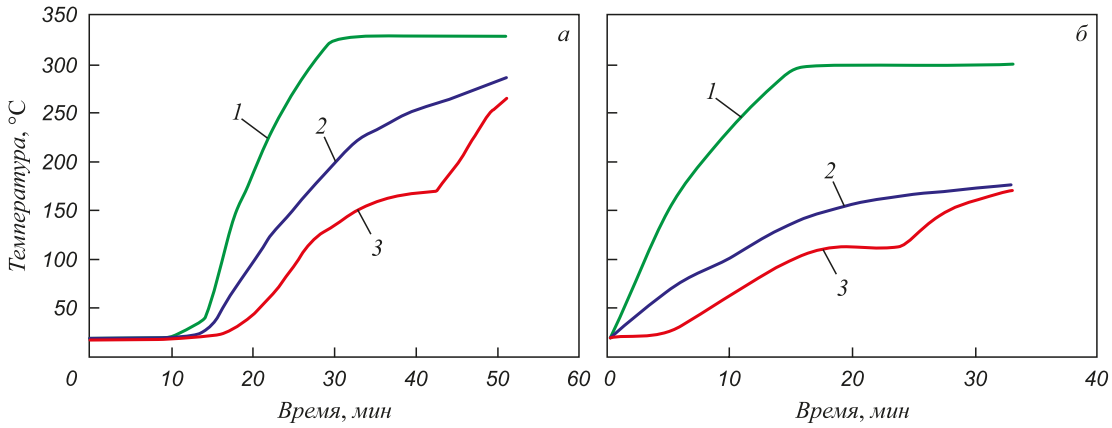


Рис. 1. Изменение температуры печи (*1*), поверхности (*2*) и центра (*3*) цилиндрической заготовки диаметром 37 мм из алебастра (*а*) и цилиндрической заготовки диаметром 33 мм из одной части цемента и трех частей песка (*б*)

Fig. 1. Changing the temperature of the furnace (*1*), the surface (*2*) and the center (*3*) of the cylindrical billet with diameter of 37 mm of alabaster (*a*) and the cylindrical billet with diameter of 37 mm 33 mm from one part of cement and three parts of sand (*б*)

диаметром 33 мм из одной части цемента и трех частей песка, которые предварительно просушивались в печи при температуре 150 °С. В процессе нагрева с помощью хромель алюмелевых термопар фиксировались температуры печи, поверхности и центра образцов. Можно предположить, что результатом скачкообразного снижения температуры в центре заготовок из алебастра (на 43 мин) и раствора (на 25 мин) может быть наличие пор по сечению заготовок, полученных в процессе изготовления моделей.

На рис. 2 представлены результаты нагрева цилиндрического образца диаметром 0,038 м и длиной 0,09 м, изготовленного из силикатного кирпича. Видно, что повышение температуры по сечению заготовки происходит плавно, что говорит об однородной структуре материала модели.

Предпочтение в настоящей работе было отдано силикатному кирпичу в виду более однородной его структуры без пустот по сечению, вследствие его изготовления в заводских условиях. Красный кирпич не использовался в качестве материала для модели из-за плохой его обрабатываемости и хрупкости в сравнении с силикатным кирпичом. Использование алебастра и смеси цемента, песка и воды для изготовления модели неприемлемо из-за вероятного образования пор и, как следствие, неравномерности теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости по сечению модели.

В табл. 1 приведены литературные данные плотности, теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости различных строительных материалов и стали ШХ15. Теплофизические параметры для строительных материалов представлены в виде интервалов значений, зависящих от влажности. Для определения теплопроводности образцов с размерами 10×10×10 мм из стали ШХ15 и силикатного кирпича использовали измеритель теплопроводности КИТ-02 ЦКБ «Теплофон». Прибор позволяет измерять теплопроводность в диапазоне от 0,01 до 200 Вт/(м·К) с допустимой погрешностью 25 % и длительностью измерения от 10 до 35 мин. Согласно данным прибора «Теплофон», средняя теплопроводность трех образцов из стали ШХ15 при температуре 20 °С составила 26 Вт/(м·К), что хорошо согласуется с литературными данными. Значение теплопроводности стали ШХ15 при средней температуре образца 350 °С было взято из литературных данных и представлено в табл. 1.

На данном приборе не удалось определить значение теплопроводности силикатного кирпича, что может быть связано с его недостаточными возможностями при определении теплопроводности материалов с показателем менее 1 Вт/(м·К). В этой связи было использовано расчетное значение теплопроводности силикатного кирпича с использованием формулы (3). При этом значения теплоемкости и плотности были взяты из литературных данных (см. табл. 1), а значение среднего коэффициента температуропроводности вычислено по формуле (1) [11] с использованием экспериментального нагрева, представленного на рис. 2:

$$a_{ср} = \frac{R^2}{2k_ф \Delta\tau_{ср}}(1+\varepsilon+\eta), \qquad (1)$$

где $a_{ср}$ – средний коэффициент температуропроводности образца, м^2/с; R – радиальное расстояние между фиксированными точками замера температуры на оси и поверхности образца, м; $k_ф$ – коэффициент формы цилиндрического образца (принимаем 2); $\Delta\tau_{ср}$ – среднее время запаздывания температуры на оси образца по сравнению с температурой на его поверхности, с;

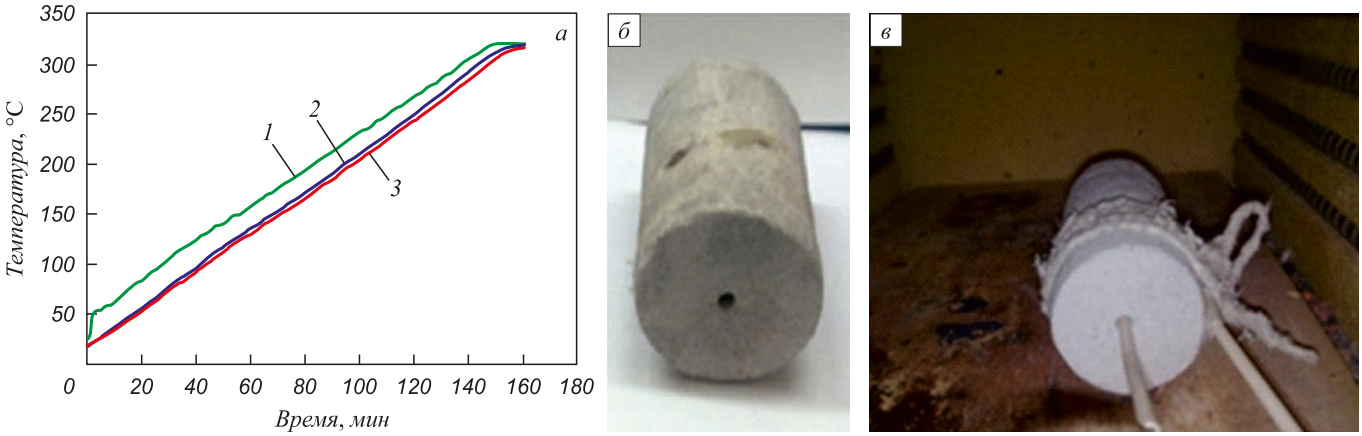


Рис. 2. Режим нагрева (*а*) цилиндрического образца (*б*) из силикатного кирпича диаметром 0,038 м и длиной 0,09 м в печи (*в*) с установкой термопар в центре и на его поверхности:
1 – температура печи; *2* – температура поверхности образца; *3* – температура центра образца

Fig. 2. Heating mode (*a*) of one cylindrical sample (*б*) from a silicate brick with a diameter of 0.038 m and a length of 0.09 m in the furnace (*в*) with installation of thermocouples in the center and on the surface:
1 – temperature of the furnace; *2* – temperature of the sample surface; *3* – temperature of the sample center

ε – поправка, учитывающая влияние непостоянства скорости при нагревании; η – поправка, учитывающая зависимость теплофизического параметра от температуры.

Среднее время запаздывания температуры $\Delta\tau_{ср}$ рассчитывается по формуле

$$\Delta\tau_{ср} = \frac{1}{t_к}\int_{t_н}^{t_к}\left[\psi_1(\tau) - \psi_2(\tau)\right]d\tau, \qquad (2)$$

где $\psi_1(\tau)$ – уравнение кривой нагрева поверхности образца с начальной температуры $t_н$ до конечной $t_к$; $\psi_2(\tau)$ – уравнение кривой нагрева центра образца с начальной температуры $t_н$ до конечной $t_к$.

Исходя из вышесказанного, с учетом углубления на поверхности под термопару, средний коэффициент температуропроводности силикатного кирпича, рассчитанный по формуле (1), составил $0{,}447\cdot10^{-6}$ м^2/с, что хорошо согласуется с данными табл. 1 для силикатного кирпича при минимальной влажности образца:

$$a_{ср.сил.кир} = \frac{0{,}0165^2}{2\cdot2\cdot2{,}536\cdot60}(1+0+0) = 0{,}447\cdot10^{-6}\ м^2/с.$$

Расчет коэффициента теплопроводности $\lambda_{сил.кир}$ силикатного кирпича [7] проводили с использованием формулы

$$a_{ср.сил.кир} = \frac{\lambda_{сил.кир}}{c_{сил.кир}\rho_{сил.кир}}, \qquad (3)$$

где $\lambda_{сил.кир}$ – коэффициент теплопроводности силикатного кирпича, Вт/(м·К); $c_{сил.кир}$ – теплоемкость силикатного кирпича, Вт/(кг·К); $\rho_{сил.кир}$ – плотность силикатного кирпича, кг/м^3.

Таким образом,

$$\lambda_{сил.кир} = a_{сил.кир}\, c_{сил.кир}\, \rho_{сил.кир} =$$
$$= 0{,}447\cdot10^{-6}\cdot938\cdot1700 = 0{,}713\ Вт(м\cdot К).$$

Между печью-образцом и печью-моделью, а также образцом и моделью должно выполняться геометрическое подобие. В этой связи для расчета размеров модели необходимо рассчитать линейный масштаб моделирования и расположить модель в печи-модели в соответствии с расположением образца в печи-образце. Исходные данные для расчета линейного масштаба моделирования, а именно внутренние размеры печи-образца и печи-модели, размеры образца, а также формулы и результаты расчетов приведены в табл. 2.

Формула для расчета времени нагрева модели $\tau_{мод}$ получена путем преобразования уравнения, которое основано на равенстве критерия Фурье для образца и модели [12 – 15]. Исходные данные, включающие начальную и конечную температуру нагрева образца, коэффициент температуропроводности образца при средней его температуре, а также формула для расчета времени нагрева модели и его значение приведены в табл. 3.

Расчет температуры греющей среды в печи при нагреве модели основан на преобразовании и решении уравнения (6): удельный тепловой поток, подведенный к поверхности нагреваемой заготовки излучением и конвекцией, равен удельному тепловому потоку, отведенному вглубь заготовки теплопроводностью:

Таблица 2

Расчет линейного масштаба моделирования и размеров модели

Table 2. **Calculation of the linear scale of modeling and model dimensions**

Показатель	Образец		Модель	
	обозначение	значение	обозначение	значение
Длина печи, м	$L_{п.обр}$	3	$L_{п.мод}$	0,3
Ширина печи, м	$B_{п.обр}$	2,5	$B_{п.мод}$	0,2
Высота печи, м	$H_{п.обр}$	2,1	$H_{п.мод}$	0,12
Гидравлический диаметр печи, м	$d_{г.обр} = \frac{4B_{п.обр}H_{п.обр}}{2B_{п.обр}+2H_{п.обр}} = 2{,}28$		$d_{г.мод} = \frac{4B_{п.мод}H_{п.мод}}{2B_{п.мод}+2H_{п.мод}} = 0{,}15$	
Линейный масштаб по сечению блюма	$k_b = \frac{d_{г.обр}}{d_{г.мод}}$			15,22
Линейный масштаб по длине блюма	$k_l = \frac{L_{п.обр}}{L_{п.мод}}$			10
Ширина блюма, м	$b_{обр}$	0,55	$b_{мод} = \frac{b_{обр}}{k_b}$	0,036
Длина блюма, м	$l_{обр}$	2,2	$l_{мод} = \frac{l_{обр}}{k_l}$	0,22

Таблица 3

Расчет временного масштаба моделирования и времени нагрева модели

Table 3. **Calculation of the time scale of modeling and model heating time**

Показатель	Образец		Модель	
	обозначение	значение	обозначение	значение
Материал	ШХ15	–	Силикатный кирпич	–
Начальная температура заготовки, °С	$t_{обр.н}$	20	–	–
Конечная температура заготовки, °С	$t_{обр.к}$	680	–	–
Коэффициент температуропроводности при 350 °С, м²/с	$a_{обр}$	$6{,}11\cdot10^{-6}$	$a_{мод}$	$4{,}47\cdot10^{-7}$
Время нагрева, ч	$\tau_{обр}$	11,5	$\tau_{мод}$	–
Критерий Фурье для образца и модели	$F_{о.обр}$	–	$F_{о.мод}$	–
	$F_{о.обр} = F_{о.мод}$ $\frac{a_{обр}\tau_{обр}}{\left(0{,}5b_{обр}\right)^2} = \frac{a_{мод}\tau_{мод}}{\left(0{,}5b_{мод}\right)^2}$			
Время нагрева модели в печи-модели, ч	$\tau_{мод} = \frac{a_{обр}\tau_{обр}\left(0{,}5b_{мод}\right)^2}{\left(0{,}5b_{обр}\right)^2 a_{мод}}$		0,679	
Временной масштаб моделирования	$n_\tau = \frac{\tau_{обр}}{\tau_{мод}} = \frac{11{,}5}{0{,}679} = 16{,}94$			

$$\left(\alpha_{изл} + \alpha_к\right)\left(t_с - t_м\right) = \lambda_м \frac{dt_м}{dx_м}; \quad (4)$$

$$\left\{\frac{C_{пр}\left[\left(\frac{T_с}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_м}{100}\right)^4\right]}{t_с - t_м} + \alpha_к\right\}\left(t_с - t_м\right) = \lambda_м \frac{dt_м}{dx_м}; \quad (5)$$

$$C_{пр}\left[\left(\frac{T_с}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_м}{100}\right)^4\right] + \left(t_с - t_м\right)\alpha_к = \lambda_м \frac{dt_м}{dx_м}. \quad (6)$$

После приведения уравнения (6) к безразмерному виду, приравнивания масштабов и их последующей замене на размерные величины, а также последующего приравнивания полученного уравнения для образца и модели, получим следующее выражение

$$\lambda_{обр}\frac{t_{с.к.обр}}{S_{н.обр}} - C_{пр.обр}t^4_{с.к.обр} - \alpha_{к.обр}t_{с.к.обр} =$$

$$= \lambda_{мод}\frac{t_{с.к.мод}}{S_{н.мод}} - C_{пр.мод}t^4_{с.к.мод} - \alpha_{к.мод}t_{с.к.мод}, \quad (7)$$

где $\lambda_{обр}$, $\lambda_{мод}$ – коэффициент теплопроводности образца и модели, Вт/(м·К); $t_{с.обр}$, $t_{с.мод}$ – температура греющей среды образца и модели, °С; $x_{обр}$, $x_{мод}$ – толщина нагреваемого слоя образца и модели, м; $\alpha_{изл.обр}$, $\alpha_{изл.мод}$ – коэффициент теплоотдачи излучением при нагреве образца и модели, Вт/(м²·К); $\alpha_{к.обр}$, $\alpha_{к.мод}$ – коэффициент теплоотдачи конвекцией при нагреве образца и модели, Вт/(м²·К).

В табл. 4 представлены исходные данные для расчета температуры греющей среды в печи-модели, который осуществлется с помощью программы Mathcad.

Моделирование нагрева слитка из стали ШХ15 в электрическом нагревательном колодце проводили в электрической муфельной камерной печи-модели. Размеры печи-образца и печи-модели, а также образца и модели приведены в табл. 2. Расчеты линейного, температурного и временного масштабов моделирования нагрева модели из силикатного кирпича представлены в табл. 5, режим нагрева модели – на рис. 3.

По представленному на рис. 3 режиму нагрева можно пересчитать температуры, полученные на модели, на температуры промышленного образца-заготовки [16 – 26]. Результаты пересчета представлены в табл. 6.

Выводы. Показана принципиальная возможность расчета температурного поля в заготовке, нагреваемой в электрической печи, с использованием физического моделирования.

Для осуществления физического моделирования необходимы следующие действия:

– выбрать материал модели и изготовить ее;

– рассчитать линейный масштаб моделирования, исходя из соответствия размеров печи-образца и печи-модели с одной стороны, и размеров образца и модели с другой;

– рассчитать временной масштаб моделирования, исходя из равенства критерия Фурье для образца и модели;

Таблица 4

Исходные данные для расчета температуры греющей среды в печи-модели

Table 4. **Initial data for the calculation of temperature of the heating medium in the furnace model**

Показатель	Образец		Модель	
	обозначение	значение	обозначение	значение
Степень черноты	$\varepsilon_{м.обр}$	0,8	$\varepsilon_{м.мод}$	0,6
Степень черноты электрических нагревателей	$\varepsilon_{п.обр}$	0,9	$\varepsilon_{п.мод}$	0,9
Степень развития кладки	$\omega_{п.обр}$	5,54	$\omega_{п.мод}$	0,55
Приведенный коэффициент излучения	$C_{пр.обр}$	4,46	$C_{пр.мод}$	3,04
Коэффициент кинематической вязкости воздуха, м²/с	$\nu_{\Sigma обр}$	$6{,}13\cdot10^{-5}$	$\nu_{\Sigma мод}$ ($t_{с.к.\ мод}$)	$5{,}3310^{-5}$
Коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/(м·К)	$\lambda_{\Sigma обр}$	0,052	$\lambda_{\Sigma мод}$($t_{с.к.\ мод}$)	0,048
Критерий Прандтля воздуха	$Pr_{\Sigma обр}$	0,662	$Pr_{\Sigma мод}$ ($t_{с.к.\ мод}$)	0,659
Критерий Нуссельта	$Nu_{обр}$	37,45	$Nu_{мод}$ ($t_{с.к.\ мод}$)	5,06
Коэффициент теплоотдачи конвекцией, Вт/(м²·К)	$a_{к.обр}$	3,51	$a_{к.мод}$ ($t_{с.к.\ мод}$)	2,0
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	$\lambda_{обр}$	19,1	$\lambda_{мод}$	0,713
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	$C_{обр}$	520	$C_{мод}$	938
Плотность, кг/м³	$\rho_{обр}$	7653	$\rho_{мод}$	1700
Коэффициент температуропроводности, м²/с	$a_{обр}$	$6{,}11\cdot10^{-6}$	$a_{мод}$	$4{,}47\cdot10^{-7}$
Скорость среды в печи	$w_{с.обр}$	0	$w_{с.мод}$	0
Содержание азота в воздухе	N_2	79	N_2	79
Содержание кислорода в воздухе, %	O_2	21	O_2	21
Время нагрева, ч	$t_{обр}$	11,5	–	–
Температура греющей среды конечная, °С	$t_{с.к.\ обр}$	700	$t_{с.к.\ мод}$	604
Температура греющей среды начальная, °С	$t_{с.н.\ обр}$	23	$t_{с.н.\ мод}$	20

Таблица 5

Масштабы, температуры и время для моделирования нагрева

Table 5. **Scales, temperatures and time for heating modeling**

Линейный масштаб по сечению блюма	Линейный масштаб по длине блюма	Температурный масштаб		Временной масштаб
$k_b = \frac{d_{г.обр}}{d_{г.мод}} = 15{,}22$	$k_l = \frac{L_{п.обр}}{L_{п.мод}} = 10$	$n_t = \frac{t_{обр}}{t_{мод}} = 1{,}158$		$n_\tau = \frac{\tau_{обр}}{\tau_{мод}} = 16{,}94$
Ширина модели-блюма, м	Длина модели-блюма, м	Температура нагрева модели-печи начальная, °С	Температура нагрева модели-печи конечная, °С	Время нагрева модели, ч
$b_{мод} = \frac{b_{обр}}{k_d} = 0{,}036$	$l_{мод} = \frac{l_{обр}}{k_l} = 0{,}220$	$t_{п.мод.н} = 23$	$t_{п.мод.к} = 604$	$\tau_{мод} = 23$

– рассчитать температурный масштаб моделирования, исходя из баланса удельного теплового потока на поверхность нагреваемого металла излучением и конвекцией и удельного теплового потока вглубь нагреваемой заготовки;

– нагреть модель в печи-модели с замером времени нагрева модели и температуры на ее поверхности и центре и произвести пересчет времени и температуры на образец с учетом температурного и временного масштабов моделирования.

Полученные результаты позволяют использовать физическое моделирование с целью расчета температурного поля в реальной заготовке и, если это необходимо, корректирования температуры печи с целью оптимизации времени нагрева садки.

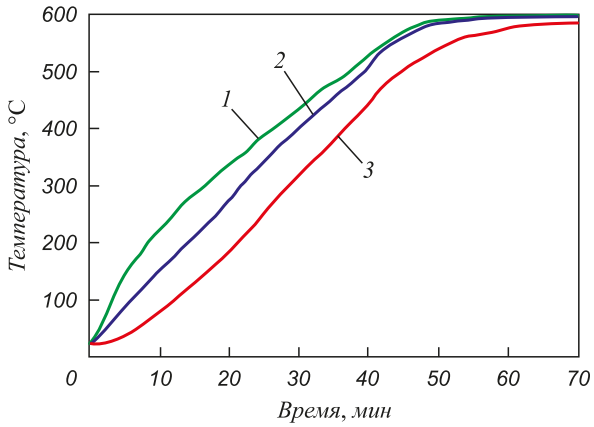


Рис. 3. Режим нагрева образца из силикатного кирпича:
1 – температура печи; *2* – температура поверхности образца;
3 – температура центра образца

Fig. 3. Heating mode of the sample of sand-lime brick:
1 – temperature of the furnace; *2* – temperature of the sample surface;
3 – temperature of the sample center

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. El Fakir O. etc. Numerical study of the solution heat treatment, forming, and in-die quenching (HFQ) process on AA5754 // International Journal of Machine Tools and Manufacture. 2014. Vol. 87. P. 39 – 48.
2. Su B. etc. Numerical simulation of microstructure evolution of heavy steel casting in casting and heat treatment processes // ISIJ international. 2014. Vol. 54. No. 2. P. 408 – 414.
3. Zhou S. etc. Numerical simulation and experimental investigation on densification, shape deformation, and stress distribution of Ti6Al4V compacts during hot isostatic pressing // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2017. Vol. 88. No. 1 – 4. P. 19 – 31.
4. Zhao Guo, Jianxin Zhou, Dongqiao Zhang etc. Numerical simulation of the through process of aerospace titanium alloy casting filling, solidification, and hot isostatic pressing // 8th International Conference on Physical and Numerical Simulation of Materials Processing (ICPNS), 14–17 October 2016, Seattle, Washington.
5. Новосельцев В.Н. Достоинства и недостатки математического моделирования // Фундаментальные исследования. 2004. № 6. С. 121 – 122.
6. Крючков О.Б., Копасов Е.А., Роненко В.О. Оптимизация нагрева теплотехнически массивных заготовок с использованием физического моделирования // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 7. Межвуз. сб. науч. ст. 2013. № 6 (109). С. 135 – 137.
7. Золотухин Н.М. Нагрев и охлаждение металла. – М.: Машиностроение, 1973. – 192 с.
8. Основин В.Н., Шуляков Л.В., Дубяго Д.С. Справочник по строительным материалам и изделиям. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2008. – 443 с.
9. Гришук Т.В. Строительные материалы и изделия. – Минск: Дизайн ПРО, 2004. – 312 с.
10. Домокеев А.Г. Строительные материалы. – М: Высшая школа, 1988. – 415 с.
11. Юренев В.Н., Лебедев Л.Д. Теплотехнический справочник. – М.: Энергия, 1976. – 896 с.
12. Теплотехника металлургического производства. Т. 1. Теоретические основы: Учебное пособие для вузов / В.А. Кривандин, В.А. Арутюнов, В.В. Белоусов и др. – М.: МИСИС, 2002. – 608 с.
13. Теплотехника металлургического производства. Т. 2. Конструкция и работа печей: Учеб. пособие для вузов / В.А. Кривандин, В.В. Белоусов, Г.С. Сборщиков и др. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
14. Кривандин В.А., Марков Б.Л. Металлургические печи. – 2-е изд., доп и перераб. – М.: Металлургия, 1977. – 464 с.
15. Крючков О.Б., Иванов А.С., Кострюков А.С. Компьютерное моделирование для анализа температурных полей в нагреваемых металлических заготовках // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 9. Межвуз. сб. науч. ст. 2014. № 9 (136). С. 127 – 129.
16. Крючков О.Б., Волчков В.М., Крохалев А.В. Моделирование и теплотехнические расчеты процессов в нагревательных и термических печах. Часть 2. Использование вычислительной техники для расчета времени нагрева металлических изделий: Учеб. пособие. – 2-е изд., стер. – Волгоград: ВолгГТУ, 2017. – 183 с.
17. Афонин В.В., Федосин С.А. Моделирование систем: Учебно-практич. пособие. – М.: Интуит, 2016. – 231 с.
18. Белов В.В. Компьютерное моделирование и оптимизирование составов композиционных строительных материалов. – М.: АСВ, 2015. – 264 с.
19. Sawaragi Y., Soeda T., Omatu S. Modeling, estimation and their applications for distributed parameter system. – Berlin – Heidelberg – – NewYork: Springer – Verlag, 1978.

Таблица 6

Методика пересчета данных модели на образец

Table 6. **Conversion technique of model data to the sample**

Показатель	Значение показателя и расчетные данные		
Время нагрева модели, мин	20	42	61
Временной масштаб, n_τ	16,94		
Время нагрева образца, мин	20·16,94 = 338	42·16,94 = 711,5	61·16,94 = 1033,3
Температура в центре модели, °С	184	478	579
Температурный масштаб, n_t	1,158		
Температура в центре образца, °С	184·1,158 = 213	478·1,158 = 554	579·1,158 = 671
Температура на поверхности модели, °С	275	537	596
Температура на поверхности образца, °С	275·1,158 = 319	537·1,158 = 622	596·1,158 = 690
Температура печи-модели, °С	337	549	600
Температура печи-образца, °С	337·1,158 = 390	549·1,158 = 636	600·1,158 = 695

20. Белов Н.Н., Копаница Д.Г., Югов Н.Т. Математическое моделирование динамической прочности конструкционных материалов: Учеб. пособие. – М.: АСВ, 2013. – 562 с.
21. Li Zongyu, Barr P.V., Brimacombe J.K. Computer simulation of the slab reheating furnace // Canadian Metallurgical Quarterly. 1988. Vol. 27. P. 187 – 196.
22. Голубева Н.В. Математическое моделирование систем и процессов: Учеб. пособие. – СПб.: Лань, 2013. – 192 с.
23. Wang H., Li G., Lei Y. etc. Mathematical heat transfer model research for the improvement of continuous casting slab temperature // The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International. Vol. 45 (2005). No. 9. P. 1291 –1296.
24. Albertos P., Sala Piqueras A. Iterative Identification and Control: Advances in Theory and Applications. Springer-Verlag New York, Inc. Secaucus, NJ, USA, 2002.
25. Jang J.H. etc. Investigation of the slab heating characteristics in a reheating furnace with the formation and growth of scale on the slab surface // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2010. Vol. 53. P. 4326 – 4332.
26. Жирков А.М., Подопригора Г.М., Цуцунава М.Р. Математическое моделирование систем и процессов: Учеб. пособие. – СПб.: ЛаньКПТ, 2016. – 192 с.

Поступила 5 февраля 2016 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 12–20.

THE USE OF PHYSICAL MODELING TO DETERMINE TEMPERATURE FIELD IN THE BILLET

O.B. Kryuchkov

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

Abstract. When heating billets in a furnace for heat treatment and metal forming, it should be possible to quickly heat the surface of the billet with a minimum differential temperature in its cross-section, which depends on the initial temperature of the surface and the center of the billet, the initial furnace temperature and the speed of its increasing. The temperature difference over the cross section of the billet contributes to thermal stresses in it. In the process of billets heating, thermal stresses must not exceed allowable stress values in the elastic region, depending on the thickness of the heated layer of metal and its chemical composition. Thus, to obtain high-quality billets at a maximum furnace performance, it is necessary to use the optimal heating mode, the testing of which to avoid high material costs can be realized by using physical modeling. Physical modeling of the object of study – real sample is replaced by a model where the heating is carried out in a furnace model. For physical modeling, one need to choose material of the model, to select or manufacture the furnace model, to calculate the linear scale of the model and to make it possible to calculate the temperature and time scales of modeling, according to which to make model heating at model furnace with the measurement of the temperature field of the model with a further recalculation of the temperature on a real sample. The calculating method is proposed for the temperature field in an industrial billet of ShKh15 steel heated for heat treatment, namely for softening annealing, in an electric well, using physical modeling, conducted in a laboratory chamber electric furnace. The article justifies the choice of material for making the model, and the method of calculation linear, temperature and time scale of the simulation. Based on the experimental measurements of the temperature on the surface and in the center of the model when it is heated in an electric chamber furnace model, the recalculations are given for the temperature field over the cross section of the industrial bloom in different time periods using the received scale.

Keywords: physical modeling, material models, linear scale of the model, temperature and time scale of simulation, metal heating under thermal-processing and treatment of metals by pressure, temperature field in the billet.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-12-20

REFERENCES

1. El Fakir O. etc. Numerical study of the solution heat treatment, forming, and in-die quenching (HFQ) process on AA5754. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2014, vol. 87, pp. 39–48.
2. Su B. etc. Numerical simulation of microstructure evolution of heavy steel casting in casting and heat treatment processes. *ISIJ international*. 2014, vol. 54, no. 2, pp. 408–414.
3. Zhou S. etc. Numerical simulation and experimental investigation on densification, shape deformation, and stress distribution of Ti6Al4V compacts during hot isostatic pressing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017, vol. 88, no. 1-4, pp. 19–31.
4. Zhao Guo, Jianxin Zhou, Dongqiao Zhang, Yangdong Li, Yajun Yin. Numerical simulation of the through process of aerospace titanium alloy casting filling, solidification, and hot isostatic pressing. *8th International Conference on Physical and Numerical Simulation of Materials Processing (ICPNS), 14–17 October 2016, Seattle, Washington*.
5. Novosel'tsev V.N. Advantages and disadvantages of mathematical modeling. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2004, no. 6, pp. 121–122. (In Russ.).
6. Kryuchkov O.B., Kopasov E.A., Ronenko V.O. Optimization of heating of massive billets using physical modeling. *Izvestiya VolgGTU. Seriya Problemy materialovedeniya, svarki i prochnosti v mashinostroenii*. Issue 7, 2013, no. 6 (109), pp. 135–137. (In Russ.).
7. Zolotukhin N.M. *Nagrev i okhlazhdenie metalla* [Heating and cooling of metal]. Moscow: Mashinostroenie, 1973, 192 p. (In Russ.).
8. Osnovin V.N., Shulyakov L.V., Dubyago D.S. *Spravochnik po stroitel'nym materialam i izdeliyam* [Reference book on construction materials and products]. Rostov-on-Don: Feniks, 2008, 443 p. (In Russ.).
9. Grishuk T.V. *Stroitel'nye materialy i izdeliya* [Construction materials and products]. Minsk: Dizain PRO, 2004, 312 p. (In Russ.).
10. Domokeev A.G. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials]. Moscow: Vysshaya shkola, 1988, 415 p. (In Russ.).
11. Yurenev V.N., Lebedev L.D. *Teplotekhnicheskii spravochnik* [Reference book on heat engineering]. Moscow: Energiya, 1976, 896 p. (In Russ.).
12. Krivandin V.A., Arutyunov V.A., Belousov V.V. etc. *Teplotekhnika metallurgicheskogo proizvodstva. T. 1. Teoreticheskie osnovy: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Heat engineering of metallurgical production. Vol. 1. Theoretical bases: Manual for universities]. Moscow: MISIS, 2002, 608 p. (In Russ.).
13. Krivandin V.A., Belousov V.V., Sborshchikov G.S. etc. *Teplotekhnika metallurgicheskogo proizvodstva. T. 2. Konstruktsiya i rabota pechei: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Heating engineering of metallurgical production. Vol. 2. Design and operation of furnaces: Manual for universities]. Moscow: MISIS, 2002, 736 p. (In Russ.).
14. Krivandin V.A., Markov B.L. *Metallurgicheskie pechi* [Metallurgical furnaces]. Moscow: Metallurgiya, 1977, 464 p. (In Russ.).
15. Kryuchkov O.B., Ivanov A.S., Kostryukov A.S. Computer modeling for the analysis of temperature fields in heated metal billets.

Izvestiya VolgGTU. Seriya Problemy materialovedeniya, svarki i prochnosti v mashinostroenii. 2014, no. 9 (136), pp. 127–129. (In Russ.).

16. Kryuchkov O.B., Volchkov V.M., Krokhalev A.V. *Modelirovanie i teplotekhnicheskie raschety protsessov v nagrevatel'nykh i termicheskikh pechakh. Chast' 2. Ispol'zovanie vychislitel'noi tekhniki dlya rascheta vremeni nagreva metallicheskikh izdelii: ucheb. posobie* [Modeling and thermo-technical calculations of processes in heating and thermal furnaces. Part 2. Using computer technology for calculating the heating time of metal products: Manual]. Volgograd: VolgGTU, 2017, 183 p. (In Russ.).

17. Afonin V.V., Fedosin S.A. *Modelirovanie sistem: uchebno-prakticheskoe posobie* [Systems modeling: Manual]. Moscow: Intuit, 2016, 231 p. (In Russ.).

18. Belov V.V. *Komp'yuternoe modelirovanie i optimizirovanie sostavov kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov: Monografiya* [Computer modeling and optimization of the compositions of composite constructing materials: Monograph]. Moscow: ASV, 2015, 264 p. (In Russ.).

19. Sawaragi Y., Soeda T., Omatu S. *Modeling, estimation and their applications for distributed parameter system*. Berlin–Heidelberg––New York: Springer–Verlag, 1978.

20. Belov N.N., Kopanitsa D.G., Yugov N.T. *Matematicheskoe modelirovanie dinamicheskoi prochnosti konstruktsionnykh materialov. Uchebnoe posobie* [Mathematical modeling of the dynamic strength of structural materials: Manual]. Moscow: ASV, 2013, 562 p. (In Russ.).

21. Li Zongyu, Barr P.V., Brimacombe J.K. *Computer Simulation of the Slab Reheating Furnace*. Canadian Metallurgical Quarterly. 1988, vol. 27, pp. 187–196.

22. Golubeva N.V. *Matematicheskoe modelirovanie sistem i protsessov: Uchebnoe posobie* [Mathematical modeling of systems and processes: Manual]. St. Petersburg: Lan', 2013, 192 p. (In Russ.).

23. Wang H., Li G., Lei Y., Zhao Y., Dai Q., Wang J. Mathematical heat transfer model research for the improvement of continuous casting slab temperature. *The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International*. vol. 45 (2005), no. 9, pp. 1291–1296.

24. Albertos P., Sala Piqueras A. *Iterative Identification and Control: Advances in Theory and Applications*. Springer-Verlag New York, Inc. Secaucus, NJ, USA, 2002.

25. Jang J.H. etc. Investigation of the slab heating characteristics in a reheating furnace with the formation and growth of scale on the slab surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2010, vol. 53, pp. 4326–4332.

26. Zhirkov A.M., Podoprigora G.M., Tsutsunava M.R. *Matematicheskoe modelirovanie sistem i protsessov: uchebnoe posobie* [Mathematical modeling of systems and processes: Manual]. St. Petersburg: Lan' KPT, 2016, 192 p. (In Russ.).

Information about the author:

O.B. Kryuchkov, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Materials Technology* (bardb@mail.ru)

Received February 5, 2016

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 21 – 27.
© 2018. *Михайленко А.М., Шварц Д.Л.*

УДК 621.771.2

КОНЦЕПЦИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ КАЛИБРОВКИ СОРТОПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ. СООБЩЕНИЕ 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Михайленко А.М., *к.т.н., доцент кафедры «Обработка металлов давлением»*
Шварц Д.Л., *к.т.н., доцент кафедры «Обработка металлов давлением»* (sdl190977@mail.ru)

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. В настоящее время при возникновении потребности в прокатке фасонного профиля более сложного, чем типовые, разработка новой калибровки валков является в значительной степени неформализованной процедурой. При этом достаточно часто вопросы какой-либо оптимальности новой калибровки или вообще не рассматриваются, ограничиваясь ее технической рациональностью, или откладываются на второй этап – совершенствование калибровки в процессе производства профиля. Показано, что калибровка сортопрокатных валков, рассматриваемая как вариативная система калибров, полностью соответствует всем признакам общепринятого понятия «система». Поэтому она может быть использована в качестве объекта, подвергаемого оптимизации с использованием стандартных методов и процедур теории систем. Калибровка прокатных валков рассмотрена как технологическая система, и используя для ее описания современную идеологию системного подхода, построена универсальная оптимизационная модель, направленная на проектирование оптимальных калибровок, применяемых при прокатке любых сортовых профилей. Применена модель двухэтапного решения оптимизационной задачи проектирования калибровки, позволяющая использовать на разных этапах решения как один, так и два критерия оптимальности. Представлен обобщенный алгоритм решения оптимизационной задачи проектирования калибровки валков для прокатки сортовых профилей любой сложности. Согласно принятой концепции, на первом этапе проектирования производится выбор оптимальной схемы калибровки для конкретных условий прокатного стана. На втором этапе для выбранной схемы генерируется оптимальный режим обжатий и определяются размеры используемых калибров. Для реализации предлагаемой концепции и ее описания, наряду с общепринятыми терминами и формулировками, введен ряд понятий, не имеющих широкого использования в теории прокатки. За основу формирования и формулирования таких понятий приняты аналогичные понятия и формулировки, известные из теории систем, теории оптимального управления, физики и математики. В частности, введены такие понятия, как «пространство калибров», «обобщенный калибр», «пространство калибровок», «показатели эффективности», «генерирующая функция калибровки», «пространство режимов обжатий», «генерирующая функция режимов обжатий» и др. Изложена суть этих новых понятий. Более детальное описание отдельных блоков оптимизационной модели будет представлено в последующих статьях.

Ключевые слова: сортовая прокатка, сортовые профили проката, калибровка прокатных валков, калибр, системный анализ, оптимизация калибровки валков, критерии оптимальности.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-21-27

Центральным звеном технологии сортовой прокатки является калибровка валков. От того, как спроектирована калибровка, в значительной степени зависят характеристики технологического процесса и свойства готового проката. Изучению вопросов, связанных с построением калибров, калибровок и их оптимизации посвящено большое количество научных и практических работ, статей, монографий, учебников и т.п., созданных трудами уже примерно десяти поколений ученых, инженеров, калибровщиков. При этом использованы весьма разнообразные пути и способы описания, формализации калибров и калибровок, а также самого процесса деформирования металла [1 – 4].

Однако и в настоящее время при возникновении потребности в прокатке фасонного профиля сколько-нибудь более сложного, чем типовые, часто прокатываемые профили, разработка новой калибровки валков является в значительной степени неформализованной процедурой. Результат проектирования определяется не столько применяемыми научно обоснованными методиками расчетов, сколько искусством и практическим опытом конкретного калибровщика. При этом достаточно часто вопросы какой-либо оптимальности новой калибровки или вообще не рассматриваются, ограничиваясь ее технической рациональностью, или откладываются на второй этап – совершенствование калибровки уже после начала промышленной прокатки профиля. И это не случайно, так как связано со сложностью и многовариантностью проектирования калибровки. В теории прокатки в настоящее время нет единой, всеобъемлющей и стройной теоретической основы построения как самих калибровок валков для прокатки профилей сложной формы, так и придания этим калибровкам оптимальных свойств. Все известные методики, как правило, весьма ограничены по сортаменту, или, при обобщенном подходе, не доведены до состояния практической применимости.

Наиболее подходящей основой создания методологии проектирования оптимальных калибровок является так называемый системный подход, сформулированный в «теории систем» [5 – 7] и «теории оптимального управления» [8 – 11]. Можно показать, что калибровка сортопрокатных валков, рассматриваемая как вариативная система калибров, полностью соответствует всем признакам общепринятого понятия «система» [12]. Поэтому калибровка может быть использована в качестве объекта, подвергаемого оптимизации с использованием стандартных методов и процедур теории систем.

Известно, что можно выделить всего два принципиально различных случая вариабельности систем. Вариант 1: несколько разных систем имеют одно и то же целевое назначение и существует возможность сравнивать системы между собой по некоторым показателям качества их функционирования. Вариант 2: структура системы известна и неизменна, а связи между структурными элементами системы и между системой и окружающей средой вариабельны и можно сравнивать виды функционирования системы, так же используя показатели эффективности. Для этих двух вариантов вариабельности систем различают два типа оптимальности. Для варианта 1: система, наилучшим образом соответствующая цели на данном классе систем, называется оптимальной. Для варианта 2: управления, обеспечивающие наилучший способ достижения цели при функционировании системы определенной структуры, называют оптимальными управлениями.

Основываясь на таком представлении о существе задачи и обладая значительным практическим опытом разработки калибровок валков и освоения технологий прокатки широкого спектра сортовых профилей, на кафедре «Обработка металлов давлением» Уральского федерального университета создан новый концептуальный подход к разработке калибровок прокатных валков и их оптимизации. Основная цель такого подхода – сформулировать единую методологию проектирования оптимальных калибровок валков для прокатки сортовых профилей любой по конфигурации сложности (для общего случая прокатки).

Рассматривая известные работы по оптимизации калибровок прокатных валков с позиций приведенной классификации оптимальности, можно заметить, что известные решения соответствуют либо первому [13 – 16], либо второму [17 – 20] подходу. Комплексных работ, использующих последовательно или совместно обе возможности оптимизации калибровки применительно к широкому классу прокатываемых профилей, неизвестно.

По мнению авторов, при проектировании технологии прокатки любого сортового профиля задачу поиска оптимальной калибровки следует исследовать комплексно, одновременно используя оба рассмотренных выше варианта оптимизации. Цель этой комплексной, общей оптимизационной задачи можно сформулировать так: отыскать наилучшую совокупность калибров (т. е. оптимальную схему калибровки), которая реализовала бы наилучший режим деформирования металла (т. е. оптимальное управление).

Однако решение такой комплексной задачи для общего случая прокатки требует абсолютной ее понятийной формализации, что является чрезвычайно сложным и вряд ли рационально. Поэтому авторами предлагается проводить поиск оптимальной калибровки в два этапа, последовательно реализуя оба варианта оптимизации. Поэтапный подход, кроме упрощения самого процесса решения задачи, позволит, как это будет показано ниже, учесть реалии функционирования промышленного прокатного стана.

Для реализации предлагаемой концепции и ее описания, наряду с общепринятыми и очевидными терминами и формулировками, приходится использовать ряд понятий, не имеющих широкого использования в теории прокатки. За основу формирования и формулирования таких понятий приняты аналогичные понятия и формулировки, известные из теории систем, теории оптимального управления, физики и математики. Определим суть этих новых понятий в процессе последовательного рассмотрения и краткой характеристики основных логических блоков, требующих детальной проработки при реализации концептуальной схемы, предложенной авторами.

Центральными понятиями разрабатываемой концепции являются «пространство калибров», «пространство калибровок» и «пространство режимов обжатий», раскрываемые ниже.

Пространство калибров – пространство, содержащее все принципиально возможные калибры, применимые для прокатки конкретного сортового профиля проката на конкретном прокатном стане.

Пространство калибров не является какой-то абсолютной математической абстракцией, для каждой конкретной задачи можно сформулировать свое совершенно конкретное пространство калибров.

Измерениями (координатами) пространства калибров являются характеристики калибров. Размерность пространства (количество используемых характеристик) и содержательная составляющая этих характеристик (физическая, геометрическая или иная суть) должны быть достаточными для достижения двух целей: однозначной идентификации отдельного калибра как точки пространства калибров и расчета значений целевой функции критерия оптимальности. В разных случаях оптимизации (при различных критериях оптимальности, профилях, станах и т. п.) размерность пространства калибров и суть координат этого пространства могут быть различны.

В общем случае, пространство калибров является непрерывным и ограниченным. Ограниченность пространства калибров определяется естественными ограничениями, характерными для каждого прокатного стана

(состав оборудования, прочность, мощность, производительность и т. д.). Непрерывность пространства калибров обеспечивается за счет гладкого преобразования калибров друг в друга при переходе в соседнюю точку пространства. Гладкость сопряжения пространства калибров обеспечивается за счет применения понятия «обобщенный калибр».

Обобщенный калибр – это геометрический видоизменяемый, трансформируемый контур, описываемый при помощи универсальной обобщенной модели калибра. В каждой точке пространства калибров форма и размеры контура калибра (а, значит, и функциональное описание контура) вполне конкретны. При переходе к другой точке пространства происходит плавное и непрерывное изменение модели калибра путем плавного изменения размеров и элементов обобщенного калибра.

В рамках принятой концепции выбрана последовательность проектирования оптимальной калибровки валков, показанная на рисунке.

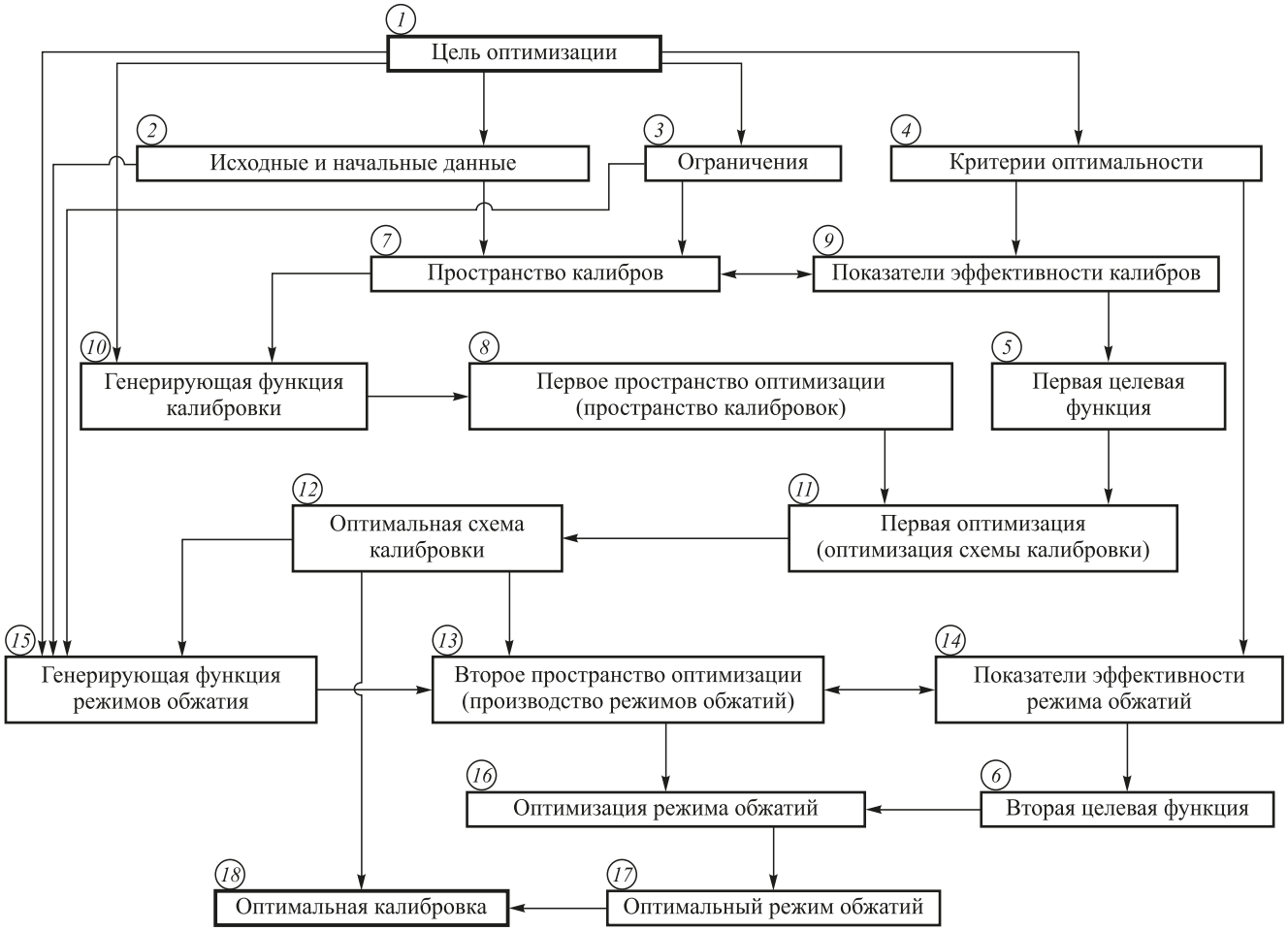
В реальных условиях сортопрокатного производства может встречаться значительное разнообразие целей оптимизации калибровки (см. рисунок, блок *1*), начиная от наиболее распространенного и простого варианта экономии энергии и заканчивая весьма сложными задачами локальной оптимизации механических свойств проката. В подавляющем большинстве известных решений постановка оптимизационной задачи такова, что устанавливают только одну цель оптимизации и используют соответствующий ей единственный критерий оптимальности. Рассматриваемая же концепция предполагает возможность использования двух критериев оптимальности: первый используется при определении структуры и схемы калибровки, второй – при определении режима обжатий. Поэтому появляется возможность и цель оптимизации формулировать по-разному, а именно, в следующих вариантах:

– единственная цель, которой соответствуют оба критерия оптимальности;

– две разноплановые цели с соответствующими двумя различными критериями оптимальности;

– оптимальность по одному из критериев, получаемая при условии, что другой критерий используется в виде ограничений (условная оптимальность).

Такой подход к формированию целей оптимизации существенно расширяет как спектр решаемых задач,



Логическая схема концепции оптимальной калибровки УрФУ

Logic scheme of UrFU concept of optimal rolls design

так и уменьшает степень абстракции теоретического решения.

Любой прокатный стан, причем как действующий, так и вновь проектируемый, имеет достаточно большое количество разных аспектов, ограничивающих технологические возможности, в том числе и возможности для использования разных калибровок прокатных валков. Такие ограничения, а так же дополнительные требования, сформулированные в отношении готового профиля, заготовки, параметров работы оборудования и т. п. учитываются за счет формирования и использования логических модулей «исходные и начальные данные» и «ограничения» (блоки *2* и *3*).

Под термином «критерий оптимальности» (блок *4*) будем понимать однозначно определенный способ получения наилучшего решения. Такой способ должен соответствовать цели оптимизации и включать в себя:

– известное пространство оптимизации;

– целевую функцию;

– правило выбора оптимального значения.

Рассматриваемая постановка задачи предполагает возможность использования двух критериев оптимальности, каждый на своем этапе оптимизации. В соответствии с описанными выше возможными вариантами формулирования цели оптимизации, критерии оптимальности могут быть однозначными, двухзначными и условными. Целевая функция (блоки *5* и *6*) каждого из критериев оптимальности представляет собой некоторую однозначно определенную функциональную зависимость от показателей эффективности. Вид такой зависимости определяется целью оптимизации и, видимо, не может быть установлен заранее, до однозначного формулирования цели.

Используя рассмотренное выше понимание пространства калибров (блок *7*), калибровку можно представить в виде выборки конкретных точек из этого пространства, произведенную по определенным правилам. Разные правила отбора позволяют из пространства калибров получить множество выборок (калибровок). Совокупность разных калибровок определит собой «первое пространство оптимизации» или «пространство калибровок» (блок *8*).

Как любая система, калибровка наследует набор свойств, характерных для входящих в ее состав калибров и приобретает новые свойства, характерные ей как «системе калибров». Вновь приобретенные системные свойства для однозначной идентификации будем называть «системные характеристики калибровки». Для формирования «показателей эффективности» (блок *9*) имеется возможность использовать как свойства калибров, так и новые свойства – системные характеристики калибровки.

Очевидно, что в пространство калибровок имеет смысл включать только допустимые калибровки, т. е. такие, которые позволят получить годный сортовой профиль проката, оговоренный в блоке «исходные и начальные данные» при ограничениях, установленных в блоке «ограничения». Для составления таких калибровок из отдельных калибров, входящих в состав пространства калибров, необходимо использовать некоторый однозначно функционирующий набор правил или алгоритм, который будем называть «генерирующая функция калибровки» (блок *10*).

С формальной точки зрения, цель использования генерирующей функции калибровки – преобразовать пространство калибров в пространство калибровок, т. е. генерирующая функция калибровки – это типичная функция преобразования координат. Однако учитывая, что пространство калибров – это пространство объектов, а пространство калибровок – это пространство групп связанных объектов, формирование и, особенно, формализация генерирующей функции калибровки является, пожалуй, наиболее серьезной проблемой в постановке и решении всей рассматриваемой оптимизационной задачи. Фактически, необходимо сформулировать и формализовать общее правило построения разных калибровок с разными свойствами.

Используя первый критерий оптимальности и один из известных методов поиска оптимума целевой функции (например, линейное или динамическое программирование, градиентные численные методы поиска оптимума и т. п.), можно провести «первую оптимизацию» или «оптимизацию схемы калибровки» (блок *11*). Найденная схема калибровки будет представлять собой оптимальный набор калибров, удовлетворяющий первой цели оптимизации. Назовем такую схему «оптимальная схема калибровки» (блок *12*).

В рамках одной и той же схемы калибровки валков имеется достаточно широкий спектр возможностей по изменению режима обжатий металла по проходам. Все такие изменения можно разделить на две группы:

– изменение межвалкового зазора калибров без изменения размеров ручьев;

– изменение размеров элементов калибров, связанные с переточкой ручьев на валках.

Каждый из этих видов изменений режима обжатий достигается принципиально разными путями и связан с разными затратами. Но, учитывая то обстоятельство, что при проведении первой стадии оптимизации выбирается, фактически, только схема калибровки валков, с позиции решаемой задачи эти принципиальные отличия не имеют существенного значения. Поэтому любой режим обжатий, достигаемый любыми средствами, но без изменения схемы калибровки, будем принимать как допустимый и обозначать единым термином «режим обжатий» или «управление».

Все допустимые режимы обжатий в совокупности составляют «пространство режимов обжатий» или «пространство управлений» (блок *13*). Размерность этого пространства определяется количеством «показателей эффективности» (блок *14*), приписанных каждому режиму обжатий (каждому управлению). Количест-

во показателей эффективности режимов обжатий и их физический, геометрический или иной смысл должны гарантировать достижение двух целей:

– обеспечить однозначность идентификации конкретного режима обжатий как конкретной точки пространства управлений;

– позволить сформировать «вторую целевую функцию» второго критерия оптимальности (блок *6*).

Пространство управлений является непрерывным, при переходе в соседнюю точку пространства происходит гладкое преобразование режима обжатий за счет перераспределения обжатий элементов профиля по проходам. Пространство управлений является ограниченным в соответствии с технологическими ограничениями, накладываемыми на обжатия в каждом из калибров.

Режим обжатий представляет собой распределение по проходам каких-либо показателей деформации элементов прокатываемого профиля, например, коэффициентов вытяжки, абсолютных обжатий и т. п. Фактически, один режим обжатий отличается от другого именно распределением используемых показателей по проходам. Для того, чтобы однозначно задавать режим обжатий и изменять его в процессе поиска оптимума, предусматривается «генерирующая функция режимов обжатий» (блок *15*). Эта функция представляет собой некоторый алгоритм, позволяющий для данной точки пространства режимов обжатий рассчитать распределение показателей деформации элементов профиля по проходам и обеспечить изменение этого распределения при переходе к другой точке пространства. При составлении генерирующей функции принципиально возможны два подхода:

– разрабатывать отдельные генерирующие функции, специализированные для отдельного профиля или группы однотипных профилей;

– использовать универсальные генерирующие функции, пригодные для использования при рассмотрении прокатки любого профиля.

Очевидно, что первый подход более прост и можно более точно учесть специфику прокатки отдельных видов профилей, но для каждого нового профиля придется создавать свою генерирующую функцию. Второй способ более сложен и, видимо, более формален и нацелен, прежде всего, на использование совместно с универсальным способом описания калибров.

Для отыскания оптимального управления на втором пространстве оптимизации будем использовать второй критерий оптимальности и подходящий известный метод поиска оптимума второй целевой функции (блок *16*).

Найденное решение (блок *18*) будет представлять собой калибровку с оптимальной структурой (оптимальным набором калибров, блок *12*) и оптимальным управлением (оптимальным распределением обжатий по проходам, блок *17*). Таким образом, получим наилучший из возможных вариант прокатки рассматриваемого профиля.

Учитывая широту поставленной задачи и ее многоплановость, приведены только основные идеи и положения, принятые за основу рассматриваемой концепции. Более детальное рассмотрение отдельных блоков оптимизационной модели будет представлено в последующих работах.

Выводы. Калибровка прокатных валков рассмотрена как технологическая система. Применяя для ее описания современную идеологию системного подхода, построена универсальная оптимизационная модель, направленная на проектирование оптимальных калибровок, применяемых при прокатке любых сортовых профилей. Анализ реальных практических задач современного сортопрокатного производства и накопленный практический опыт определили стратегическую линию решения оптимизационной задачи, состоящую в двухэтапном процессе оптимизации, позволяющем использовать один или два критерия оптимальности. При реализации двухкритериальной модели на первом этапе производится выбор оптимальной схемы калибровки прокатных валков, на втором – генерирование оптимального режима обжатий и расчет геометрии используемых калибров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Смирнов В.К., Шилов В.А., Инатович Ю.В. Калибровка прокатных валков. – М.: Теплотехник, 2010. – 490 с.
2. Илюкович Б.М., Нехаев М.Е., Меркурьев С.Е. Прокатка и калибровка. Т. 1 – 6 / Под ред. Б.М. Илюковича. – Днепропетровск: Дніпро-ВАЛ, 2002.
3. Бахтинов Б.П., Штернов М.М. Калибровка прокатных валков. – М.: Металлургиздат, 1953. – 783 с.
4. Хайкин Б.Е., Козлов В.В. Единая математическая модель процессов прокатки простых и фасонных профилей // Обработка металлов давлением. – Свердловск: УПИ, 1983. Вып. 1. С. 58 – 61.
5. Садовский В.Н. Системный подход и общая теория систем: статус, основные проблемы и перспективы развития. – М.: Наука, 1980. – 384 с.
6. Щедровицкий Г.П. Принципы и общая схема методологической организации системно-структурных исследований и разработок // Системные исследования. Методологические проблемы: Ежегодник. 1981. – М.: Наука, 1981. С. 193 – 227.
7. Месарович М., Такахара Я. Общая теория систем: математические основы / Пер. с англ. Э.Л. Наппельбаума; под ред. В.С. Емельянова. – М.: Мир, 1978.
8. Егоров А.И. Основы теории управления. – М.: Физматлит, 2007. – 504 с.
9. Акоф Р.Л., Сасиени М. Основы исследования операций / Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 536 с.
10. Таха Х. Введение в исследование операций / Пер. с англ. В 2-х книгах. – М: Мир, 1985. Т. 1. – 480 с.
11. Таха Х. Введение в исследование операций / Пер. с англ. В 2-х книгах. – М: Мир, 1985. Т. 2. – 496 с.
12. Михайленко А.М., Шварц Д.Л. Системный подход к оптимизации калибровки сортопрокатных валков // Производство проката. 2016. № 12. С. 29 – 32.
13. Калугина О.Б., Кинзин Д.И., Моллер А.Б. Повышение энергоэффективности процесса сортовой прокатки путем оптими-

зации формы калибров // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 10. С. 10 – 12 .
14. Кинзин Д.И. Оптимизация формы вытяжных калибров по критерию максимума коэффициента эффективности деформации // Черные металлы. 2014. № 6. С. 45 – 48.
15. Левандовский С.А., Синицкий О.В., Ручинская Н.А. Опыт оптимизации формы калибров по критерию неравномерности деформации // Калибровочное бюро: Электрон. науч. журнал. 2014. Вып. 3. С. 52 – 80. http://passdesign.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=76&Itemid=108
16. Левандовский С.А., Моллер А.Б., Назаров Д.В., Зайцев А.А. Совершенствование существующих технологических схем прокатки на основе оптимизации форм калибров с целью повышения качества сортовой продукции // Моделирование и развитие процессов ОМД. 2006. № 1. С. 129 – 137.
17. Оптимизация прокатного производства / А.Н. Скороходов, П.И. Полухин, Б.М. Илюкович и др. – М.: Металлургия, 1983. – 432 с.
18. Шилов В.А., Пономарев А.А. Оптимизация технологических режимов прокатки по критериям механических свойств // Производство проката. 2013. № 2. С. 14 – 19.
19. Даваасамбуу Ч., Шилов В.А., Инатович Ю.В. Оптимизация технологических режимов прокатки на мелкосортном стане 330 Дарханского металлургического комбината // Изв. вуз. Черная металлургия. 2002. № 3. С. 36.
20. Хохлов С.А., Перунов Г.П., Волков К.В. и др. Оптимизация режимов прокатки сортовых профилей на стане 320/150 // Сталь. 2010. № 12. С. 38 – 40.

Поступила 14 июля 2016 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 21–27.

THE CONCEPT OF OPTIMAL BAR ROLL DESIGN. REPORT 1. BASIC PROVISIONS

A.M. Mikhailenko, D.L. Shvarts

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Now, at emergence of need for rolling of a more difficult bar profile, than standard, development of new rolls design is, substantially, the unformalized procedure. At the same time rather often questions of any optimality of new design aren't considered at all, being limited to her technical rationality, or are postponed for the second stage – improvement of design in the course of profile production. It is shown that bar rolls design considered as the variable system of calibers, completely corresponds to all signs of the standard concept of the "system". Therefore, it can be used as the object subjected to optimization with the use of standard methods and procedures of the theory of systems. Calibration of rolls is considered as technological system, and applying the modern ideology of system approach to her description, the universal optimizing model was constructed, directed to design the optimum calibrations applied at rolling any high-quality profiles. The model of the two-stage solution of an optimizing problem of calibration design is applied and it allows using one or two criteria of optimality at different stages of the solution. The generalized algorithm is presented for the solution of an optimizing problem of calibration design of any complexity. According to the accepted concept, at the first design stage the choice of the optimum design scheme is made for specific conditions of the rolling mill, and at the second stage, for the chosen scheme the optimum mode of sinking is generated and the sizes of the used calibers are defined. For implementation of the offered concept and its description, along with the standard terms and formulations, a number of the concepts which don't have wide use in the theory of rolling are entered. The similar concepts and formulations known from the theory of systems, the theory of optimum control, physics and mathematics are taken for a basis of formation and formulation of such concepts. In particular, such concepts as "Space of calibers", "Generalized caliber", "Space of calibrations", "Efficiency indicators", "Generating calibration function", "Space of the sinking modes ", "Generating function of the sinking modes" and others are entered. The essence of these new concepts was stated. More detailed description of separate blocks of optimizing model will be presented in the subsequent articles.

Keywords: bar rolling, bar sections, rolls design, groove, system analysis, optimization of rolls design, optimality criterion.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-21-27

REFERENCES

1. Smirnov V.K., Shilov V.A., Inatovich Yu.V. *Kalibrovka prokatnykh valkov* [Rolls design]. Moscow: Teplotekhnik, 2010, 490 p. (In Russ.).
2. Ilyukovich B.M., Nekhaev M.E., Merkur'ev S.E. *Prokatka i kalibrovka* [Rolling and rolls design]. Ilyukovich B.M. ed. Vols.1-6. Dnepropetrovsk: Dnipro-VAL, 2002. (In Russ.).
3. Bakhtinov B.P., Shternov M.M. *Kalibrovka prokatnykh valkov* [Rolls design]. Moscow: Metallurgizdat, 1953, 783 p. (In Russ.).
4. Khaikin B.E., Kozlov V.V. Uniform mathematical model of processes of rolling of simple and shaped profiles. In: *Obrabotka metallov davleniem* [Metal forming]. Sverdlovsk: UPI, 1983, no. 1, pp. 58–61. (In Russ.).
5. Sadovskii V.N. *Sistemnyi podkhod i obshchaya teoriya sistem: status, osnovnye problemy i perspektivy razvitiya* [System approach and general theory of systems: status, main problems and prospects of development]. Moscow: Nauka, 1980, 384 p. (In Russ.).
6. Shchedrovitskii G.P. Principles and general scheme of the methodological organization of system and structural research and development. In: *Sistemnye issledovaniya. Metodologicheskie problemy: Ezhegodnik 1981* [System research. Methodological problems: Yearbook 1981]. Moscow: Nauka, 1981, pp. 193–227. (In Russ.).
7. Mesarovic M.D., Takahara Yasuhiko. *General systems theory: mathematical foundations*. New York: Academic Press, 1975, 268 p. (Russ.ed.: Mesarovic M., Takahara Ya. *Obshchaya teoriya sistem: matematicheskie osnovy*. Moscow: Mir, 1978.).
8. Egorov A.I. *Osnovy teorii upravleniya* [Bases of management theory]. Moscow: Fizmatlit, 2007, 504 p. (In Russ.).
9. Ackoff Russell L., Sasieni M. *Fundamentals of Operations Research*. New York: John Wiley & Sons, 1968. (Russ.ed.: Ackoff R.L., Sasieni M. *Osnovy issledovaniya operatsii*. Moscow: Mir, 1971, 536 p.).
10. Taha Hamdy A. *Operations research: An introduction*. New York; London: Macmillan Publishing Co, 1982, 848 p. (Russ.ed.: Taha H. *Vvedenie v issledovanie operatsii*. Vols. 1-2. Vol. 1. Moscow: Mir, 1985, 480 p.).
11. Taha Hamdy A. *Operations research: An introduction*. New York; London: Macmillan Publishing Co, 1982, 848 p. (Russ.ed.: Taha H. *Vvedenie v issledovanie operatsii*. Vols. 1-2. Vol. 2. Moscow: Mir, 1985, 480 p.).
12. Mikhailenko A.M., Shvarts D.L. System approach to optimization of rolls design. *Proizvodstvo prokata*. 2016, no. 12, pp. 29–32. (In Russ.).
13. Kalugina O.B., Kinzin D.I., Moller A.B. Increasing energy efficiency of the process of flat and-edge rolling by means of optimization

of the shape of roll-pass. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 10, pp. 10–12. (In Russ.).

14. Kinzin D.I. Optimization of a breakdown passes shape according to the criterion of maximal ratio of deformation efficiency. *Chernye metally*. 2014, no. 6, pp. 45-48. (In Russ.).

15. Levandovskii S.A., Sinitskii O.V., Ruchinskaya N.A. Experience of optimization the shape of calibers by criterion of deformation unevenness. *Kalibrovochnoe byuro* [Electronic resource]. 2014, Issue 3, pp. 52–80. Available at URL: http://passdesign.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=76&Itemid=108 (In Russ.).

16. Levandovskii S.A., Moller A.B., Nazarov D.V., Zaitsev A.A. Improvement of the existing technological schemes of rolling on the basis of optimization of shape of calibers for the purpose of quality improvement of high-quality production. *Modelirovanie i razvitie protsessov OMD*. 2006, no. 1, pp. 129–137. (In Russ.).

17. Skorokhodov A.N., Polukhin P.I., Ilyukovich B.M. etc. *Optimizatsiya prokatnogo proizvodstva* [Optimization of rolling production]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 432 p. (In Russ.).

18. Shilov V.A., Ponomarev A.A. Optimization of the technological modes of rolling by criteria of mechanical properties. *Proizvodstvo prokata*. 2013, no. 2, pp. 14–19. (In Russ.).

19. Davaasambuu Ch., Shilov V.A., Inatovich Yu.V. Optimization of the technological modes of rolling on a 330 rolling mill of Darhan Metallurgical Plant. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2002, no. 3, p. 36. (In Russ.).

20. Khokhlov S.A., Perunov G.P., Volkov K.V., Limankin V.V, Inatovich Yu.V. Optimization of rolling modes of bar sections on 320/150 rolling mill. *Stal'*. 2010, no. 12, pp. 38–40. (In Russ.).

Information about the authors:

A.M. Mikhailenko, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metal Forming"*

D.L. Shvarts, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metal Forming"* (sdl190977@mail.ru)

Received July 14, 2016

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 28 – 34.
© 2018. *Ячиков И.М., Портнова И.В., Ларина Т.П.*

УДК 537.814

ИССЛЕДОВАНИЕ НА ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОВЕДЕНИЯ ТОКОНЕСУЩЕЙ ЖИДКОСТИ В ВАННЕ ДУГОВОЙ ПЕЧИ ПОСТОЯННОГО ТОКА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ВЕРТИКАЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ячиков И.М., *д.т.н., профессор кафедры вычислительной техники и программирования*
Портнова И.В., *инженер кафедры вычислительной техники и программирования* (iragzt@mail.ru)
Ларина Т.П., *ст. преподаватель кафедры электротехники и электротехнических систем*

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова
(455000, Россия, Челябинская обл., Магнитогорск, пр. Ленина, 38)

Аннотация. При воздействии внешнего вертикального магнитного поля на токонесущий расплав, находящийся в ванне дуговой печи постоянного тока (ДППТ), возникают объемные электромагнитные силы, которые приводят его в движение. Возникающее течение металла и шлака в ванне дуговой печи может приводить к эффективному их перемешиванию, но может нести и отрицательные моменты, например связанные с повышением износа футеровки в районе подового электрода. Процессы кондукционного перемешивания в ванне ДППТ при выплавке металлов и сплавов остаются слабоизученными. Возникают как теоретические вопросы, связанные с характером течений в ванне под действием внешнего и собственного магнитных полей заданной напряженности, так и практические, связанные с отсутствием простых и надежных источников внешних магнитных полей. Целью данной работы является качественная апробация возможностей физической «прозрачной» модели, изучение на ней характера течений токонесущей жидкости под действием внешнего вертикального магнитного поля и анализ возможности перенесения результатов моделирования на процессы, протекающие в 5-т ванне промышленной дуговой сталеплавильной печи постоянного тока. Показана принципиальная возможность изучения характера течения токонесущего расплава под воздействием внешних магнитных полей на моделях с использованием неметаллических электропроводящих прозрачных жидкостей. В работе использовался водный раствор поваренной соли, который позволил с помощью видеосъемки провести оценку скорости жидкости на ее свободной поверхности и вблизи подового электрода. Проведено физическое моделирование влияния внешнего вертикального магнитного поля на характер течения токонесущей жидкости в ванне при различных комбинациях подключения подового электрода и разных токах, протекающих через ванну. Установлен характер течения токонесущей жидкости в ванне под действием внешнего вертикального магнитного поля при подключении центрального или смещенного от оси ванны подового электрода. Выявлено, что при смещении оси подового электрода от оси ванны средняя скорость вращения жидкости в горизонтальной плоскости увеличивается. Получена оценка значения напряженности вертикального магнитного поля (около 5 кА/м), при создании которого в ванне металла пятитонной сталеплавильной дуговой печи должно наблюдаться кондукционное перемешивание.

Ключевые слова: дуговая печь постоянного тока, токонесущий расплав, ванна дуговой печи, подовый электрод, напряженность магнитного поля, характер течения, объемные электромагнитные силы, скорость расплава.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-28-34

При воздействии внешнего магнитного поля на токонесущий расплав, находящийся в ванне дуговой печи постоянного тока (ДППТ), возникают объемные электромагнитные силы, которые приводят его в движение. Такое воздействие на металл и шлак может нести как положительные эффекты, связанные с кондукционным перемешиванием, интенсифицирующим протекание тепломассобменных процессов, так и отрицательные – возникновение интенсивных течений, вымывающих футеровку печи, сильное отклонение дуги от вертикали или характерное ее движение по поверхности расплава [1].

Кондукционное перемешивание металла в ванне ДППТ является перспективным процессом [2 – 7], однако оно практически не используется. Прежде всего, это связано с отсутствием эффективных с точки зрения энергопотребления управляемых источников внешних магнитных полей, а также с недостаточно изученными вопросами характера течений в ванне ДППТ под действием магнитного поля заданной напряженности и конфигурации.

Один из возможных энергоэффективных способов кондукционного перемешивания связан с изменением напряженности магнитного поля в разных областях токонесущего расплава ванны от внешних проводников с током заданной конфигурации [8 – 10]. Внешнее вертикальное магнитное поле предлагается создавать шиной токоподвода к подовому электроду, выполненной в виде пространственной винтовой линии, имеющей один или несколько витков одного или разного диаметра или плоской спирали. Внутри винтовой линии может находиться сердечник из ферромагнитного материала, перемещая который в вертикальном и (или) горизонтальном направлениях можно управлять изменением величины

напряженности магнитного поля в разных областях токонесущего расплава ванны [8, 9].

Теоретическое и экспериментальное изучение течения токонесущего расплава под действием собственных и внешних магнитных полей связано с серьезными, а в ряде случаев непреодолимыми сложностями [11 – 15]. Экспериментальное изучение структуры потоков жидкого металла – очень непростая задача даже в лабораторных условиях на «холодных», т. е. имеющих температуру плавления, близкую к комнатному значению, жидких металлах [16 – 18]. В частности, невозможно изучение общего характера магнитогидродинамических течений из-за непрозрачности металлов.

Более удобными, с точки зрения наблюдений, являются прозрачные токопроводящие жидкости. Однако встают проблемы, связанные с их низкой электропроводностью, например проводимость пресной воды – $(2 – 5)\cdot 10^{-3}$ (Ом·м)$^{-1}$, морской воды – $(3 – 5)\cdot 10^{-3}$ (Ом·м)$^{-1}$. Для сравнения: удельная проводимость жидкой стали – $(0{,}6 – 0{,}9)\cdot 10^{6}$ (Ом·м)$^{-1}$, жидкого олова при температуре плавления – $2{,}1\cdot 10^{6}$ (Ом·м)$^{-1}$.

Низкая электропроводность подобных жидкостей не позволяет в моделируемой ванне обеспечить необходимые плотности тока, так как при его увеличении возникают и резко развиваются нежелательные побочные эффекты, такие как электролиз и нагрев. При исследовании электровихревых течений на «холодной» модели объемная электромагнитная сила (сила, действующая на единицу токонесущего объема жидкости) пропорциональна квадрату плотности тока, поэтому изучение таких течений на моделях с использованием неметаллических жидкостей практически невозможно [19].

При исследовании воздействия внешнего магнитного поля на токонесущий расплав объемную электромагнитную силу (ОЭМС) в произвольной точке можно записать как [2, 19]

$$\vec{f} = \mu_0 \vec{J}\vec{H}, \qquad (1)$$

где $\vec{J}$ – вектор плотности тока; $\vec{H}$ – вектор напряженности магнитного поля, создаваемого внешними токами; μ_0 – магнитная постоянная.

Из этого выражения видно, что при моделировании течения токонесущей жидкости, кроме плотности тока, на ОЭМС оказывает влияние значение напряженности внешнего магнитного поля. Отсюда возникает принципиальная возможность изучения течений, возникающих при кондукционном перемешивании на моделях с использованием неметаллических проводящих жидкостей.

Целью данной работы является исследование на физической «холодной» модели характера течения токонесущей жидкости в ванне ДППТ под действием внешнего вертикального магнитного поля.

Рассмотрим действие на токонесущий расплав, находящийся в ванне ДППТ, внешнего вертикального магнитного поля. Запишем выражение (1) через проекции плотности тока и магнитного поля в цилиндрической системе координат, в которой ось z совпадает с осью ванны:

$$\vec{f} = \mu_0\left(J_\varphi H_z - J_z H_\varphi\right)\vec{e}_r + \mu_0\left(J_z H_r - J_r H_z\right)\vec{e}_\varphi + \\ + \mu_0\left(J_r H_\varphi - J_\varphi H_r\right)\vec{e}_z. \qquad (2)$$

Рассмотрим ОЭМС в ванне под действием вертикальной составляющей магнитного поля H_z. В этом случае выражение (2) принимает следующий вид:

$$\vec{f} = \vec{f}_r + \vec{f}_\varphi = -\mu_0 J_\varphi H_z \vec{e}_r - \mu_0 J_r H_z \vec{e}_z, \qquad (3)$$

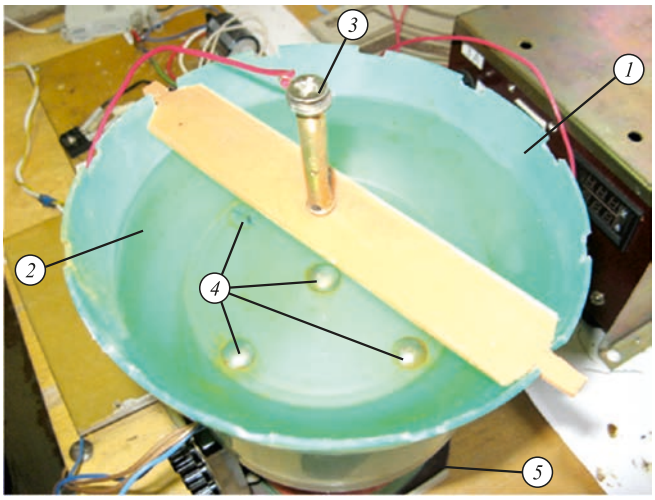
из которого следует, что объемная электромагнитная сила $\vec{f}$ имеет две проекции: f_r и f_φ. Радиальная J_r и азимутальная J_φ составляющие тока приводят к азимутальному и радиальному движению жидкости.

Для условий растекания тока по ванне, даже если напряженность внешнего магнитного поля во всех точках жидкой ванны одинакова, объемные электромагнитные силы имеют вихревой характер из-за того, что ток, проходя по ванне от подового электрода к области пятна дуги, пространственно неоднороден, т. е. $(rot\,\vec{f})_\varphi \neq 0$ [19].

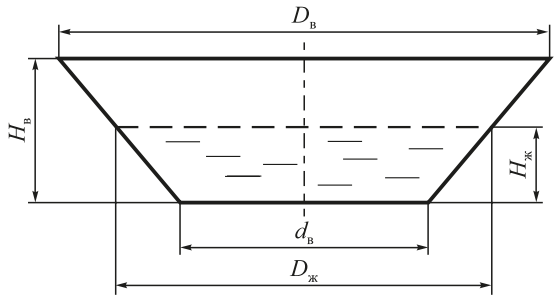
Таким образом, при наличии только вертикальной составляющей внешнего магнитного поля, объемная электромагнитная сила в ванне ДППТ имеет лишь две проекции, расположенные в горизонтальной плоскости: f_r и f_φ, при этом электромагнитная сила носит вихревой характер.

Для изучения движения токонесущей жидкости в магнитном поле была создана экспериментальная установка (рис. 1), ее геометрические характеристики приведены в таблице. В качестве ванны использовалась пластиковая емкость, по форме подобная ванне ДППТ. В качестве модельной жидкости применялся раствор поваренной соли, который содержал примерно 25 г NaCl в 100 г воды (это почти максимально возможное содержание при 20 °С). Электрический ток к жидкости подводился через металлический стрежень (катод), размещенный по оси ванны и погруженный в раствор на 2 – 3 мм. В качестве анодов, имитирующих подовые электроды, использовались круглые металлические пластины. На подине ванны размещались четыре круглых подовых электрода, причем ось первого совпадала с осью ванны, а оси трех остальных распологались на расстоянии $\Delta L = 40$ мм от оси ванны. Двухгранный угол между осями двух смежных электродов и осью ванны составлял 90°.

Под ванной устанавливался электромагнит, представляющий собой катушку из 2400 витков с сердечником 34×34 мм. На электромагнит подавался постоянный электрический ток от источника, включающего в себя лабораторный регулируемый автотрансформатор и двухполупериодный выпрямитель. Кроме этого,



а



б

Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки (*а*) и основные размеры ванны (*б*):
1 – пластиковая ванна; *2* – водный раствор поваренной соли; *3* – катод; *4* – аноды (подовые электроды); *5* – электромагнит

Fig. 1. General view of the experimental installation (*a*) and basic dimensions of the bath (*б*):
1 – plastic bath; *2* – water solution of sodium chloride; *3* – cathode; *4* – anodes (bottom electrodes); *5* – electromagnet

имелась возможность переключать направление тока. Напряженность магнитного поля измеряли магнитометром ИМАГ-400Ц, имеющим максимальную погрешность ±1 %.

Результаты измерения внешнего магнитного поля, создаваемого электромагнитом, вблизи подины модельной ванны при отсутствии жидкости и вблизи свободной поверхности при ее наличии для разных токов, проходящих через электромагнит, показаны на рис. 2.

От независимого регулируемого источника питания постоянного тока подавалось напряжение между катодом и анодом. Ток, проходящий через водный раствор поваренной соли, можно было плавно изменять в диапазоне от 0 до 4 А.

Проведена серия экспериментов, в которых визуально и с использованием видеосъемки изучался характер движения жидкости при изменении тока, проходящего через водный раствор поваренной соли и направление внешнего магнитного поля для различных комбинаций подключения подовых электродов.

При подключении подового электрода (как центрального, так и смещенного от оси ванны) прозрачность модельной жидкости позволила установить, что в начальные моменты времени наблюдается вращение жидкости в горизонтальной плоскости, причем оно направлено взаимно обратно вблизи верхнего и нижнего электрода (рис. 3, *а*). Это объясняется противоположными направлениями силы Лоренца (из-за разных направлений радиальной проекции плотности тока), действующими на элементы токонесущей жидкости вблизи верхнего и нижнего электрода. За некоторое время (3 – 8 с) верхнее течение, как более сильное, «вытесняет» нижнее, и дальнейшее вращение жидкости по всему объему ванны происходит в одном направлении. Это можно объяснить тем, что объемная электромагнитная сила пропорциональна плотности тока и напряженности магнитного поля, а в районе катода плотность тока J_k (из-за разных площадей токоподводов) в 9 раз больше, чем в районе анода $\left(\frac{J_k}{J_a} = \frac{S_a}{S_k} = \left(\frac{d_a}{d_k}\right)^2\right)$. Это не компенсируется более низким значением напряженности магнитного поля вблизи катода относительно анода.

Геометрические параметры модельной ванны и токоподводов

Geometrical parameters of the model bath and the current supplies

Параметр	Обозначение	Значение
Диаметр ванны, мм	$D_в = 2R_в$	140
Диаметр подины, мм	$d_в$	100
Диаметр ванны по жидкости, мм	$D_ж = 2R_ж$	129
Высота ванны, мм	$H_в$	40
Диаметр катода в месте контакта с жидкостью, мм	$d_к$	5
Угол откоса ванны, мм	φ_0	60
Расстояние между осями подовых электродов и ванны, мм	ΔL	40
Диаметр подового электрода, мм	d_a	15
Высота наполнения ванны, мм	$H_ж$	26

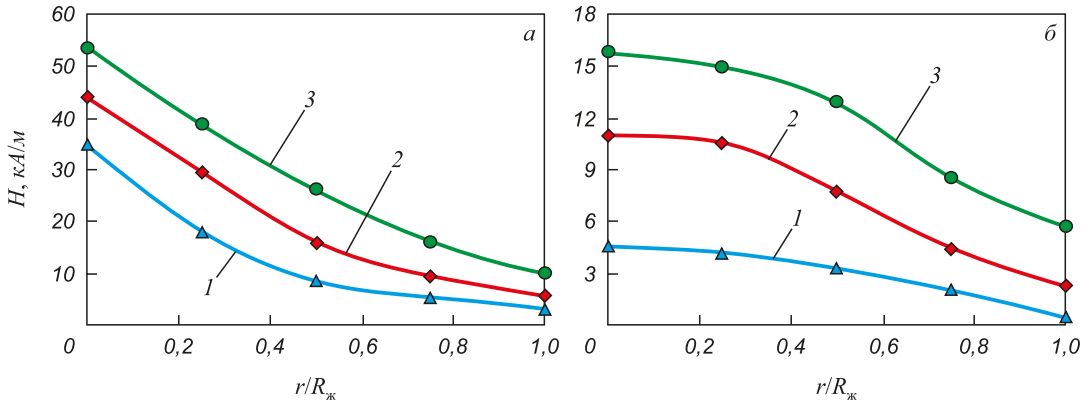
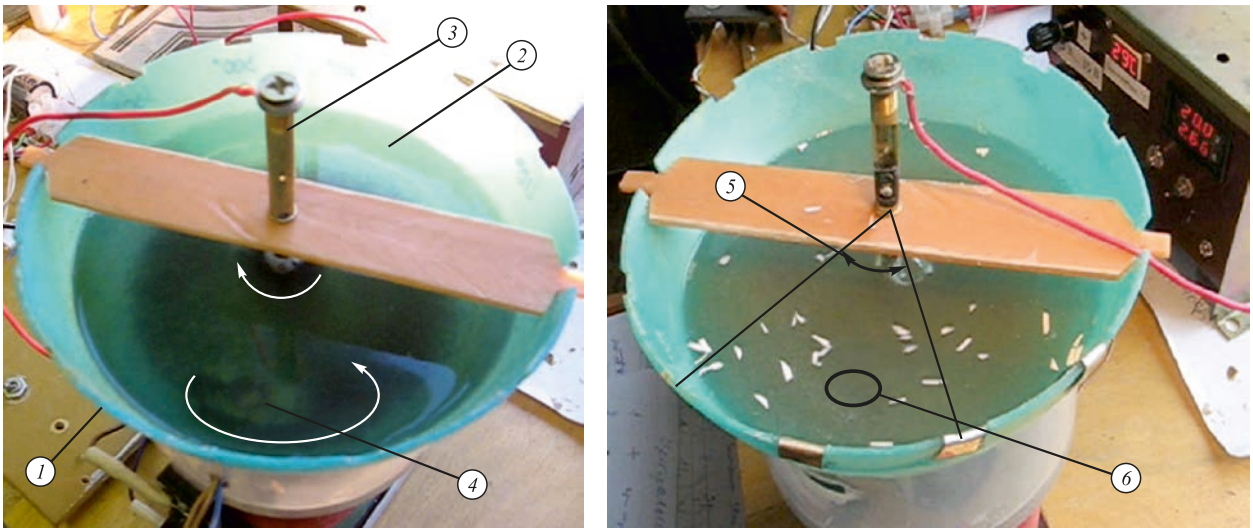


Рис. 2. Напряженность магнитного поля вблизи свободной поверхности жидкости (*а*) и на подине (на расстоянии ~10 мм от сердечника) (*б*) при разных токах, проходящих через электромагнит: *1* – 1 А; *2* – 1,51 А; *3* – 2 А

Fig. 2. The magnetic field strength near the free surface of the liquid (*a*) and on the hearth (at ~ 10 mm from the core) (*б*) at different currents that pass through the electromagnet: *1* – 1 A; *2* – 1.51 A; *3* – 2 A



а *б*

Рис. 3. Движение жидкости в ванне при подключении одного смещенного от оси подового электрода: *а* – модельная ванна с «маячками» в виде твердых частиц при анализе характера течения вблизи подины; *б* – модельная ванна с «маячками» в виде мелких кусочков бумаги при измерении скорости жидкости на ее поверхности; *1* – ванна; *2* – электролит; *3* – катод; *4* – анод; *5* – измерительный сектор; *6* – место расположения подового электрода; → – направление движения жидкости

Fig. 3. Movement of liquid in the bath when connecting one electrode displaced from the axis of the bottom: *a* – a model bath with “beacons” in the form of solid particles when analyzing the nature of the flow near the bottom; *б* – model bath with “beacons” in the form of small pieces of paper when measuring the velocity of a liquid on its surface; *1* – bath; *2* – electrolyte; *3* – cathode; *4* – anode; *5* – measuring sector; *6* – location of the bottom electrode; → – direction of liquid movement

После установления движения в ванне при смене направления магнитного поля наблюдается торможение жидкости и направление ее течения меняется на противоположное. В областях вблизи боковых стенок ванны течение более инерционно во времени, поэтому оно продолжается относительно долго (8 – 12 с), оставаясь противоположным новому движению, и лишь спустя некоторое время медленно тормозится и меняет направление. При отключении внешнего магнитного поля или тока течение жидкости постепенно затухает приблизительно за 10 с.

При подключении смещенного от оси ванны на ΔL подового электрода наблюдалась застойная зона шириной около 1 см между стенкой ванны и рабочим подовым электродом. Ее площадь практически не меняется при изменении значения и направления магнитного поля.

При использовании подового электрода, ось которого совпадает с осью ванны, при тех же параметрах тока и внешнего магнитного поля, что и при смещенном от оси ванны на ΔL подовом электроде, течение жидкости более слабое. Наиболее интенсивное движение име-

ет место в центральной области ванны $\left(r < \frac{R_ж}{3}\right)$. При приближении к боковой стенке скорость жидкости снижается и визуально наблюдается застойная зона, размер которой уменьшается по мере увеличения тока через ванну и (или) внешнего магнитного поля.

Прозрачность используемой жидкости позволила в начальные моменты времени наблюдать процессы перемешивания жидкой ванны, однако в результате электролиза водный раствор соли достаточно быстро мутнеет. Исходя из этого, количественные измерения скорости жидкости проводились на ее свободной поверхности при подключении подового электрода, смещенного от оси ванны. Видеосъемка поверхности ванны проводилась со скоростью 30 кадров/с цифровой камерой Canon PawerShot A710IS.

Количественно скорость жидкости на ее свободной поверхности определялась из наблюдения за движением «маячков», в качестве которых использовались мелкие твердые частицы, образующиеся при разрушении электролизом электродов или мелкие кусочки бумаги (рис. 3, *б*).

Определялось количество кадров при прохождении «маячков», расположенных на расстоянии r от оси ванны сектора $\alpha = 90°$, поэтому приближенно путь, пройденный частицами жидкости, находился как длина дуги $r\pi/2$. При этом подовый электрод располагался на биссектрисе угла α.

На рис. 4 показаны экспериментальные зависимости азимутальной скорости течения жидкости на свободной поверхности в зависимости от безразмерного расстояния до оси ванны при разных токах, проходящих через ванну. Видно, что при смещении подового электрода от оси ванны общий уровень скоростей жидкости выше, чем для подового электрода, совпадающего с осью ванны. Объясняется это увеличением доли горизонтальной составляющей тока. При смещении подового электрода от оси ванны азимутальная скорость течения жидкости в секторе над подовым электродом имеет сложный характер (рис. 4, *б*). В других секторах характер течения близок к показанному на рис. 4, *а*.

Рассмотрим, насколько реально создать условия движения металла с такими же характерными скоростями применительно к промышленной печи. Возьмем в качестве оригинала ванну сталеплавильной печи ДППТ-5 стандартной конфигурации с одним подовым электродом при следующих параметрах: $I' = 6$ кА; радиус ванны по жидкому металлу $R'_в = 1245$ мм; высота ванны по жидкому металлу и шлаку $H'_в = 340$ мм.

В качестве определяющих критериев можно выбрать число $N = \frac{I\mu_0 HL}{\rho\nu^2} = idem$ и число Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{LW}{\nu} = idem$. Критерий N, ответственный за интенсивность азимутального вращения токонесущей жидкости под действием внешнего магнитного поля, впервые введен в работе [20]. Он определяет соотношение электромагнитных сил, возникающих под действием внешнего магнитного поля на токонесущий расплав, и сил вязкости.

Оценим основные масштабы и симплексы по порядку величин: $M_I = \frac{I'}{I} \sim 10^3$ – масштаб токов; $M_L = \frac{L'}{L} \sim 10$ – геометрический масштаб; $M_\rho = \frac{\rho'}{\rho} \sim 10$ – отношение плотностей жидкостей; $M_\nu = \frac{\nu'}{\nu} \sim 1$ – отношение кинематических вязкостей. Данные, относящиеся к оригиналу, записываются со штрихом. Пусть азимутальные скорости течения металла в реальной ванне будут того же порядка, что и на модели (~10 мм/с), тогда $M_W = \frac{W'}{W} \sim 1$. Из определяющих критериев получим масштаб по напряженности магнитного поля:

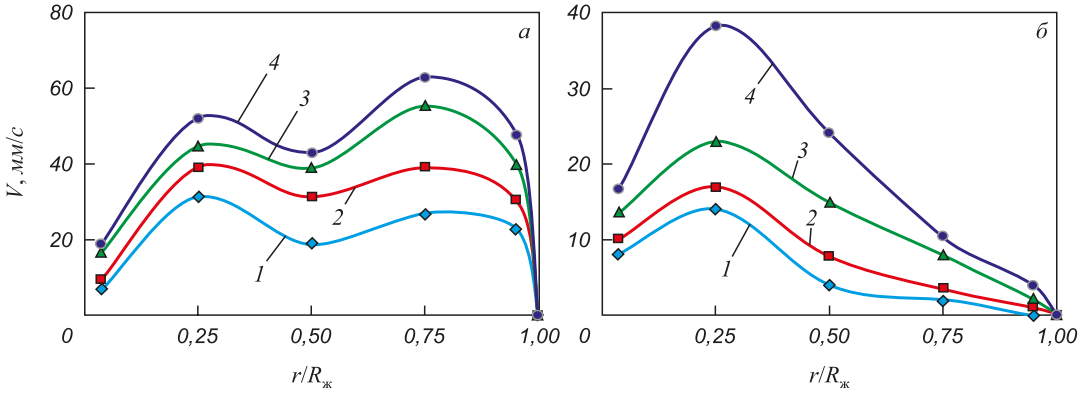


Рис. 4. Азимутальные скорости течения жидкости по радиусу ванны при разных токах, проходящих через осевой подовый электрод (*а*) и смещенный подовый электрод (ток через электромагнит 2 А) (*б*):
1 – 1 А; *2* – 2 А; *3* – 2,8 А; *4* – 3,8 А

Fig. 4. Azimuthal velocities of liquid flow along the radius of the bath at different currents passing through axial bottom electrode (*a*) and displaced bottom electrode (current through the solenoid – 2 A) (*б*):
1 – 1 A; *2* – 2 A; *3* – 2,8 A; *4* – 3,8 A

$$M_H = \frac{H'}{H} = \frac{M_W^2 M_L M_\rho}{M_I} \sim 10^{-1}.$$

Таким образом, напряженность магнитного поля на промышленной печи должна быть на порядок меньше, чем на лабораторной установке, т. е. порядка 5 кА/м.

Математическое моделирование применительно к промышленной сталеплавильной печи ДППТ-5 при различных конструкциях токоподводящей шины, рассмотренное в работах [8, 9], показало, что создание магнитных полей в ванне расплава с напряженностью порядка 10 кА/м вполне реально.

Необходимо отметить, что внешнее вертикальное магнитное поле в ДППТ существенно воздействует и на электрическую дугу. При ее случайном отклонении от вертикали возникают электромагнитные силы, приводящие дугу к быстрому вращению относительно вертикальной оси. Это приведет к стабилизации ее анодной привязки к расплаву и уменьшению пульсаций тока дуги, но для детального анализа этих процессов требуются дополнительные исследования.

Выводы. Показана принципиальная возможность изучения характера течения токонесущего расплава под воздействием внешних магнитных полей на моделях с использованием неметаллических электропроводящих прозрачных жидкостей.

Экспериментально на «холодной» модели установлен характер течения жидкости в ванне ДППТ при подключении центрального или смещенного от оси ванны подового электрода.

При воздействии на токонесущую жидкость вертикального магнитного поля возникает ее азимутальная закрутка, причем направление вращения расплава в горизонтальной плоскости меняется при изменении направления вертикального магнитного поля на противоположное.

Показано, что при смещении оси подового электрода от оси ванны увеличивается средняя скорость вращения жидкости в горизонтальной плоскости. Так, при смещении подового электрода на расстояние 4/5 радиуса подины средняя скорость течения жидкости на поверхности ванны возрастает примерно в 2 раза, при этом размер застойной зоны вблизи боковых стенок ванны сокращается на 70 %.

Определен порядок напряженности вертикального магнитного поля для кондукционного перемешивания ванны ДППТ малой вместимости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Миронов Ю.М. Теоретическая электротехника электрических электродных печей. – Чебоксары: ЧувГУ, 1997. – 232 с.
2. Гельфгат Ю.М., Лиелаусис О.А., Щербинин Э.В. Жидкий металл под действием электромагнитных сил. – Рига: Зинатне, 1975. – 248 с.
3. Повх И.Л., Капуста А.Б., Чекин Б.В. Магнитная гидродинамика в металлургии. – М.: Металлургия, 1974. – 240 с.
4. Верте Л.А. Магнитная гидродинамика в металлургии. – М.: Металлургия, 1975. – 288 с.
5. Электровихревые течения / В.В. Бояревич, Я.Ж. Фрейберг, Е.И. Шилова, Э.В. Щербинин. – Рига: Зинатие, 1985. – 315 с.
6. Власюк В.Х., Шарамкин В.И. О влиянии вертикального магнитного поля на тепло- и массообмен в параболоидной жидкометаллической ванне с током // Магнитная гидродинамика. 1987. № 2. С. 112 – 118.
7. Власюк В.Х. Соотношение электровихревой и гравитационной конвекций // Магнитная гидродинамика. 1988. № 4. С. 75 – 80.
8. Ячиков И.М., Портнова И.В. Поведение магнитного поля в ванне дуговой печи постоянного тока при разной конструкции токоподводящей шины к подовому электроду // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. № 1. С. 76 – 81.
9. Ячиков И.М., Заляутдинов Р.Ю. Исследование магнитного поля в ванне дуговой печи постоянного тока при разной форме токоподводящей шины к подовому электроду// Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 3. С. 58 – 63.
10. Yachikov I.M. Modelling of electrovortex flows and heat/mass transfer in the dc arc furnace bath // Magnetohydrodynamics. 2016. Vol. 52. No. 1. P. 301 – 310.
11. Ивочкин Ю.П., Тепляков И.О., Гусева А.А., Токарев Ю.Н. Численное и экспериментальное исследование структуры закрученного электровихревого течения // Тепловые процессы в технике. 2012. № 8. С. 345 – 352.
12. Vlasyuk V.Kh., Shcherbinin E.V. Stability of an electrically induced vertical flow in an external magnetic field // Magnetohydrodynamics. 2004. Vol. 40. No. 3. P. 223 – 236.
13. Ивочкин Ю.П., Виноградов Д.А., Тепляков И.О. Численный расчет магнитного поля с использованием технологии CUDA применительно к моделированию электровихревых течений // Математическое и программное обеспечение систем в промышленной и социальной сферах. 2015. № 2. С. 13 – 18.
14. Ivochkin Yu., Oksman A., Kazak O. etc. Nuclear and experimental investigation of the electrovortex flow in hemispherical container under action of external magnetic field // Proceeding of the 8th Pamir International Conference on Fundamental and Applied MHD. Borgo, Corsica, France. 2011. Vol. 1. P. 85 – 88.
15. Петрунин А.А., Штерн В.Н. Бифуркация полоидального поля в течении, вызванном радиальным электрическим током // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 1993. № 2. С. 4 – 11.
16. Ивочкин Ю.П., Тепляков И.О., Гусева А.А. и др. Исследование деформации свободной поверхности и ее влияния на интенсивность электровихревого течения жидкого металла // Тепловые процессы в технике. 2012. Т. 4. № 11. С. 487 – 495.
17. Ивочкин Ю.П., Тепляков И.О., Протоковилов И.В. Физическое моделирование электровихревых течений при ЭШП // Современная электрометаллургия. 2013. № 1. С. 3 – 7.
18. Тепляков И.О. Исследование структуры электровихревого течения жидкого металла в полусферической полости: Автореф. … дисс. канд. техн. наук. – М., 2013. – 24 с.
19. Моделирование электромагнитных процессов в электродуговых печах постоянного тока / И.М. Ячиков, О.И. Карандаева, Т.П. Ларина, И.В. Портнова. – Магнитогорск: МГТУ, 2005. – 139 с.
20. Миллере Р.П., Шарамкин В.И., Щербинин Э.В. Действие продольного магнитного поля на электровихревое течение в цилиндрической ванне // Магнитная гидродинамика. 1980. № 1. С. 81 – 85.

Поступила 8 июня 2016 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 28–34.

STUDY OF THE BEHAVIOR OF CURRENT-CARRYING LIQUID IN THE BATH OF DC ARC FURNACE BY AN EXTERNAL VERTICAL MAGNETIC FIELD ON A PHYSICAL MODEL

I.M. Yachikov, I.V. Portnova, T.P. Larina

Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, Russia

Abstract. When an external vertical magnetic field is applied to a current-carrying melt in the bath of a DC arc furnace, volumetric electromagnetic forces arise that drive it. Flows of metal and slag occur in the bath of the DC arc furnace. This can lead to their efficient mixing, but can also carry negative aspects, for example, associated with an increase in wear of lining in the region of the bottom electrode. The processes of conductive mixing in the bath of the DC arc furnace during smelting of metals and alloys remain poorly understood, there arise both theoretical questions related to the nature of the flows in the bath under the action of external and intrinsic magnetic fields of a given intensity, and practical with the absence of simple and reliable sources of external magnetic fields. The purpose of this paper is to qualitatively test the capabilities of a physical "transparent" model, to study the nature of currents of a current-carrying liquid under the action of an external vertical magnetic field, and to analyze the possibility of transferring simulation results to processes occurring in a five-ton bath of an industrial DC arc furnace. The principal possibility of studying the current flow behavior of a current-carrying melt under the influence of external magnetic fields on models using non-metallic electrically conducting transparent liquids is shown. In this work the authors have used a water solution of table salt, it allowed to estimate the velocity of the liquid on its free surface and near the bottom electrode using video. The physical modeling of the effect of an external vertical magnetic field on the current flowing current in a bath was carried out for different combinations of connecting the bottom electrode and different currents flowing through the bath. The current flowing current in the bath under the influence of an external vertical magnetic field was established when the central electrode or the bottom electrode is displaced from the axis of the bath. It was revealed that when the axis of the bottom electrode is displaced from the bath axis, the average rotation speed of the liquid in the horizontal plane increases. An estimate of the value of the vertical magnetic field strength (about 5 kA/m) is obtained, which should be accompanied by conductive mixing the metal bath of the five-ton steel-smelting arc furnace.

Keywords: DC arc furnace, current-carrying melt, bath of a DC arc furnace, bottom electrode, intensity of magnetic field, flow pattern, volumetric electromagnetic forces, velocity melt.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-28-34

REFERENCES

1. Mironov Yu.M. *Teoreticheskaya elektrotekhnika elektricheskikh elektrodnykh pechei* [Theoretical electrical engineering of electric electrode furnaces]. Cheboksary: ChuvGU, 1997, 232 p. (In Russ.).
2. Gel'fgat Yu.M., Lielausis O.A., Shcherbinin E.V. *Zhidkii metall pod deistviem elektromagnitnykh sil* [Liquid metal under the influence of electromagnetic forces]. Riga: Zinatne, 1975, 248 p. (In Russ.).
3. Povkh I.L., Kapusta A.B., Chekin B.V. *Magnitnaya gidrodinamika v metallurgii* [Magnetic hydrodynamics in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1974, 240 p. (In Russ.).
4. Verte L.A. *Magnitnaya gidrodinamika v metallurgii* [Magnetic hydrodynamics in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 288 p. (In Russ.).
5. Boyarevich V.V., Freiberg Ya.Zh., Shilova E.I., Shcherbinin E.V. *Elektrovikhrevye techeniya* [Electrovortex flows]. Riga: Zinatie, 1985, 315 p. (In Russ.).
6. Vlasyuk V.Kh, Sharamkin V.I. On the influence of a vertical magnetic field on heat and mass transfer in a paraboloidal liquid metal bath with current. *Magnitnaya gidrodinamika*. 1987, no. 2, pp. 112–118. (In Russ.).
7. Vlasyuk V.Kh. Ratio of electro-vortex and gravitational convection. *Magnitnaya gidrodinamika*. 1988, no. 4, pp. 75–80. (In Russ.).
8. Yachikov I.M., Portnova I.V. Behavior of magnetic field in the bath of a DC arc furnace with a different design of the current lead circuit to the bottom electrode. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2015, no. 1, pp. 76–81. (In Russ.).
9. Yachikov I.M., Zalyautdinov R.Yu. The research of magnetic field of metal in DC arc furnace with different forms of busbars to the bottom electrode. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 3, pp. 58–63. (In Russ.).
10. Yachikov I.M. Modeling of electrovortex flows and heat/mass transfer in the DC arc furnace bath. *Magnetohydrodynamics*. 2016, vol. 52, no. 1, pp. 301–310.
11. Ivochkin Yu.P., Teplyakov I.O., Guseva A.A., Tokarev Yu.N. Numerical and experimental study of the structure of a swirling vortex flow. *Teplovye protsessy v tekhnike*. 2012, no. 8, pp. 345–352. (In Russ.).
12. Vlasyuk V.Kh., Shcherbinin E.V. Stability of an electrically induced vertical flow in an external magnetic field. *Magnetohydrodynamics*. 2004, vol. 40, no. 3, pp. 223–236.
13. Ivochkin Yu.P., Vinogradov D.A., Teplyakov I.O. Numerical calculation of the magnetic field using the CUDA technology for the simulation of the electrovortex currents. *Matematicheskoe i programmnoe obespechenie sistem v promyshlennoi i sotsial'noi sferakh*. 2015, no. 2, pp. 13–18. (In Russ.).
14. Ivochkin Yu., Oksman A., Kazak et al. Nuclear and experimental investigation of the electrovortex flow in hemispherical container under action of external magnetic field. *Proceeding of the 8th Pamir International Conference on Fundamental and Applied MHD.* Borgo, Corsica, France, 2011, vol. 1, pp. 85–88.
15. Petrunin A.A., Shtern V.N. Bifurcation of a poloidal field in a flow caused by a radial electric current. *Izvestiya RAN. Mekhanika zhidkosti i gaza*. 1993, no. 2, pp. 4–11. (In Russ.).
16. Ivochkin Yu.P., Teplyakov I.O., Guseva A.A. etc. Investigation of the deformation of a free surface and its effect on the intensity of an electrovortex flow of liquid metal. *Teplovye protsessy v tekhnike*. 2012, vol. 4, no. 11, pp. 487–495. (In Russ.).
17. Ivochkin Yu.P., Teplyakov I.O., Protokovilov I.V. Physical modeling of the electric vortex currents at electroslag refining. *Sovremennaya elektrometallurgiya*. 2013, no. 1, pp. 3–7. (In Russ.).
18. Teplyakov I.O. *Issledovanie struktury elektrovikhrevogo techeniya zhidkogo metalla v polusfericheskoi polosti: avtoref. dis... kand. tekh. nauk.* [Investigation of the structure of the electrovortex flow of liquid metal in hemispherical cavity: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow: 2013, 24 p. (In Russ.).
19. Yachikov I.M., Karandaeva O.I., Larina T.P., Portnova I.V. *Modelirovanie elektromagnitnykh protsessov v elektrodugovykh pechakh postoyannogo toka* [Modeling of electromagnetic processes in DC EAF]. Magnitogorsk: MGTU, 2005, 139 p. (In Russ.).
20. Millere R.P., Sharamkin V.I., Shcherbinin E.V. Action of the longitudinal magnetic field on the electrovortex flow in a cylindrical bath. *Magnitnaya gidrodinamika*. 1980, no. 1, pp. 81–85. (In Russ.).

Information about the authors:

I.M. Yachikov, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Computer Engineering, and Applied Mathematics*

I.V. Portnova, *Engineer of the Chair of Computer Engineering, and Applied Mathematics* (iragzt@mail.ru)

T.P. Larina, *Senior Lecturer of the Chair Electrical Technics and Electronic Systems*

Received June 8, 2016

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 35 – 39.
© 2018. *Потоцкий Е.П., Фирсова В.М., Сахарова Е.А.*

УДК 331.451

УЧЕТ СОЧЕТАННОГО ДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСА ВРЕДНЫХ ФАКТОРОВ И АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ФАКТОРА ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НА УРОВЕНЬ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО РИСКА

Потоцкий Е.П.[1], *к.т.н., профессор кафедры «Техносферная безопасность»* (pep@disto.misis.ru)
Фирсова В.М.[1], *аспирант*
Сахарова Е.А.[2], *ассистент отдела охраны труда*

[1] **Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)
[2] **ООО «Хейз бизнес солюшенз»**
(105064, Россия, Москва, ул. Земляной Вал, 9)

Аннотация. Вредные условия труда влекут за собой стабильно высокий уровень профессиональной и производственно-обусловленной заболеваемости. В работе с помощью корреляционно-регрессионного анализа изучены связи между условиями труда и показателем заболеваемости для персонала доменного цеха металлургического комбината, а также дана оценка влияния производственного фактора химической природы на уровень профессионального риска. На персонал доменного цеха действует целый комплекс вредных факторов, которые в отдельности могут не превышать нормативных значений, но в сочетании друг с другом приводить к неблагоприятным условиям. Поэтому необходимо иметь возможность оценить влияние множества вредных факторов на заболеваемость и здоровье персонала. На основе анализа условий труда горнового доменной печи проведен корреляционно-регрессионный анализ заболеваемости в зависимости от характеристик условий труда. Данная методика позволяет преобразовать качественную оценку сочетанного воздействия в количественную. В работе использованы две методики для определения профессионального риска персонала: стандартная (по руководящему документу 2.2.1766-03) и методика интегральной оценки условий труда с учетом сочетанного действия комплекса вредных производственных факторов. По результатам исследования можно сделать вывод, что применение методики, учитывающей сочетанное действие вредных производственных факторов, позволяет более достоверно (по сравнению со стандартной методикой) оценить уровень профессиональных рисков и необходимые управленческие решения по его снижению, а также улучшению условий труда. Проведен сравнительный анализ зависимости заболеваемости от вредных производственных факторов с учетом фактора химической природы и без него. На основе данных корреляционно-регрессионного анализа доказано, что химический фактор действительно имеет прямое влияние на уровень производственно-обусловленной заболеваемости. Проведенное исследование подтверждает, что количественная оценка вклада определенного вредного производственного фактора в тот или иной вид заболевания дает возможность выявить направления по улучшению условий труда и снижению риска профессиональной и производственно-обусловленной заболеваемости на предприятиях горно-металлургического комплекса.

Ключевые слова: условия труда, профессиональный риск, заболеваемость персонала, факторы химической природы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-35-39

Целью данной работы является изучение связи между условиями труда и показателем заболеваемости для персонала доменного цеха ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» с помощью корреляционно-регрессионного анализа, а также оценка влияния производственного фактора химической природы на уровень профессионального риска.

На современном этапе научно-технического прогресса создание абсолютно безопасных условий труда на промышленных предприятиях комплекса невозможно, но обеспечение допустимых условий труда остается одной из важнейших проблем в охране труда.

Производственная деятельность, как и любая сфера деятельности человека, сопряжена с неустранимым наличием риска для человека. В качестве важнейшего концептуального подхода проявления этого влияния выступает категориальный и методологический аппарат «профессионального риска». Важнейшей характеристикой индустриального этапа общественного развития является возрастание значимости профессиональных рисков.

На протяжении последних 150 лет наблюдается расширенное применение сложной техники и технологий, химических и биологических веществ, различных видов энергии и проникающего излучения. Это приводит к появлению новых видов профессиональных рисков, природа которых все более сложная, а воздействие на человека оценить весьма затруднительно [1].

Тяжесть травм, а также их последствия при возникновении несчастных случаев на предприятиях горно-металлургического комплекса являются одними из самых высоких среди других видов производственной деятельности, а вредные условия труда влекут за собой стабильно высокий уровень профессиональной и производственно-обусловленной заболеваемости [2 – 7].

На персонал действует целый комплекс вредных факторов, которые в отдельности могут не превышать нормативных значений, но в сочетании друг с другом приводить к неблагоприятным условиям, поэтому необходимо иметь возможность оценить влияние множества вредных факторов на заболеваемость и здоровье персонала [8, 9].

Используемый принцип нормирования вредных факторов рассчитан на их изолированное действие и не позволяет объективно оценить их влияние на работников. Современное представление о характере влияния вредных факторов на человека основывается на предположении о пороге вредного действия, при котором практически исключено возникновение неблагоприятного воздействия на организм работника [10, 11].

Установление причинно-следственных связей между факторами экспозиции и заболеваемостью определенными видами заболеваний поможет сделать оптимальными решения в области охраны труда. Прогнозирование и количественная оценка вклада определенного фактора в тот или иной вид заболевания дает возможность выявить приоритетные направления по улучшению условий труда и снижению риска профессиональной и производственно-обусловленной заболеваемости на предприятиях горно-металлургического комплекса [12].

Для этого была разработана методика оценки профессионального риска, в том числе заболеваемости, которая учитывает комплексное воздействие опасных и вредных производственных факторов физической и химической природы в условиях трудового процесса [13].

Для проведения корреляционно-регрессионного анализа были исследованы условия труда на рабочем месте горнового доменной печи и выявлены следующие опасные и вредные производственные факторы:

– температура воздуха – 25,2 °С;

– уровень шума – 84 дБ(А);

– освещенность рабочей зоны – от 32 до 369 лк;

– наличие пыли и газов в воздухе – 8,1 и 28 мг/м^3 соответственно.

Для определения зависимости уровня заболеваемости от влияния вредных производительных факторов, позволяющей учесть их сочетанное воздействие, использовали уравнение множественной корелляции

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \ldots + a_nX_n, \qquad (1)$$

где Y – показатель заболеваемости; X_i – уровень вредного производственного фактора; a_i – коэффициент, показывающий прирост заболеваемости для каждого производственного фактора и рассчитанный с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel.

По результатам расчета установлены зависимости показателей производственно-обусловленной заболеваемости Y от уровня вредных производственных факторов с учетом (2) и без учета (3) производственного фактора химической природы:

$$Y = 222,2 + 78,7L'_{\text{шум}} + 2,79T' + 1,9C'_{\text{апфд}} + 62,17E'; \quad (2)$$

$$Y = 158,2 + 84,9L'_{\text{шум}} + 3,91T' + 4,7C'_{\text{апфд}} + \\ + 83,4E' + 21,94,7C'_{\text{хим.в}}, \qquad (3)$$

где: T' – приведенное значение температуры на рабочем месте; $L'_{\text{шум}}$ – приведенное значение уровня шума; E' – приведенное значение освещенности; $C'_{\text{апфд}}$, $C'_{\text{хим.в}}$ – приведенные значения концентрации аэрозолей преимущественно фиброгенного действия и вредных химических веществ соответственно.

С целью определения качества проведенного анализа по каждому фактору были рассчитаны коэффициенты эластичности Э.

Коэффициенты эластичности составили:

$Э_{\text{шум}}$ = 1,04 %, $Э_{\text{т}}$ = 0,04 %, $Э_{\text{апфд}}$ = 0,03 %, $Э_{\text{осв}}$ = 0,8 % (без учета производственного фактора химической природы);

$Э_{\text{шум}}$ = 0,03 %, $Э_{\text{т}}$ = 0,07 %, $Э_{\text{апфд}}$ = 0,7 %, $Э_{\text{осв}}$ = 0,02 %; $Э_{\text{хим.в}}$ = 2,7 % (с учетом производственного фактора химической природы).

В работе были определены коэффициент детерминации R^2, указывающий, какой процент вариации функции объясняется воздействием факторов и коэффициент множественной корреляции. Совокупный коэффициент детерминации характеризует долю вариации уровня заболеваемости, обусловленную изменением факторов, определяющих условия труда.

Также были определены коэффициенты детерминации R^2 для уравнения (1) – $R^2_{\text{горновой}}$ = 0,89 и для уравнения (2) – $R^2_{\text{горновой}}$ = 0,94.

Коэффициент множественной корреляции равен корню квадратному из коэффициента детерминации R. Для первого уравнения R = 0,9, а для второго уравнения R = 0,999.

Полученные значения близки 1, что свидетельствует о том, что приведенные уравнения адекватно отражают взаимосвязь между переменными, следовательно расчеты можно считать корректными [14,15].

На основе данных корреляционно-регрессионного анализа доказано, что химический фактор действительно имеет прямое влияние на уровень производственно-обусловленной заболеваемости.

В настоящее время оценку профессионального риска выполняют по руководящим документам Р 2.2.1766-03 [16] и Р 2.2.2006-05 [17]. По Руководству Р 2.2.2006-05 класс устойчивости труда горнового доменной печи – 3.2 (средний (существенный) риск).

Авторами проведен сравнительный анализ уровня профессионального риска для горнового доменной печи по стандартной методике [17] и методике учета сочетанного воздействия вредных факторов на основе интегральной балльной оценки [13].

Использование в методике балльной оценки позволяет обобщить все производственные факторы как на конкретном рабочем месте, так и в целом на производственном участке. Данный подход дает возможность расширить область применения методики оценки условий труда с учетом сочетанного воздействия на персонал вредных производственных факторов и повысить ее чувствительность.

Преимущества данной методики:

– учтена степень и теснота взаимодействия опасных и вредных факторов производственной среды друг с другом и установлена связь между воздействием производственных факторов и заболеваемостью персонала с помощью найденных коэффициентов регрессии и эластичности (корреляционно – регрессионный анализ);

– в расчете учтены и влияют на результат даже факторы, относящиеся к первому и второму классу условий труда;

– качественная оценка сочетанного воздействия преобразована в количественную;

– полученная оценка характеризует интегральную величину профессионального риска с одночисловым показателем, позволяющим ранжировать условия труда, тяжесть и напряженность трудового процесса в отдельных профессиях, цехах, производствах [18].

На начальном этапе каждый производственный фактор, реально действующий на рабочего, оценивали по приведенной ниже балльной шкале в зависимости от класса устойчивости труда.

Класс условий труда [5]	1	2	3,1	3,2	3,3	3,4	4
Производственный фактор, балл	0	1	2	3	4	5	6

Интегральный показатель условий труда рассчитан по формуле

$$B_{\text{о}} = X_{\max} + \left[\sum_i^n X_i \left(\frac{\text{Э}_i}{\text{Э}} \right) \frac{7 - X_{\max}}{7(n-1)} \right],$$

где $B_{\text{о}}$ – интегральная балльная оценка; $X_{\max}$ – максимальная балльная оценка вредного производственного фактора на анализируемом рабочем месте; X_i – балльная оценка вредного производственного фактора; n – число выявленных вредных производственных факторов; Э_i – коэффициент эластичности (весовой коэффициент); Э – среднее значение весовых коэффициентов (Э = 1,58 %).

Согласно расчетам, интегральная балльная оценка условий труда горнового доменной печи составила 5,589, что соответствует классу труда 3,4, входящего в категорию высокого профессионального риска и требующего принятия неотложных мер для его снижения.

Можно сделать вывод, что применение методики, учитывающей сочетанное действие вредных производственных факторов, позволяет более достоверно (по сравнению со стандартной методикой) оценить уровень профессиональных рисков и необходимые управленческие решения по его снижению и улучшению условий труда.

Сегодня управление производственными рисками является необходимой составляющей любой эффективной системы управления охраной труда и предусматривает, прежде всего, оценку влияния вредных и опасных производственных факторов на состояние здоровья работающего человека [19, 20].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роик В.Д. Профессиональный риск: проблемы анализа и управления // Человек и труд. 2003. № 4. С. 72 – 76.
2. Егорова А.М. Гигиенические проблемы современного металлургического производства // Матер. 61-й науч. конф. студентов и молодых ученых ВолГМУ. – Волгоград, 2003. С. 164.
3. Латышевская Н.И., Егорова А.М. Условия труда современного металлургического производства // Матер. Всерос. науч.-практич. конф. молодых ученых и специалистов «Окружающая среда и здоровье». – Суздаль, 2005. С. 223 – 224.
4. Егорова А.М. Проблемы сохранения здоровья работающих в черной металлургии // Матер. VI Всерос. конгресса «Профессия и здоровье». – М., 2007. С. 82.
5. Егорова А.М. Оценка риска и пути снижения заболеваемости органов дыхания у рабочих металлургического производства // Матер. XII Междунар. науч.-практич. конф. по проблемам защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций «Междисциплинарные исследования проблем обеспечения безопасности жизнедеятельности населения в современных условиях». – М., 2007. С. 290 – 292.
6. Иващенко М.А., Мишина Е.А., Рослый О.Ф., Федорук А.А. Оценка профессионального риска для здоровья рабочих ведущих профессий медеплавильного цеха // Матер. Всерос. науч.-практич. конф. «Управление риском для здоровья работающих и населения в связи с хозяйственной деятельностью предприятий медной промышленности». Верхняя Пышма, 7 – 9 октября 2015 г. / Под ред. В.Б. Гурвича. – Екатеринбург: Изд-во ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора, 2016. С. 55 – 59.
7. СанПиН 2.2.4.3359-16. Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах.
8. Егорова А.М. Новые информационные технологии в диагностике и профилактике профессиональной и производственно-обусловленной заболеваемости в черной металлургии // Бюл. Волгоградского науч. центра РАМН и администрации Волгоградской области. 2007. № 3. С. 48.
9. Долгих О.В., Старкова К.Г., Отавина Е.А. и др. Особенности иммунной регуляции у работающих в условиях сочетанного воздействия вредных физических и химических факторов // Матер. Всерос. науч.-практич. конф. «Актуальные вопросы организации контроля и надзора за физическими факторами». Москва, 25 – 26 мая 2017 г. / Под ред. А.Ю. Поповой. – М.: «Дашков и К», 2017. С. 95 – 98.
10. Измеров Н.Ф., Капцов В.А., Овакимов В.Г., Денисов Э.И. Концепция оценки профзаболеваний по категориям их риска и тяжести // Медицина труда и промышленная экология. 1993. № 9 – 10. С. 9 – 13.
11. International code of ethics for occupational health professionals // Singapore: International commission on occupational health, 1996.

12. Егорова А.М. Системный подход к управлению профессиональным риском для здоровья рабочих металлургического производства: Дис. … д-ра мед. наук, 2009. – 257 с.
13. Потоцкий Е.П., Горская Т.В. Подход к разработке методики определения интегральной оценки условий труда с учетом совокупного воздействия факторов // Безопасность жизнедеятельности. 2004. № 5. С. 11 – 16.
14. Елисеева И.И., Юзбашев М.М. Общая теория статистики. – М.: Финансы и статистика, 2006. – 655 с.
15. Урбах В.Ю. Статистический анализ в биологических и медицинских исследованиях. – М.: Медицина, 1975. – 295 с.
16. Р 2.2.1766-03. Руководство по оценке профессионального риска для здоровья работников. Организационно-методические основы, принципы и критерии оценки.
17. Р 2.2.2006-05. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда.
18. Горская Т.В. Оценка условий труда в металлургии с учетом сочетанного воздействия вредных производственных факторов: Дис. … канд. техн. наук. – М., 2007. – 148 с.
19. Симонова Н.И. Методика оценки профессионального риска. Медицина труда: реализация глобального плана действий по охране здоровья работающих на 2008-2017 гг. / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М.: МГИУ, 2008. С. 297 – 299.
20. Пиктушанская Т.Е. Профессиональная заболеваемость как критерий оценки и управления профессиональным риском: Дис. … канд. мед. наук. – М., 2009. – 184 с.

Поступила 20 июня 2016 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 35–39.

ACCOUNT OF JOINT EFFECT OF THE COMPLEX OF HARMFUL FACTORS AND ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF PRODUCTION FACTOR OF CHEMICAL NATURE ON THE LEVEL OF PROFESSIONAL RISK

E.P. Pototskii [1]***, V.M. Firsova*** [1]***, E.A. Sakharova*** [2]

[1] **National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia**
[2] **LLC "Hays Business Solutions", Moscow, Russia**

Abstract. Harmful working conditions entail a consistently high level of occupational and production-related morbidity. In work with the help of correlation-regression analysis, the relationships between working conditions and the incidence rate for the personnel of the blast furnace shop of the metallurgical plant were studied and the assessment of the influence of production factor of chemical nature on the level of occupational risk was made. The staff of the blast-furnace shop operates a whole range of harmful factors, which individually cannot exceed normative values, but in combination with each other can lead to unfavorable conditions. Therefore, it is necessary to be able to assess the effect of a multitude of harmful factors on the morbidity and health of personnel. Based on the analysis of the working conditions of the blast furnace, a correlation-regression analysis of morbidity was performed depending on the characteristics of working conditions. This technique allows to convert the qualitative assessment of the combined effect into quantitative. In the work two methods for definition of professional risk of the personnel are used: standard (on the directing document 2.2.1766-03) and method of an integral estimation of working conditions taking into account combined action of a complex of harmful production factors. According to the results of the study, it can be concluded that the application of a technique that takes into account the combined effect of harmful production factors allows to assess more reliably (in comparison with the standard methodology) the level of occupational risks and the necessary management decisions to reduce it and to improve the working conditions. A comparative analysis of the incidence of morbidity from harmful production factors with regard to the chemical factor and without it was carried out. Based on the data of correlation-regression analysis, it is proved that the chemical factor have a direct impact on the level of production-related morbidity.The conducted study confirms that a quantitative assessment of the contribution of a certain harmful production factor to a particular type of disease makes it possible to identify trends in improving the working conditions and reducing the risk of occupational and production-related morbidity at mining and metallurgical complex enterprises.

Keywords: operation conditions, professional risk, disease of personal, chemical factors.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-35-39

REFERENCES

1. Roik V.D. Professional risk: problems of analysis and management. *Chelovek i trud*. 2003, no. 4, pp. 72–76. (In Russ.).
2. Egorova A.M. Hygienic problems of modern metallurgical production. In: *Materialy 61-i nauchnoi konferentsii studentov i molodykh uchenykh VolGMU* [Proceedings of the 6st Sci. Conf. of Students and Young Scientists, VolGMU, 2003, Volgograd]. Volgograd, 2003, p. 164. (In Russ.).
3. Latyshevskaya N.I., Egorova A.M. Working conditions of modern metallurgical production. In: *Okruzhayushchaya sreda i zdorov'e: Materialy Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii molodykh uchenykh i spetsialistov* [Environment and health. Proceedings the All-Russian Sci. and Pract. Conf. of Young Scientists and Specialists, 2005, Suzdal]. Suzdal, 2005, pp. 223–224. (In Russ.).
4. Egorova A.M. Problems of preserving the health of workers in the iron and steel industry. In: *Materialy VI Vserossiiskogo kongressa "Professiya i zdorov'e"* [Proceedings of the 6th All-Russian Congress "Profession and Health"]. Moscow: 2007, p. 82. (In Russ.).
5. Egorova A.M. Risk assessment and ways to reduce the incidence of respiratory organs of workers in metallurgical production. In: *Mezhdistsiplinarnye issledovaniya problem obespecheniya bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti naseleniya v sovremennykh usloviyakh: Materialy 12 Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii po problemam zashchity naseleniya i territorii ot chrezvychainykh situatsii* [Interdisciplinary researches of problems of maintenance of live ability safety of the population in modern conditions: Materials of 12th Int. Sci. and Pract. Conf. on Problems of Protection of the Population and Territories from Emergency Situations]. Moscow: 2007, pp. 290–292. (In Russ.).
6. Ivashchenko M.A., Mishina E.A., Roslyi O.F., Fedoruk A.A. Assessment of occupational risk to health of workers in the leading professions of the copper smelting plant. In: *Upravlenie riskom dlya zdorov'ya rabotayushchikh i naseleniya v svyazi s khozyaistvennoi deyatel'nost'yu predpriyatii mednoi promyshlennosti: Materialy Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, Verkhnyaya Pyshma, 7-9 oktyabrya 2015 g.* [Risk management for the health of workers and population in connection with the economic activities of copper industry enterprises: Proceedings of the All-Russian Sci. and Pract. Conf., October 7-9, 2015, Verkhnyaya Pyshma]. Gurvich V.B. ed. Ekaterinburg: Izd-vo FBUN EMNTs POZRPP Rospotrebnadzora, 2016, pp. 55–59. (In Russ.).
7. *SanPiN 2.2.4.3359-16. Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k fizicheskim faktoram na rabochikh mestakh* [SanPiN 2.2.4.3359-16.

Sanitary-epidemiological requirements for physical factors in the workplace]. (In Russ.).

8. Egorova A.M. New information technologies in the diagnosis and prevention of occupational and production-related morbidity in the iron and steel industry. *Byulleten' Volgogradskogo nauchnogo tsentra RAMN i Administratsii Volgogradskoi oblasti*. 2007, no. 3, p. 48. (In Russ.).

9. Dolgikh O.V., Starkova K.G., Otavina E.A., Bubnova O.A., Gusel'nikov M.A. Features of immune regulation in working in conditions of combined effects of harmful physical and chemical factors. In: *Aktual'nye voprosy organizatsii kontrolya i nadzora za fizicheskimi faktorami: Materialy Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, Moskva, 25-26 maya 2017 g.* [Actual organization issues of control and supervision of physical factors: Proceedings of the All-Russian Sci. and Pract. Conf., Moscow, May 25-26, 2017.]. Popova A.Yu. ed. Moscow: "Dashkov i K", 2017, pp. 95–98. (In Russ.).

10. Izmerov N.F., Kaptsov V.A., Ovakimov V.G., Denisov E.I. Evaluation of occupational diseases according to their risk and severity. *Meditsina Truda i Promyshlennaya Ekologiya*. 1993, no. 9-10, pp. 1–3.

11. *International code of ethics for occupational health professionals*. Singapore: International commission on occupational health, 1996.

12. Egorova A.M. *Sistemnyi podkhod k upravleniyu professional'nym riskom dlya zdorov'ya rabochikh metallurgicheskogo proizvodstva: dis….doktora med. nauk* [System approach to management of professional risk for health of workers of metallurgical practice: Dr. Med. Sci. Diss.]. 2009, 257 p. (In Russ.).

13. Pototskii E.P., Gorskaya T.V. Approach to the development of a methodology for determining the integral assessment of working conditions, taking into account the combined effect of factors. *Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti.* 2004, no. 5, pp. 11–16. (In Russ.).

14. Eliseeva I.I., Yuzbashev M.M. *Obshchaya teoriya statistiki* [General theory of statistics]. Moscow: Finansy i statistika, 2006, 655 p. (In Russ.).

15. Urbakh V.Yu. *Statisticheskii analiz v biologicheskikh i meditsinskikh issledovaniyakh* [Statistical analysis in biological and medical research]. Moscow: Meditsina, 1975, 295 p. (In Russ.).

16. *R 2.2.1766-03. Rukovodstvo po otsenke professional'nogo riska dlya zdorov'ya rabotnikov. Organizatsionno-metodicheskie osnovy, printsipy i kriterii otsenki* [R 2.2.1766-03. Guidelines for assessing occupational health risks for workers. Organizational and methodological foundations, principles and criteria for evaluation]. (In Russ.).

17. *R 2.2.2006-05. Rukovodstvo po gigienicheskoi otsenke faktorov rabochei sredy i trudovogo protsessa. Kriterii i klassifikatsiya uslovii truda* [R 2.2.2006-05. Guidance on hygienic assessment of working environment factors and the work process. Criteria and classification of working conditions]. (In Russ.).

18. Gorskaya T.V. *Otsenka uslovii truda v metallurgii s uchetom sochetannogo vozdeistviya vrednykh proizvodstvennykh faktorov: dis… kand. tekhn. nauk* [Assessment of working conditions in metallurgy taking into account the combined influence of harmful production factors: Cand. Tech. Sci. Diss]. Moscow: 2007, 148 p. (In Russ.).

19. Simonova N.I. Technique of professional risk assessment. In: *Meditsina truda: realizatsiya global'nogo plana deistvii po okhrane zdorov'ya rabotayushchikh na 2008-2017 gg.* [Occupational medicine: implementation of the global action plan for health protection of workers for 2008-2017]. Izmerov N.F. ed. Moscow: MGIU, 2008, pp. 297–299.

20. Piktushanskaya T.E. *Professional'naya zabolevaemost' kak kriterii otsenki i upravleniya professional'nym riskom: dis…kand. med. nauk* [Professional morbidity as a criterion for assessing and managing occupational risk: Cand. Med. Sci. Diss]. Moscow: 2009, 184 p. (In Russ.).

Information about the authors:

E.P. Pototskii, *Cand. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Technospheric Safety"* (pep@disto.misis.ru)
V.M. Firsova, *Postgraduate*
E.A. Sakharova, *Assistant of Department of Labor Protection*

Received June 20, 2016

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 40 – 45.
© 2018. *Акбердин А.А., Конуров У.К., Султангазиев Р.Б.*

УДК 669.046.545.2:536.7

МАРГАНЦОВИСТАЯ ЕМКОСТЬ И ОПТИЧЕСКАЯ ОСНОВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Акбердин А.А.*[1], *д.т.н., профессор, заведующий лабораторией «Бор»
Конуров У.К.*[1], *к.т.н., профессор
Султангазиев Р.Б.*[2], *к.т.н., докторант (sulrus83@mail.ru)

[1] **Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева**
(100009, Республика Казахстан, Караганда, ул. Ермекова, 63)
[2] **Карагандинский государственный технический университет**
(100027, Республика Казахстан, Караганда, Бульвар Мира, 56)

Аннотация. В исследовательской практике для оценки распределения элементов между конденсированными фазами используют понятие емкости шлаков. Таковыми являются сульфидная, фосфатная, хроматная, нитридная емкости шлаков. В настоящей работе предпринята попытка вывода математической модели марганцовистой емкости. Для этого из константы равновесия окислительно-восстановительной реакции марганца [Mn] + 1/2O_2 = (MnO) (1) выведены два равнозначных показателя марганцовистой емкости, отображающие распределение марганца между металлом и шлаком и не зависящие от состава металла и газовой фазы. Один из них выглядит следующим образом: $C^{\mathrm{Mn}} = \dfrac{K_{\mathrm{Mn}}}{\gamma_{(\mathrm{MnO})}}$ (2). Логарифмирование его и использование известной константы равновесия K_{Mn} реакции (1) позволяет записать уравнение (2) как $\lg C^{\mathrm{Mn}} = \dfrac{21\,122}{T} - \lg\gamma_{(\mathrm{MnO})} - 4{,}5509$ (3). Для нахождения коэффициента активности закиси марганца ставились равновесные опыты между передельным, литейным чугуном, ферросилицием, ферромарганцем и соответствующими шлаками при различных температурах. Они проводились на установке, основанной на циркуляционном принципе изучения гетерогенных равновесий с участием газовой фазы. Методическая основа установки – контроль и автоматическая регистрация изменения объема газовой фазы в ходе протекания реакций и автоматическое поддержание постоянного давления в системе. Дополнительным признаком достижения равновесия являлась неизменность химического состава конденсированных фаз во времени. Наличие численных значений коэффициента активности закиси марганца $\gamma_{(\mathrm{MnO})}$ позволило по уравнению (3) рассчитать марганцовистую емкость всех шлаков. Для удобства практического применения ее связали с температурой и оптической основностью шлаков $\lambda_{\text{эп}}$, вычисляемой по известной для элементов Периодической системы электронной плотности. Полученное уравнение имеет вид: $\lg C^{\mathrm{Mn}} = -1{,}866\lambda_{\text{эп}} + \dfrac{21\,049}{T} - 3{,}131$; $R^2 = 0{,}997$. По данному уравнению марганцовистая емкость зависит только от характеристики шлака $\lambda_{\text{эп}}$ и температуры и может быть использовано для металлов и шлаков практически любого состава.

Ключевые слова: марганец, металл, шлак, коэффициент распределения, константа равновесия, коэффициент активности, марганцовистая емкость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-40-45

Наиболее широко применяемой легирующей добавкой при производстве углеродистых, низколегированных конструкционных и трубных марок стали является марганец. При легировании марганец оказывает измельчающее действие на структуру стали, повышает ее прочность, увеличивает глубину прокаливания, улучшает ковкость и прокатываемость стали. Потребление марганцевых сплавов непрерывно возрастает: в 60-е и начале 70-х годов прошлого века оно составляло 7 кг (в пересчете на марганец) на 1 т стали, а в настоящее время этот показатель достиг уровня 10 кг. Однако при обогащении руд, выплавке ферросплавов, раскислении и легировании стали существуют потери этого ценного элемента. При выплавке, например, марганцевых ферросплавов они достигают 30 % используемого сырья, что является одной из причин дефицита марганца. В связи с этим, актуальными становятся работы по экономии марганца. Ниже приведены исследования в этом направлении.

В металлургии наиболее распространенной является практика восстановления марганца карботермическим способом:

$$(\mathrm{MnO}) + \mathrm{C} = [\mathrm{Mn}] + \{\mathrm{CO}\}. \qquad (1)$$

Успешность извлечения марганца в металл обычно оценивают через найденный из константы равновесия данной реакции

$$K_{\mathrm{Mn-C}} = \frac{P_{\mathrm{CO}}\gamma_{[\mathrm{Mn}]}N_{[\mathrm{Mn}]}}{a_{[\mathrm{C}]}\gamma_{(\mathrm{MnO})}N_{(\mathrm{MnO})}} \qquad (2)$$

коэффициент распределения

$$L_{\mathrm{Mn}} = \frac{N_{(\mathrm{MnO})}}{N_{[\mathrm{Mn}]}} = \frac{1}{K_{\mathrm{Mn-C}}}\frac{P_{\mathrm{CO}}\gamma_{[\mathrm{Mn}]}}{a_{[\mathrm{C}]}\gamma_{(\mathrm{MnO})}}. \qquad (3)$$

Можно видеть, что он зависит от свойств металла $\left(\frac{\gamma_{[Mn]}}{a_{[C]}}\right)$, шлака ($\gamma_{(MnO)}$), газа ($P_{CO}$), температуры (через константу K_{Mn-C}) и применим только для этих конкретных условий. Исследования по нахождению для L_{Mn} обобщающих зависимостей проводились ранее, но они выполнены либо для шлаков конкретного производства [1], либо основаны на данных производственной практики [2, 3], где нельзя гарантировать достижения равновесия.

Авторами предпринята попытка разработать модель, пригодную для широкого круга металлов и шлаков. Для этого выполнены как теоретические, так и экспериментальные исследования. Последние были направлены на изучение равновесного распределения марганца между металлом и шлаком. Они проводились на установке, основанной на циркуляционном принципе изучения гетерогенных равновесий с участием газовой фазы [4, 5]. Этот способ обладает наибольшей надежностью по сравнению с динамическим и статистическим методами. Методической основой установки является контроль и автоматическая регистрация изменения объема газовой фазы в ходе протекания реакций и автоматическое поддержание постоянного давления в системе. Последнее реализовано применением комплекса технических средств. Для автоматического контроля достижения равновесия по составу газовой фазы применен оптико-акустический газоанализатор. Дополнительным признаком достижения равновесия являлась неизменность химического состава конденсированных фаз во времени.

Рассмотрена обратимая реакция окисления – восстановления марганца

$$[Mn] + 1/2\,O_2 = (MnO), \tag{4}$$

направление которой определяется величиной парциального давления кислорода в рассматриваемой системе, регулируемая при производстве металлов присутствием элементов, имеющих более высокое, чем марганец, сродство к кислороду. Для реакции (4) константа равновесия имеет вид:

$$K_{Mn} = \frac{\gamma_{(MnO)} N_{(MnO)}}{\gamma_{[Mn]} N_{[Mn]} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{N_{(MnO)}}{N_{[Mn]} P_{O_2}^{1/2}} \frac{\gamma_{(MnO)}}{\gamma_{[Mn]}} = \frac{L_{Mn}}{\gamma_{[Mn]} P_{O_2}^{1/2}} \gamma_{(MnO)}. \tag{5}$$

Назовем выражение

$$C^{Mn} = \frac{L_{Mn}}{\gamma_{[Mn]} P_{O_2}^{1/2}} \tag{6}$$

приведенным коэффициентом распределения марганца или марганцовистой емкостью шлака. Фактически, это коэффициент распределения марганца между шлаком и металлом, не зависящий от состава металла и газовой среды. Более наглядно это видно, если его выразить следующим образом:

$$C^{Mn} = \frac{K_{Mn}}{\gamma_{(MnO)}}. \tag{7}$$

Рассмотрим оба уравнения. В уравнении (6) неизвестна величина $P_{O_2}^{1/2}$, которая зависит от условий равновесных опытов. Если, например, восстановителем является углерод и эксперименты проводятся в графитовых тиглях при $P_{CO} = 1$ атм, то парциальное давление кислорода можно найти на основании реакции [6]

$$CO = C + 1/2O_2, \quad \Delta G_T^{\circ} = 27\,370 + 20{,}57T, \text{ кал/моль}. \tag{8}$$

Ее константа равновесия

$$K_C = \frac{a_C P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}} \tag{9}$$

при $a_C = 1$ и $P_{CO} = 1$ примет вид $K_C = P_{O_2}^{1/2}$, температурная зависимость логарифма которой может быть найдена как

$$\lg K_C = \lg P_{O_2}^{1/2} = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{4{,}575T} = -\frac{5983}{T} - 4{,}5. \tag{10}$$

Температурные зависимости энергии Гиббса и константы равновесия реакции (4), пересчитанные по данным, приведенным в работе [7] для диапазона 1473 – 1973 К, имеют вид:

$$\Delta G_T = -404{,}57 + 0{,}0872T, \text{ кДж/моль}; \tag{11}$$

$$\lg K_{Mn} = \frac{21\,122}{T} - 4{,}5509. \tag{12}$$

Логарифмирование уравнения (6) и подстановка в него значения парциального давления кислорода из уравнения (10) $\lg P_{O_2}^{1/2} = -\frac{5983}{T} - 4{,}5$ позволяет представить его в следующем виде:

$$\lg C^{Mn} = \lg L_{Mn} - \lg \gamma_{[Mn]} + \frac{5983}{T} + 4{,}5. \tag{13}$$

Логарифмирование уравнения (7) и подстановка в него значения константы равновесия из уравнения (12) $\lg K_{Mn} = \frac{21\,122}{T} - 4{,}5509$ приводит к выражению

$$\lg C^{Mn} = \frac{21\,122}{T} - \lg \gamma_{(MnO)} - 4{,}5509. \tag{14}$$

Уравнения (13) и (14) могут быть преобразованы для практического использования. Ниже это показано на примере уравнения (14).

Для нахождения $\lg C^{Mn}$ по этому уравнению необходимы численные значения коэффициента активности закиси марганца $\gamma_{(MnO)}$. Для их нахождения ставились равновесные опыты между передельным, литейным чугуном, доменным ферросилицием, углеродистым ферромарганцем и соответствующими шлаками при 1723, 1773 и 1823 К. Коэффициент активности закиси марганца $\gamma_{(MnO)}$ найден по составу экспериментальных равновесных шлаков, используя имеющиеся рекомендации [8]. Применением этого подхода, например, при изучении равновесного распределения фосфора между многокомпонентными шлаками и металлом [9] показана возможность его использования для количественного описания равновесия.

Наличие значений $\gamma_{(MnO)}$ позволило рассчитать (по уравнению (14)) марганцовистую емкость $\lg C^{Mn}$ всех шлаков. Обычно емкость шлаков для практических расчетов связывают с их составом или основностью [10 – 19]. С учетом ранее проведенных исследований [11, 12] было решено для этих целей использовать оптическую основность $\lambda_{эп}$ [20]. В таблице в качестве примера приведены результаты равновесных опытов и расчетные данные параметров уравнения (14) для ферромарганца и литейного чугуна при 1773 К.

Используя приведенные в таблице данные для всех 18 шлаков, найдена парная связь между $\lg C^{Mn}$ и оптической основностью $\lambda_{эп}$. Полученное уравнение имеет вид:

$$\lg C^{Mn} = -1,9987\lambda_{эп} + 8,839 \text{ (1773 К)}. \quad (15)$$

Аналогичные расчеты для других металлов и шлаков при 1723 и 1823 К приводят к следующим уравнениям:

$$\lg C^{Mn} = -1,5826\lambda_{эп} + 8,888 \text{ (1723 К)}, \quad (16)$$

$$\lg C^{Mn} = -2,0372\lambda_{эп} + 8,533 \text{ (1823 К)}. \quad (17)$$

Видно, что в них характеристики изученных металлов (передельный, литейный чугун, доменный ферросилиций, углеродистый ферромарганец) не присутствуют, что соответствует поставленной цели и достигнуто предложенным уравнением (6).

По характеру изменения парных корреляционных зависимостей следует указать на два обстоятельства:

– во-первых, приведенный коэффициент распределения марганца между шлаком и металлом, выражающий отношение остаточной концентрации марганца в шлаке к его содержанию в металлической фазе, уменьшается с ростом основности шлакового расплава $\lambda_{эп}$ при всех исследованных значениях температур;

– во-вторых, в пределы одной прямолинейной температурной зависимости логарифма приведенного коэффициента распределения марганца от оптической основности шлака хорошо укладываются эксперимен-

Равновесные составы (% по массе) ферромарганца (1 – 11), литейного чугуна (12 – 18), шлаков и параметры уравнения приведенного коэффициента распределения марганца

Equilibrium compositions (mass %) of ferromanganese (1 – 11), foundry iron (12 – 18), slags and parameters of the equation of the reduced manganese distribution coefficient

№	Mn	Si	C	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	$\lg\gamma_{(MnO)}$	$\lambda_{эп}$	$\lg C^{Mn}$
1	73,92	1,88	7,21	34,06	38,53	3,88	5,81	17,75	–0,10854	0,691559	7,470777
2	77,20	0,19	7,84	27,25	31,22	14,74	9,25	14,15	–0,09039	0,696730	7,452630
3	76,76	0,20	7,83	32,70	33,28	9,88	8,17	13,90	–0,07080	0,701964	7,433039
4	77,42	0,36	7,77	35,20	32,18	14,42	5,70	10,67	–0,07522	0,698401	7,437458
5	76,98	0,14	7,86	34,50	30,16	13,76	7,31	10,98	–0,05256	0,707812	7,414802
6	76,54	0,06	7,89	33,61	27,32	14,66	9,25	12,16	–0,02762	0,720930	7,389861
7	77,64	0,12	7,87	39,96	29,66	12,23	9,46	9,80	–0,01215	0,725055	7,374394
8	77,42	0,07	7,89	35,88	25,83	15,93	6,67	14,27	–0,02658	0,727524	7,388823
9	77,64	0,06	7,89	49,05	31,22	7,50	4,73	10,30	–0,02536	0,733036	7,387601
10	74,04	1,33	7,41	33,36	37,80	4,05	3,94	17,67	–0,12216	0,687407	7,484406
11	76,36	0,05	7,90	32,90	24,09	15,36	5,71	14,98	–0,03252	0,727090	7,394759
12	0,74	2,72	4,12	34,86	39,67	14,84	8,47	0,69	–0,12920	0,668041	7,491439
13	0,51	2,44	4,22	37,60	34,40	26,00	1,80	0,44	–0,14892	0,669972	7,511163
14	0,77	2,74	4,11	44,78	44,29	5,04	3,89	0,73	–0,13465	0,668977	7,496896
15	0,82	2,94	4,04	48,56	38,40	9,00	1,58	0,64	–0,10407	0,687352	7,466310
16	0,72	2,66	4,14	50,47	41,58	5,86	1,06	0,38	–0,12173	0,681886	7,483971
17	0,78	2,90	4,05	50,20	37,70	8,40	1,25	0,47	–0,09891	0,692332	7,461152
18	0,58	2,72	4,11	44,08	37,38	10,24	7,90	0,40	–0,05638	0,694100	7,418623

тальные данные всех типов сплавов (чугуны, доменный ферросилиций и углеродистый ферромарганец). Это проиллюстрировано на рисунке с довольно высокими коэффициентами корреляции ($R = 0{,}97 \div 0{,}96$).

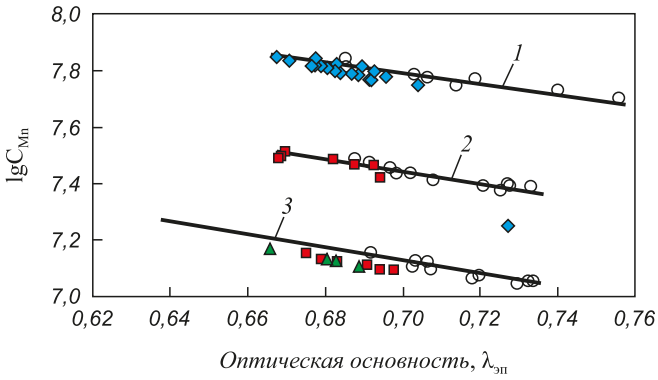
В дальнейшем была поставлена задача вывести выражение, учитывающее не только основность шлака $\lambda_{эп}$ как в уравнениях (15), (16) и (17), но и температуру, что предусмотрено уравнениями (13) и (14). Для этого для всех изученных 76 шлаков производства передельного, литейного чугуна, доменного ферросилиция и углеродистого ферромарганцем найдены $\lg\gamma_{(MnO)}$, $\lambda_{эп}$, а температура представлена в виде ее обратной величины $1/T$. Далее, с использованием метода множественной линейной регрессии определена зависимость коэффициента активности закиси марганца от оптической основности и температуры. Полученное уравнение имеет вид:

$$\lg\gamma_{(MnO)} = 1{,}866\lambda_{эп} + \frac{72{,}90}{T} - 1{,}4199. \qquad (18)$$

Подстановка его в уравнение (14) приводит к выражению

$$\lg C^{Mn} = \frac{21\,049}{T} - 1{,}866\lambda_{эп} - 3{,}131, \quad R^2 = 0{,}997. \qquad (19)$$

В данном уравнении C^{Mn} не зависит от состава выплавляемого металлического расплава и выражение пригодно для оценки марганцовистой емкости шлаков практически любого состава, поскольку оперирует оптической основностью, вычисляемой по известной для элементов Периодической системы электронной плотности. Таким образом, задача вывода уравнения для оценки равновесного распределения марганца между металлом и шлаком любого состава решена.



Зависимость марганцовистой емкости от оптической основности шлака и температуры, К:
1 – 1723; *2* – 1773; *3* – 1823;
◆ – чугун передельный; ■ – чугун литейный; ▲ – ферросилиций; ○ – ферромарганец

Dependence of manganese capacity on the optical basicity of slag and temperature at K:
1 – 1723; *2* – 1773; *3* – 1823;
◆ – conversion pig iron; ■ – cast iron; ▲ – ferrosilicon; ○ – ferromanganese

Использованная в работе оптическая основность λ_i для индивидуальных компонентов шлака находится через среднюю электронную плотность (Д) [20]:

$$\lambda_i = \frac{1}{1{,}34(Д + 0{,}6)}. \qquad (20)$$

Оптическая основность многокомпонентного шлака определяется по правилу аддитивности:

$$\lambda_{эп} = \sum \lambda_i X_i, \qquad (21)$$

где λ_i – оптическая основность i-го компонента; X_i – содержание анионов.

Для облегчения численных расчетов авторами предложено уравнение, оперирующее массовыми процентами:

$$\begin{aligned}\lambda_{эп} = \big[&0{,}0179(CaO) + 0{,}016(SiO_2) + \\ &+0{,}0178(Al_2O_3) + 0{,}0195(MgO) + 0{,}0083(MnO) + \\ &+0{,}0071(FeO) + 0{,}018(B_2O_3) + 0{,}0109(Cr_2O_3) + \\ &+0{,}0153(TiO_2) + 0{,}0075(BaO)\big] \big/ \big[0{,}0179(CaO) + \\ &+0{,}0333(SiO_2) + 0{,}0294(Al_2O_3) + 0{,}025(MgO) + \\ &+0{,}0141(MnO) + 0{,}0139(FeO) + 0{,}0429(B_2O_3) + \\ &+0{,}0197(Cr_2O_3) + 0{,}025(TiO_2) + 0{,}0065(BaO)\big]. \qquad (22)\end{aligned}$$

В это уравнение могут быть добавлены и иные, в отличие от показанных, оксиды, а также фториды, хлориды, бромиды и т. д., что исключено при использовании обычных показателей основности.

Таким образом, предложенная модель позволяет выбрать шлаки для максимального извлечения марганца в металл. Возможно решение и обратной задачи – получение богатого марганцовистого шлака для дальнейшей переработки его на качественные сплавы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Явойский В.И., Савов П.Х., Хузгин В.П. и др. Исследование распределения марганца и кислорода между жидким железом и многокомпонентными оксидными расплавами // Изв. вуз. Черная металлургия. 1976. № 3. С. 28 – 32.
2. Щедровицкий В.Я., Саранкин В.А. и др. Равновесие шлак-металл в процессах выплавки марганцевых ферросплавов // Физико-химия и металлургия марганца: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1983. С. 24 – 26.
3. Толстогузов Н.В. Распределение кремния и марганца между металлом и шлаком при производстве марганцевых сплавов // Изв. вуз. Черная металлургия. 1966. № 2. С. 56 – 62.
4. Якушевич Н.Ф., Толстогузов Н.В. и др. Исследование восстановления закиси марганца углеродом // Производство стали и ферросплавов. Вып. 6. Новокузнецк, 1969. С. 3 – 11.
5. Ким В.А., Акбердин А.А., Николай Э.И. Установка для исследования равновесия в системе металл – шлак объемным методом // Заводская лаборатория. 1982. № 8. С. 52 – 54.
6. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
7. Куликов И.С. Раскисление сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

8. Банья С., Донг-Шим. Применение модели регулярных растворов к сталеплавильным шлакам // IX Советско-японский симпозиум по физико-химическим основам металлургических процессов. – М.: ИМЕТ АН СССР, 1983. С. 21 – 41.
9. Чичко А.Н., Андрианов Н.В., Чичко А.А. и др. Экспериментальное исследование равновесия фосфора при выплавке стали и возможности его расчета // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 10. С. 19 – 22.
10. Shirota Y., Katohgi K., Klein K. etc. Phosphate capacity of FeO-Fe_2O_3-CaO-P_2O_5 and FeO-Fe_2O_3-CaO-CaF_2-P_2O_5 slags by levitation melting // Transactions ISIJ. 1985. Vol. 25. P. 1132 – 1140.
11. Жмойдин Г.И., Акбердин А.А., Киреева Г.М. Серопоглотительная способность и оптическая основность металлургических шлаков // Металлы. 1996. № 3. С. 3 – 12.
12. Ким А.С., Акбердин А.А., Конуров У. Сорбционная способность металлургических шлаков // Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: Тр. Междунар. конф. Алматы, 3 – 5 окт. 2006. С. 384 – 395.
13. Стадниченко Д. В. Изучение деазотации стали шлаковыми смесями с высокой нитридной емкостью и регулируемым уровнем окисленности: Дис…канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 2000.
14. Мельник С.Г. О влиянии сульфидной емкости рафинировочных шлаков на эффективность десульфурации конвертерной стали // Металл и литье Украины. 2010. № 11. С. 17 – 19.
15. Wagner C. The concept of the basicity of slags // Metal.Trans. B. 1975. September. P. 405 – 409.
16. Куликов И.С. Десульфурация чугуна. – М.: Металлургиздат, 1962. – 306 с.
17. Лунев В.В., Аверин В.В. Сера и фосфор в стали. – М.: Металлургия, 1988. – 257 с.
18. Бурлаков В.И. К вопросу десульфурации на АКП низкокремнистой конвертерной стали, раскисленной алюминием // Вестник Приазовского государственного технического университета. 2014. Вып. 28. С. 67 – 74.
19. Жмойдин Г.И., Куликов И.С. Серопоглотительная способность расплавов силикатов и алюмосиликатов кальция. – В кн.: Процессы восстановления и плавления железа. – М.: Наука, 1965. С. 62 – 74.
20. Nakamura T.,Ueda Y., Toguri J. A new development of the optical basicity // J. Jap. Inst. Metals. 1986. Vol. 50. No. 5. P. 456 – 461.

Поступила 21 февраля 2017 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 40–45.

MANGANESE CAPACITY AND OPTICAL BASICITY OF METALLURGICAL SLAGS

***A.A. Akberdin*[1], *U.K. Konurov*[1], *R.B. Sultangaziev*[2]**

[1] Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Republic of Kazakhstan, Karaganda
[2] Karaganda State Technical University, Republic of Kazakhstan, Karaganda

Abstract. In research practice, the concept of slag capacity is used to estimate the distribution of elements between condensed phases. Such elements are the sulphide, phosphate, chromate, nitride capacities of slags. An attempt was made to derive a mathematical model of manganese capacity. So two equivalent quantities of manganese capacity, representing the distribution of manganese between the metal and slag, are derived from the equilibrium constant of the oxidation-reduction reaction of manganese [Mn] + 1/2O_2 = (MnO) (1) and they don't depend on the compositions of metal and gas phase. One of them looks like this: $C^{Mn} = \frac{K_{Mn}}{\gamma_{(MnO)}}$ (2). Using its logarithm and the known equilibrium constant K_{Mn} of the reaction (1) allows us to write equation (2) as follows: $\lg C^{Mn} = \frac{21\,122}{T} - \lg\gamma_{(MnO)} - 4,5509$ (3). To find the activity coefficient of manganese oxide, equilibrium experiments were performed between the pig iron, cast iron, ferrosilicon, ferromanganese and the corresponding slags at different temperatures. They were carried out in an installation based on the circulating principle of studying heterogeneous equilibria involving the gas phase. The methodological basis of the installation is the control and automatic recording of changes in the volume of the gas phase during the course of the reactions and the automatic maintenance of constant pressure in the system. An additional sign of achieving equilibrium was the invariance of the chemical composition of the condensed phases over time. The presence of the numerical values of the manganese activity coefficient of $\gamma_{(MnO)}$ made it possible to calculate the manganese capacity of all the slags according to equation (3). For the convenience of practical application, it was associated with the optical basicity of slags (λ_{ed}), calculated from the electron density of periodic elements, and the temperature. The resulting equation has the form: $\lg C^{Mn} = -1,866\lambda_{эп} + \frac{21\,049}{T} - 3,131$; R^2 = 0.997 (4). According to this, manganese capacity depends only on slag characteristics (λ_{ed}) and temperature (T) and can be used for metals and slags of almost any composition.

Keywords: manganese, metal, slag, distribution coefficient, equilibrium constant, activity coefficient, manganese capacity.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-40-45

REFERENCES

1. Yavoiskii V.I., Savov P.Kh., Khuzgin V.P., Ivanchev I., Erinin Khr. Investigation of the distribution of manganese and oxygen between liquid iron and multicomponent oxide melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1976, no. 3, pp. 28–32. (In Russ.).
2. Shchedrovitskii V.Ya., Sarankin V.A. etc. Slag-metal equilibrium in the processes of smelting manganese ferroalloys. *Fiziko-khimiya i metallurgiya margantsa*. Moscow: Nauka, 1983, pp. 24–26. (In Russ.).
3. Tolstoguzov N.V. Distribution of silicon and manganese between metal and slag in the production of manganese alloys. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1966, no. 2, pp. 56–62. (In Russ.).
4. Yakushevich N.F., Tolstoguzov N.V. etc. Research of the recovery of manganese oxide by carbon. In: *Proizvodstvo stali i ferrosplavov* [Production of steel and ferroalloys]. Issue 6. Novokuznetsk: 1969, pp. 3–11. (In Russ.).
5. Kim V.A., Akberdin A.A., Nikolai E.I. Installation for the study of equilibrium in metal-slag system by volumetric method. *Zavodskaya laboratoriya*. 1982, no. 8, pp. 52–54. (In Russ.).
6. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison - Wesley Inc., 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 252 p.).
7. Kulikov I.S. *Raskislenie splavov* [Alloy deoxidation]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
8. Ban'ya S., Dong-Shim. Application of the model of regular solutions to steel-smelting slags. In: *IX Sovetsko-yaponskii simpozium po fiziko-khimicheskim osnovam metallurgicheskikh protsessov* [IX Soviet-Japanese Symposium on the Physicochemical Basis of Metallurgical Processes]. Moscow: IMet AN SSSR, 1983, pp. 21–41. (In Russ.).
9. Chichko A.N., Andrianov N.V., Chichko A.A. etc. Experimental study of the equilibrium of phosphorus in steel smelting and possibility of its calculation. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2007, no. 10, pp. 19–22. (In Russ.).

10. Shirota Y., Katohgi K., Klein K., Engell H., Janke D. Phosphate Capacity of $FeO-Fe_2O_3-CaO-P_2O_5$ and $FeO-Fe_2O_3-CaO-CaF_2-P_2O_5$ Slags by Levitation Melting. *Transactions ISIJ*. 1985, vol. 25, pp. 1132–1140.

11. Zhmoidin G.I., Akberdin A.A., Kireeva G.M. Sulfur-absorbent ability and optical basicity of metallurgical slags. *Metally*. 1996, no. 3, pp. 3–12. (In Russ.).

12. Kim A.S., Akberdin A.A., Konurov U. Sorption ability of metallurgical slags. In: *Metallurgiya XXI veka – Sostoyanie i strategiya razvitiya: trudy mezhd. konf. Almaty, 3-5 okt. 2006* [Metallurgy of the XXI century – The state and development strategy, the works of the Int. Conf., Almaty, 3-5 October. 2006]. pp. 384–395. (In Russ.).

13. Stadnichenko D.V. *Izuchenie deazotatsii stali shlakovymi smesyami s vysokoi nitridnoi emkost'yu i reguliruemym urovnem okislennosti. Dis…kand. tekhn. nauk* [Study of deazotation steel slag mixtures with high nitride capacity and a regulated level of oxidation. Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 2000, 100 p. (In Russ.).

14. Mel'nik S.G. Influence of the sulphide capacity of refining slags on the efficiency of desulphurization of converter steel. *Metall i lit'e Ukrainy*. 2010, no. 11, pp. 17–19. (In Russ.).

15. Wagner C. The Concept of the Basicity of Slags. *Metal. Trans. B*. 1975, September, pp. 405–409.

16. Kulikov I.S. *Desul'furatsiya chuguna* [Desulfurization of cast iron]. Moscow: Metallurgizdat, 1962, 306 p. (In Russ.).

17. Lunev V.V., Averin V.V. *Sera i fosfor v stali* [Sulfur and phosphorus in steel]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 257 p. (In Russ.).

18. Burlakov V.I. On the issue of desulfurization on automatic transmission of low-silicon converter steel, deoxidized with aluminum. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2014, Issue 28, pp. 67–74. (In Russ.).

19. Zhmoidin G.I., Kulikov I.S. Sulfur-absorbent capacity of silicates and aluminosilicates of calcium. In: *Protsessy vosstanovleniya i plavleniya zheleza* [Processes of restoration and melting of iron]. Moscow: Nauka, 1965, pp. 62–74. (In Russ.).

20. NakamuraT., Ueda Y., Toguri J. A new development of the optical basicity. *J. Jap. Inst. Metals*. 1986, vol. 50, no. 5, pp. 456–461.

Information about the authors:

A.A. Akberdin, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory "Boron"*

U.K. Konurov, *Cand. Sci. (Eng.), Professor*

R.B. Sultangaziev, *Cand. Sci. (Eng.), Doctoral* (sulrus83@mail.ru)

Received February 21, 2017

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 46 – 53.
© 2018. *Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И.*

УДК 669.014

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe – Co, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОД

Александров А.А. [1], *к.т.н., старший научный сотрудник* (a.a.aleksandrov@gmail.com)
Дашевский В.Я. [1, 2], *д.т.н., профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих промышленных технологий, зав. лабораторией* (vdashev@imet.ac.ru)
Леонтьев Л.И. [1, 2, 3], *академик РАН, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, советник Президиума РАН* (lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)
[2] **Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**
(Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)
[3] **Президиум РАН**
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Fe–Co, содержащих углерод. Определены константы равновесия реакций взаимодействия углерода и кислорода, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава при 1873 К. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и углерода. В железокобальтовых расплавах углерод характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность углерода существенно возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В чистом кобальте она более, чем на порядок выше, чем в чистом железе. Продуктами реакции раскисления углеродом являются газообразные оксиды – монооксид (CO) и диоксид (CO_2) углерода. Протекание реакции взаимодействия углерода и кислорода, растворенных в расплаве, а, следовательно, раскислительная способность углерода зависят от общего давления газовой фазы над расплавом. Понижение давления газовой фазы существенно повышает раскислительную способность углерода. Минимально достигаемые концентрации кислорода для сплавов одного состава снижаются практически на порядок при понижении в 10 раз общего давления газовой фазы. Проведен расчет состава газовой фазы над расплавами системы Fe–Co и равновесных концентраций углерода и кислорода в расплаве при общем давлении газовой фазы, равном 1,0; 0,1 и 0,01 атм. Оптимальная концентрация кислорода (1 – 10 ppm) в расплавах системы Fe–Co в зависимости от общего давления газовой фазы (0,01 – 1 атм) достигается при содержаниях углерода от 0,01 до 1 %. Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих углерод, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний углерода по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки углерода приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве, причем, чем выше содержание кобальта в расплаве, тем резче возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления углерода в расплав.

Ключевые слова: железокобальтовые расплавы, кислород, углерод, термодинамический анализ, газовая фаза, давление, оксиды углерода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-46-53

Сплавы системы Fe–Co широко используются в современной технике. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Кислород, содержащийся в сплавах, снижает их служебные свойства. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является основной задачей процесса выплавки этих сплавов.

При выплавке сталей и сплавов в качестве раскислителей используются элементы, характеризующиеся сродством к кислороду более высоким, чем сродство к кислороду элементов, образующих основу сплава, в данном случае железа и кобальта. Одним из таких элементов является углерод.

Растворы кислорода и углерода в расплавах на основе железа и кобальта следует рассматривать как реальные, образование которых сопровождается тепловым эффектом и изменением энтропии [1]. Уравнения, описывающие поведение компонентов в реальных растворах, можно получить из уравнений для идеальных растворов путем замены концентраций соответствующими значениями активностей ($a = \gamma X$, где γ – коэффициент активности, X – мольная доля). Чтобы учесть взаимное влияние компонентов раствора на их термодинамические характеристики, пользуются аппаратом параметров взаимодействия $\left(\varepsilon_i^j = \dfrac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j}\right)$, которые предложил К. Вагнер [2]. Основу метода составляет разложение соответствующей избыточной термодинамической функции (ΔG_i, ΔH_i, ΔS_i) в ряд Тейлора. В большинстве случаев требуемая точность позволяет ограничиваться членами ряда нулевой и первой степени [3]

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\circ} + \sum \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} X_j = \ln \gamma_i^{\circ} \sum \varepsilon_i^j X_j .$$

Рассмотрим процесс раскисления металлического расплава углеродом. Продуктами реакции раскисления углеродом являются газообразные оксиды – монооксид (CO) и диоксид (CO_2) углерода [4]. Для протекания реакции раскисления важным условием возможности ее протекания является образование газового пузырька CO в расплаве (рассматриваем пузырек CO, поскольку газовая фаза, как будет показано ниже, содержит не более 5 % CO_2 при содержании углерода в расплаве более 0,03 %). Давление CO в пузырьке газа, необходимое для его образования, должно подчиняться условию

$$p_{CO} \geq \frac{2\sigma}{r} + \rho_{Me} hg + P,$$

где σ – поверхностное натяжение металла; r – радиус пузырька; ρ_{Me} – плотность металла; h – высота расплава над местом образования пузырька; P – общее давление газовой фазы над расплавом.

Таким образом, протекание реакции взаимодействия углерода и кислорода, растворенных в расплаве, а, следовательно, раскислительная способность углерода зависят от общего давления газовой фазы над расплавом.

Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких железе [5] и кобальте [6] позволяет оценить влияние углерода на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co. Реакция взаимодействия углерода и кислорода в железокобальтовых расплавах с образованием монооксида углерода

$$CO(г) = [C] + [O], \tag{1}$$

$$K_{(1)} = \frac{([\%\,C]f_C)([\%\,O]f_O)}{p_{CO}} \tag{1a}$$

может быть представлена как сумма реакций:

$$\begin{gathered} CO(г) = C(гр) + 1/2O_2(г), \\ \Delta G^{\circ}_{(2)} = 114\ 593 + 86{,}12T, \text{ Дж/моль [7]}; \end{gathered} \tag{2}$$

$$\begin{gathered} C(гр) = [C]_{1\,\%(Fe-Co)}, \\ \Delta G^{\circ}_{(3)} = RT\ln\left(\frac{\gamma^{\circ}_C M_{Fe-Co}}{100 M_C}\right); \end{gathered} \tag{3}$$

$$\begin{gathered} 1/2O_2 = [O]_{1\,\%(Fe-Co)}, \\ \Delta G^{\circ}_{(4)} = RT\ln\left(\frac{\gamma^{\circ}_O M_{Fe-Co}}{100 M_O}\right), \end{gathered} \tag{4}$$

где f_i – коэффициент активности; γ°_i – коэффициент активности при бесконечном разбавлении; M_i – молекулярная масса.

В качестве стандартного состояния для углерода и кислорода, растворенных в расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор. В качестве стандартного состояния для железа и кобальта, образующих концентрированный раствор – железокобальтовый расплав, выбраны чистые компоненты.

Молекулярная масса расплавов системы Fe–Co рассчитана по формуле

$$M_{Fe-Co} = M_{Fe}X_{Fe} + M_{Co}X_{Co},$$

а коэффициенты активности $\gamma^{\circ}_{C(Fe-Co)}$ и $\gamma^{\circ}_{O(Fe-Co)}$ – по уравнению [8]

$$\begin{aligned} \ln\gamma^{\circ}_{i(Fe-Co)} = {} & X_{Fe}\ln\gamma^{\circ}_{i(Fe)} + X_{Co}\ln\gamma^{\circ}_{i(Co)} + X_{Fe}X_{Co}\times \\ & \times\Big[X_{Co}\left(\ln\gamma^{\circ}_{i(Co)} - \ln\gamma^{\circ}_{i(Fe)} + \varepsilon^{Fe}_{i(Co)}\right) + \\ & + X_{Fe}\left(\ln\gamma^{\circ}_{i(Fe)} - \ln\gamma^{\circ}_{i(Co)} + \varepsilon^{Co}_{i(Fe)}\right)\Big]. \end{aligned}$$

Значения коэффициентов активности γ°_C и γ°_O для железа и кобальта и рассчитанные для железокобальтовых сплавов приведены в табл. 1. В расчетах использовали следующие значения параметров взаимодействия: $\varepsilon^{Co}_{C(Fe)} = 1{,}765$ [5]; $\varepsilon^{Co}_{O(Fe)} = 1{,}9$ [5]; $\varepsilon^{Fe}_{C(Co)} = -0{,}23$ [6]; $\varepsilon^{Fe}_{O(Co)} = -4{,}1$ [6].

При взаимодействии кислорода и углерода в расплаве, наряду с образованием монооксида углерода, имеет место также реакция образования диоксида углерода

$$CO_2(г) = [C] + 2[O], \tag{5}$$

$$K_{(5)} = \frac{([\%\,C]f_C)([\%\,O]f_O)^2}{p_{CO_2}}, \tag{5a}$$

которая может быть представлена как сумма реакции (3) и реакций:

$$\begin{gathered} CO_2(г) = C(гр) + O_2(г), \\ \Delta G^{\circ}_{(6)} = 396\ 720 - 0{,}084T, \text{ Дж/моль [6]}; \end{gathered} \tag{6}$$

$$\begin{gathered} O_2 = 2[O]_{1\,\%(Fe-Co)}, \\ \Delta G^{\circ}_{(7)} = 2RT\ln\left(\frac{\gamma^{\circ}_O M_{Fe-Co}}{100 M_O}\right). \end{gathered} \tag{7}$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакций (1) и (5) при различных содержаниях кобальта в расплаве при 1873 К показаны в табл. 1 и на рис. 1. Значения констант равновесия приведены для реакций взаимодействия углерода с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным. Как видно из приведенных данных, по мере увеличения содержания кобальта в расплаве величина констант равновесия реакций (1) и (5) существенно снижается, а, следовательно, снижаются равновесные концентрации кислорода и углерода в расплаве. Это можно объяснить существенным ослаблением сил связей в расплаве атомов кислорода ($\gamma^{\circ}_{O(Fe)} = 0{,}0103$ [5], $\gamma^{\circ}_{O(Co)} = 0{,}161$ [6]) и атомов углерода ($\gamma^{\circ}_{C(Fe)} = 0{,}538$ [5], $\gamma^{\circ}_{C(Co)} = 1{,}74$ [6]) по

Таблица 1

Значения констант равновесия реакций (1) и (5), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe–Co–O–C при 1873 К

Table 1. **Equilibrium constants for reactions (1) and (5), activity coefficients, and interaction parameters for the Fe–Co–O–C melts at 1873 K**

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
M_{Fe-Co}	55,847	56,438	57,042	57,659	58,289	58,933
X_{Fe}	1	0,808	0,613	0,413	0,209	0
X_{Co}	0	0,192	0,387	0,587	0,791	1
$\lg K_{(1)}$	–2,651	–2,968	–3,297	–3,644	–4,011	–4,403
$\lg K_{(5)}$	–2,572	–3,058	–3,582	–4,159	–4,806	–5,543
$\overset{\circ}{\gamma}_C$	0,538 [5]	0,746	1,007	1,300	1,572	1,740 [6]
$\overset{\circ}{\gamma}_O$	0,0103 [5]	0,0151	0,0233	0,0392	0,0738	0,161 [6]
e_O^O	–0,170 [5]	–0,139	–0,106	–0,073	–0,037	0 [6]
e_C^C	0,243 [5]	0,257	0,272	0,287	0,303	0,320 [9]
e_O^C	–0,421 [5]	–0,476	–0,533	–0,593	–0,655	–0,720 [6]
e_C^O	–0,32 [5]	–0,361	–0,403	–0,447	–0,492	–0,540 [6]

мере возрастания содержания кобальта. Для сравнения на рис. 1 приведены значения констант равновесия реакций (1) и (5) для расплавов системы Fe–Ni [10]. Близкие значения констант реакций взаимодействия углерода и кислорода в расплавах систем Fe–Co и Fe–Ni говорят о том, что в этих расплавах раскислительная способность углерода также близка.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием углерода, для реакции (1) может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\%\,O]_{Fe-Co} = \lg K_{(1)} + \lg p_{CO} - \lg[\%\,C] - \\ -\left[e^C_{C(Fe-Co)} + e^C_{O(Fe-Co)}\right][\%\,C] - \\ -\left[e^O_{O(Fe-Co)} + e^O_{C(Fe-Co)}\right][\%\,O]. \quad (8)$$

Величину [% O] в правой части уравнения (8) в соответствии с уравнением (1*a*) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(1)}p_{CO}}{[\%\,C]f_C f_O}\right)$. При $[\%\,O] \to 0$ $f_O \to 1$. В связи с малостью величины [% O] можно принять $\left(\frac{K_{(1)}p_{CO}}{[\%\,C]f_C f_O}\right) \approx \left(\frac{K_{(1)}p_{CO}}{[\%\,C]f_C}\right)$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [7]. Тогда уравнение (8) примет вид

$$\lg[\%\,O]_{Fe-Co} = \lg K_{(1)} + \lg p_{CO} - \lg[\%\,C] - \\ -\left[e^C_{C(Fe-Co)} + e^C_{O(Fe-Co)}\right][\%\,C] - \\ -\left[e^O_{O(Fe-Co)} + e^O_{C(Fe-Co)}\right]\left(\frac{K_{(1)}p_{CO}}{[\%\,C]f_C}\right). \quad (9)$$

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием углерода, для реакции (5) может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\%\,O]_{Fe-Co} = \frac{1}{2}\left\{\lg K_{(5)} + \lg p_{CO_2} - \lg[\%\,C] - \\ -\left[e^C_{C(Fe-Co)} + 2e^C_{O(Fe-Co)}\right][\%\,C] - \\ -\left[2e^O_{O(Fe-Co)} + e^O_{C(Fe-Co)}\right]\left(\frac{K_{(5)}p_{CO_2}}{[\%\,C]f_C}\right)^{1/2}\right\}. \quad (10)$$

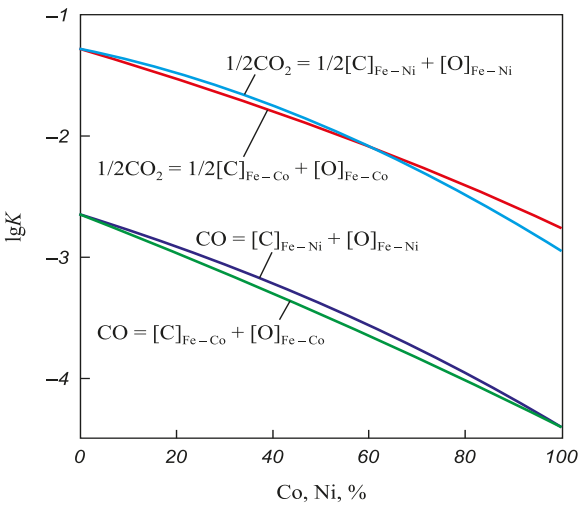


Рис. 1. Зависимость констант равновесия реакций (1) и (5) для расплавов систем Fe–Co и Fe–Ni от состава основы сплава при 1873 К

Fig. 1. Dependence of the equilibrium constants for reactions (1) and (5) for Fe–Co and Fe–Ni melts on the alloy base at 1873 K

Газовая фаза над расплавом содержит оксиды CO и CO_2. Решая совместно уравнения (9) и (10) и пренебрегая членами уравнений с параметрами взаимодействия в связи с их малостью, получим

$$\lg\left(\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}\right) = \lg[\%\,C] - 2\lg K_{(1)} + \lg K_{(5)}.$$

С учетом того, что $P = p_{CO} + p_{CO_2}$, можно рассчитать парциальные давления оксида и диоксида углерода над расплавом при различном общем давлении газовой фазы. В табл. 2 – 4 приведены результаты расчета состава газовой фазы для сплавов системы Fe – Co при общем давлении газовой фазы *P*, равном 1,0; 0,1 и 0,01 атм.

Равновесные концентрации кислорода и углерода для сплавов Fe – Co при различных содержаниях кобальта рассчитаны по уравнению (9). Поскольку содержание CO_2 в газовой фазе незначительно – не более 5 % при содержании углерода в расплаве более 0,03 % (табл. 2 – 4), расчет проведен только для реакции образования CO (1). Использованные в расчетах величины параметров взаимодействия $e^{C}_{C(Fe-Co)}$, $e^{C}_{O(Fe-Co)}$, $e^{O}_{O(Fe-Co)}$ и $e^{O}_{C(Fe-Co)}$ для расплавов системы Fe – Co приведены в табл. 1. Поскольку расплавы системы Fe – Co характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения [11], значения параметров $\varepsilon^{j}_{i(Fe-Co)}$ определены по уравнению

$$\varepsilon^{j}_{i(Fe-Co)} = \varepsilon^{j}_{i(Fe)} X_{Fe} + \varepsilon^{j}_{i(Co)} X_{Co}.$$

Полученные зависимости растворимости кислорода от содержания углерода в расплавах системы Fe – Co приведены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность углерода по мере увеличения содержания кобальта в расплаве возрастает. Понижение давления газовой фазы существенно повышает раскислительную способность углерода. Минимально достигаемые концентрации кислорода для сплавов одного состава снижаются практически на порядок при понижении общего давления газовой фазы в 10 раз.

Для железокобальтовых сплавов при давлении газовой фазы в 1 атм концентрация кислорода порядка 10 ppm достигается при содержании углерода 1 – 2 % (рис. 2, *а*). Следовательно, углерод в качестве элемента-раскислителя можно использовать только для сплавов со сравнительно высоким содержанием углерода, таких как, например, сверхтвердые сплавы на основе кобальта – стеллиты (1 – 3 % C) [12] и содержащие кобальт быстрорежущие инструментальные стали (0,5 – 0,8 % C) [13].

При давлении газовой фазы 0,1 атм концентрация кислорода порядка 1 – 10 ppm достигается при содержании углерода ~0,2 – 0,5 % (рис. 2, *б*). Углерод при таком давлении газовой фазы можно использовать в качестве элемента-раскислителя для сплавов на основе кобальта, работающих в условиях высоких напряжений и температур, таких, например, как сплав HE-1049 (0,4 % C) [14].

Сплавы системы Fe – Co широко применяются для изготовления магнитотвердых и магнитомягких ма-

Таблица 2

Состав газовой фазы над расплавами Fe – Co при *P* = 1 атм и 1873 К, %

Table 2. **The gaseous phase composition above Fe – Co melts at *P* = 1 atm and 1873 K, %**

[C], %	Fe	Fe – 20 % Co	Fe – 40 % Co	Fe – 60 % Co	Fe – 80 % Co	Co
0,01	–	89,391 / 10,609	91,803 / 8,197	93,488 / 6,512	94,552 / 5,448	95,077 / 4,923
0,02	92,106 / 7,894	94,119 / 5,881	95,560 / 4,440	96,529 / 3,471	97,126 / 2,874	97,416 / 2,584
0,05	96,532 / 3,468	97,477 / 2,523	98,127 / 1,873	98,553 / 1,447	98,810 / 1,190	98,934 / 1,066
0,10	98,205 / 1,795	98,706 / 1,294	99,046 / 0,954	99,266 / 0,734	99,398 / 0,602	99,461 / 0,539
0,20	99,086 / 0,914	99,345 / 0,655	99,518 / 0,482	99,630 / 0,370	99,697 / 0,303	99,729 / 0,271
0,50	99,631 / 0,369	99,736 / 0,264	99,806 / 0,194	99,851 / 0,149	99,878 / 0,122	99,891 / 0,109
1,00	99,815 / 0,185	99,868 / 0,132	99,903 / 0,097	99,926 / 0,074	99,939 / 0,061	99,946 / 0,054
2,00	99,907 / 0,093	99,934 / 0,066	99,951 / 0,049	99,963 / 0,037	99,970 / 0,030	99,973 / 0,027

Примечание: в числителе содержание CO, в знаменателе – CO_2.

Таблица 3

Состав газовой фазы над расплавами Fe–Co при *P* = 0,1 атм и 1873 К, %

Table 3. **The gaseous phase composition above Fe–Co melts at *P* = 0.1 atm and 1873 K, %**

[C], %	Fe	Fe – 20 % Co	Fe – 40 % Co	Fe – 60 % Co	Fe – 80 % Co	Co
0,01	98,205 1,795	98,706 1,294	99,046 0,954	99,266 0,734	99,398 0,602	99,416 0,539
0,02	99,086 0,914	99,345 0,655	99,518 0,482	99,630 0,370	99,697 0,303	99,729 0,271
0,05	99,631 0,369	99,736 0,264	99,806 0,194	99,851 0,149	99,878 0,122	99,891 0,109
0,10	99,815 0,185	99,868 0,132	99,903 0,097	99,626 0,074	99,939 0,061	99,946 0,054
0,20	99,907 0,093	99,934 0,066	99,951 0,049	99,963 0,037	99,970 0,030	99,973 0,027
0,50	99,963 0,037	99,973 0,027	99,981 0,019	99,985 0,015	99,988 0,012	99,989 0,011
1,00	99,981 0,019	99,987 0,013	99,990 0,010	99,993 0,007	99,994 0,006	99,995 0,005
2,00	99,991 0,009	99,993 0,007	99,995 0,005	99,996 0,004	99,997 0,003	99,997 0,003

Примечание: в числителе содержание CO, в знаменателе – CO_2.

Таблица 4

Состав газовой фазы над расплавами Fe–Co при *P* = 0,01 атм и 1873 К, %

Table 4. **The gaseous phase composition above Fe–Co melts at *P* = 0.01 atm and 1873 K, %**

[C], %	Fe	Fe – 20 % Co	Fe – 40 % Co	Fe – 60 % Co	Fe – 80 % Co	Co
0,01	99,8146 0,1854	99,8676 0,1324	99,9029 0,0971	99,9256 0,0744	99,9391 0,0609	99,9456 0,0544
0,02	99,9071 0,0929	99,9337 0,0663	99,9514 0,0486	99,9628 0,0372	99,9696 0,0304	99,9728 0,0272
0,05	99,9628 0,0372	99,9735 0,0265	99,9806 0,0194	99,9851 0,0149	99,9878 0,0122	99,9891 0,0109
0,10	99,9814 0,0186	99,9867 0,0133	99,9903 0,0097	99,9926 0,0074	99,9939 0,0061	99,9946 0,0054
0,20	99,9907 0,0093	99,9934 0,0066	99,9951 0,0049	99,9963 0,0037	99,9970 0,0030	99,9973 0,0027
0,50	99,9963 0,0037	99,9973 0,0027	99,9981 0,0019	99,9986 0,0015	99,9988 0,0012	99,9989 0,0011
1,00	99,9981 0,0019	99,9987 0,0013	99,9990 0,0010	99,9993 0,0007	99,9994 0,0006	99,9995 0,0005
2,0	99,9991 0,0009	99,9993 0,0007	99,9995 0,0005	99,9996 0,0004	99,9997 0,0003	99,9997 0,0003

Примечание: в числителе содержание CO, в знаменателе – CO_2.

териалов, которые содержат 0,03 – 0,05 % C [15, 16]. Использовать углерод в качестве раскислителя при выплавке этих сплавов можно при давлении газовой фазы порядка 0,01 атм. В этом случае при требуемом содержании углерода в сплаве возможно получить концентрацию кислорода в расплаве ≤ 1 ppm (рис. 2, *в*).

Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих углерод, проходят через

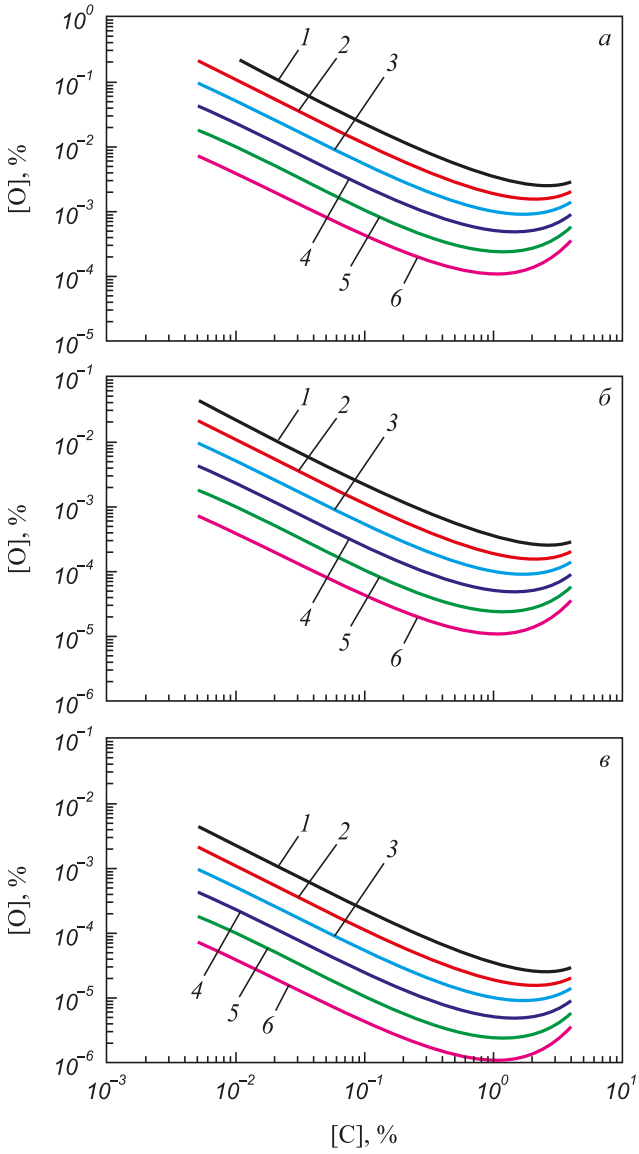


Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Fe–Co от содержания углерода при общем давлении газовой фазы P, равном 1,0 (*а*); 0,1 (*б*) и 0,01 атм (*в*) и 1873 К при Co, %: *1* – 0; *2* – 20; *3* – 40; *4* – 60; *5* – 80; *6* – 100

Fig. 2. Dependence of the oxygen concentration in Fe–Co melts on the carbon content at total pressure of the gaseous phase P, of 1.0 (*a*); 0.1 (*б*) and 0.01 atm (*в*) and 1873 K Co, %: *1* – 0; *2* – 20; *3* – 40; *4* – 60; *5* – 80; *6* – 100

минимум (рис. 2). Содержания углерода, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [17]

$$[\%\,R]' = -\frac{1}{2{,}3}\frac{m}{\left(me_R^R + ne_O^R\right)}, \qquad (11)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида R_mO_n. В случае оксида CO уравнение (11) примет вид

$$[\%\,C]' = -\frac{1}{2{,}3}\frac{1}{\left(e_C^C + e_O^C\right)}. \qquad (11a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (11*а*) значения содержаний углерода в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Co, %	[% C]′	[% O]$_{min}$		
		P = 1 атм	P = 0,1 атм	P = 0,01 атм
0	2,443	$2{,}49\cdot10^{-3}$	$2{,}49\cdot10^{-4}$	$2{,}49\cdot10^{-5}$
20	1,987	$1{,}48\cdot10^{-3}$	$1{,}48\cdot10^{-4}$	$1{,}48\cdot10^{-5}$
40	1,664	$8{,}25\cdot10^{-4}$	$8{,}25\cdot10^{-5}$	$8{,}25\cdot10^{-6}$
60	1,423	$4{,}34\cdot10^{-4}$	$4{,}35\cdot10^{-5}$	$4{,}35\cdot10^{-5}$
80	1,236	$2{,}15\cdot10^{-4}$	$2{,}15\cdot10^{-5}$	$2{,}15\cdot10^{-6}$
100	1,087	$9{,}88\cdot10^{-5}$	$9{,}89\cdot10^{-6}$	$9{,}89\cdot10^{-7}$

Как видно из приведенных данных, по мере повышения содержания кобальта в расплаве содержание углерода в точках минимума снижается от железа к кобальту.

Выводы. В железокобальтовых расплавах углерод характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность углерода существенно возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В чистом кобальте она более, чем на порядок выше, чем в чистом железе.

Понижение давления газовой фазы существенно повышает раскислительную способность углерода. Минимально достигаемые концентрации кислорода для сплавов одного состава снижаются практически на порядок при понижении в 10 раз общего давления газовой фазы.

Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих углерод, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний углерода по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки бора приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве, причем, чем выше содержание кобальта в расплаве, тем резче возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления углерода в расплав.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургиздат, 1963. – 676 с.
2. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
3. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
4. Карасев Р.А., Самарин А.М. К вопросу об активности углерода и кислорода в расплавах железо – углерод – кислород // Изв. АН СССР. ОТН. 1953. № 8. С. 1130 – 1136.
5. Steelmaking Data Sourcebook. – N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.
6. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No 2. P. 123 – 127.
7. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

8. Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. Vol. 81. No. 7. S. 513 – 518.
9. Katsnelson A.V., Dashevskiy V.Ya., Kashin V.I. Carbon activity in Fe-, Co-, Ni- and Mn-based melts at 1873 K // Steel Research. 1993. Vol. 64. No 4. P. 197 – 202.
10. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of oxygen in carbon-containing Fe-Ni Melts // Rare Metals. 2009. Vol. 28. October. Spec. Issue. P. 383 – 387.
11. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins etc. Metals Park, Ohio: Amer. Sos. Metals, 1973. – 1435 p.
12. Фурман И.Е. Совершенствование составов и способов литья кобальтовых стеллитов: Автореф. … канд. техн. наук. – Екатеринбург: ГОУ ВГГО УГТУ-УПИ, 2007. – 23 с.
13. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
14. Гапонова О.П., Будник А.Ф. Сталі та сплави з особливими властивостями. – Суми: Сумський державний університет, 2014. – 240 с.
15. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. – М.: Энергия, 1980. – 224 с.
16. Hilzinger R., Rodewald W. Magnetic Materials. Erlangen, Germany: Publicis Publ. 2013. – 608 p.
17. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe-Co // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 33 – 41.

Поступила 24 марта 2017 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 46–53.

OXYGEN SOLUBILITY IN CARBON-CONTAINING Fe – Co MELTS

***A.A. Alexandrov*[1], *V.Ya. Dashevskii*[1, 2], *L.I. Leont'ev*[1, 2, 3]**

[1] Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia
[2] National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia
[3] Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in carbon-containing Fe – Co melts has been carried out. The equilibrium constants of interaction of carbon and oxygen, the activity coefficients at infinite dilution, and the interaction parameters for melts of different composition at 1873 K were determined. The dependences of the oxygen solubility on the contents of cobalt and carbon in the studied melts were calculated. Carbon has a high affinity for oxygen in iron-cobalt melts. Deoxidation ability of carbon increases significantly with the increasing of cobalt content in the melt. Deoxidation ability of carbon in pure cobalt more than an order of magnitude higher than that in pure iron. Reaction products of carbon deoxidation are gaseous oxides – monoxide (CO) and carbon dioxide (CO_2). The interaction reaction of carbon and oxygen dissolved in the melt, and hence deoxidation ability of carbon depends on the total pressure of the gaseous phase above the melt. Deoxidation ability of carbon increases significantly with the gaseous phase pressure lowering. The minimum oxygen concentration achieved for alloys of the same composition decreased practically an order of magnitude at decrease 10 times the total pressure of the gaseous phase. The gaseous phase composition above Fe – Co melts and equilibrium carbon and oxygen concentrations in the melt at a total pressure of the gaseous phase *P*, of 1.0; 0.1 and 0.01 atm were calculated. Optimum oxygen concentration (1 – 10 ppm) in Fe – Co melts, depending on the total pressure of the gaseous phase (0.01 – 1 atm) is achieved at carbon contents from 0.01 to 1 %. The curves of the oxygen solubility in carbon-containing iron-cobalt melts pass through a minimum, which shifts toward lower carbon contents with increasing cobalt content in the melt. Further carbon additions leads to an increase in the oxygen concentration of the melt so that the higher cobalt content of the melt, the steeper the increase in the oxygen content after the minimum as carbon is added to the melt.

Keywords: iron-cobalt melts, oxygen, carbon, thermodynamic analysis, gaseous phase, pressure, carbon oxides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-46-53

REFERENCES

1. Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Moscow: Metallurgizdat, 1963, 676 p. (In Russ.).
2. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley press, 1952. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
3. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
4. Karasev R.A., Samarin A.M. On carbon and oxygen activity in iron – carbon – oxygen melts. *Izv. AN SSSR. OTN.* 1953, no. 8, pp. 1130–1136. (In Russ.).
5. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988, 325 p.
6. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
7. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
8. Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd* .1990, vol. 81, no. 7, S. 513–518.
9. Katsnelson A.V., Dashevskiy V.Ya., Kashin V.I. Carbon activity in Fe-, Co-, Ni- and Mn-based melts at 1873 K. *Steel Research*. 1993, vol. 64, no. 4, pp. 197–202.
10. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of oxygen in carbon-containing Fe-Ni Melts. *Rare Metals*. 2009, vol. 28, October, Spec. Issue, pp. 383–387.
11. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. etc. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Metals Park, Ohio: Amer. Sos. Metals, 1973, 1435 p.
12. Furman I.E. *Sovershenstvovanie sostavov i sposobov lit'ya kobal'tovykh stellitov: avtoref. ... kand. tekhn. nauk* [Improved compositions and methods of casting stellite cobalt: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Ekaterinburg: GOU VGGO UGTU-UPI, 2007, 23 p. (In Russ.).
13. Gulyaev A.P. *Metallovedenie* [Metal science] Moscow: Metallurgiya, 1986, 544 p. (In Russ.).
14. Gaponova O.P., Budnik A.F. *Stali ta splavi z osoblivimi vlastivostyami* [Steels and alloys with special properties]. Sumi: Sums'kii derzhavnii universitet, 2014, 240 p. (In Ukr.).
15. Sergeev V.V., Bulygina T.I. *Magnitotverdye materialy* [Hard magnetic materials]. Moscow: Energiya, 1980, 224 p. (In Russ.).
16. Hilzinger R., Rodewald W. *Magnetic materials*. Erlangen, Germany: Publicis Publ., 2013, 608 p.

17. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions at complex deoxidation of the Fe-Co melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

Information about the authors:

A.A. Alexandrov, *Cand. Sci.(Eng.), Senior Researcher*
(a.a.aleksandrov@gmail.com)

V.Ya. Dashevskii, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies", Head of the Laboratory* (vdashev@imet.ac.ru)

L.I. Leont'ev, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher*
(lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

Received March 24, 2017

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 54 – 62.
© 2017. *Исаев Г.А., Магидсон И.А., Смирнов Н.А.*

УДК 669.18.046: 537.311.3

СОСТАВ АНСАМБЛЯ ИОНОВ И ИХ ПОДВИЖНОСТЬ В НЕКОТОРЫХ ШЛАКАХ ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ

Исаев Г.А., *к.т.н., доцент кафедры материаловедения* (Isaev1946@mail.ru)
Магидсон И.А., *к.т.н., доцент кафедры физики*
Смирнов Н.А., *д.т.н., профессор кафедры «Технология и оборудование металлургических процессов»*

Московский государственный машиностроительный университет
(107023, Россия, Москва, ул. Б. Семеновская, д. 38)

Аннотация. Исследованы высокоизвестковые синтетические шлаки, предназначенные для рафинирования стали в агрегате ковш-печь. Шлаковые смеси содержали, % (по массе): 60 CaO; 7 и 8 MgO; 7 – 23 Al_2O_3; 9 – 18 SiO_2 с добавками 8 CaF_2 и 5 – 15 Na_2O. Для расчета состава анионной подсистемы шлаковых расплавов использован один из вариантов полимерной теории. По известным константам полимеризации в бинарных системах вычислены по известной схеме среднелогарифмические константы полимеризации K_p^* для многокомпонентных расплавов. В диапазоне температур 1500 – 1600 °C $K_p^* \approx 10^{-3} - 10^{-2}$. Степень полимеризации расплавов при данных температурах равна $3\cdot10^{-4} - 8\cdot10^{-3}$. В максимально полимеризованном расплаве ионные доли димеров $Si_2O_7^{6-}$ и $Al_2O_7^{8-}$ не превышают 0,1 и 1,5 % от ионных долей соответствующих мономеров. Поэтому с погрешностью ≈ 2 % приняли, что структурными единицами анионной подсистемы являются мономеры AlO_4^{5-}, SiO_4^{4-} и простые ионы O^{2-} и F^- (шлак № 7). Катионная подсистема состоит из ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ и Al^{3+}, которые находятся в октаэдрической координации с кислородом (менее 3 % всех атомов Al). Во всех расплавах концентрация ионов «свободного» кислорода O^{2-} и Ca^{2+} близки друг другу, в половине случаев ионов O^{2-} больше, чем Ca^{2+}. Данные авторов по удельной электропроводности и плотности использованы для расчета усредненных по всем катионам подвижности U и коэффициента самодиффузии D. Повышение температуры от 1500 до 1600 °C увеличивает U и D во всех шлаках в среднем на 50 и 60 % соответственно. Увеличение взаимного замещения компонентов в шлаковых смесях $M = \frac{n(Na_2O,\ CaF_2)}{n(Al_2O_3 + SiO_2)}$, моль/моль, при 1600 °C повышает U, м²/(В·с), и D, м²/с, с $1{,}14\cdot10^{-8}$ до $1{,}46\cdot10^{-8}$ и с $9{,}2\cdot10^{-10}$ до $12{,}8\cdot10^{-10}$ ($0 \le M \le 1{,}1$, шлаки № 1 – 6); с $1{,}01\cdot10^{-8}$ до $1{,}66\cdot10^{-8}$ и с $8{,}2\cdot10^{-10}$ до $14{,}3\cdot10^{-10}$ ($0{,}25 \le M \le 0{,}65$, шлаки № 7 – 10). Температурную зависимость U и D можно аппроксимировать уравнением Аррениуса с энергиями активации E_U и E_D. Увеличение M в тех же пределах уменьшает E_U с 146 до 100 кДж/моль (шлаки № 1 – 6) и с 124,5 до 109 кДж/моль (шлаки № 7 – 10). В тех же шлаках E_D уменьшается с 159 до 116,5 кДж/моль и с 139,5 до 124 кДж/моль. Среднеарифметические значения E_U и E_D коррелируют со средним расстоянием между катионами в расплавах. По предложенной альтернативной модели проводимости ионы O^{2-} также могут переносить электрический заряд. Предварительные оценки показали, что число переноса кислорода при 1600 °C в некоторых шлаках может быть более 0,1.

Ключевые слова: высокоизвестковые синтетические шлаки, анионная и катионная подсистемы, полимерная теория, константа и степень полимеризации, подвижность и коэффициент самодиффузии катионов, энергия активации, частичное замещение компонентов, число переноса кислорода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-54-62

Скорость и полнота удаления из металла вредных примесей во многом зависит от физико-химических и транспортных свойств шлаковой фазы. Поэтому изучение строения и подвижности частиц, образующих катионную и анионную подсистемы расплава, и их зависимостей от химического состава шлаков представляет определенный интерес для совершенствования процессов рафинирования как рядовых, так и качественных сталей, что актуально в настоящее время.

Полимерообразующие оксиды алюминия и кремния входят в шихту многих синтетических рафинировочных шлаков. Известное представление об атомном строении сложных анионов в таких шлаковых расплавах, их форме и размерах может дать полимерная теория в различных ее вариантах. Тогда как данные о диффузионной подвижности частиц должны быть получены экспериментально.

Наиболее близкими по составу к высокоизвестковым шлакам, изученным в настоящей работе, являются расплавы системы CaO – Al_2O_3 – SiO_2 (MgO). Данные о самодиффузии Al, Ca, Si и O и диффузии Mn, Fe, Ni, Co, Ti, V, Cr, Nb, P и S в этих расплавах приведены в монографии [1] и отдельных работах, например [2 – 4]. В данных работах изучались шлаки, содержащие, как правило (CaO) ≤ 43 % (по массе) и (SiO_2) ≈ 38 – 47 % (по массе), что не позволяет отнести их к высокоизвестковым. В большинстве случаев эксперименты проводились при температуре ниже 1800 К, что недостаточно для эффективного рафинирования от серы и кислорода.

Исследование диффузии в жидких шлаках сопряжено с определенными трудностями, основные из которых – высокая агрессивность расплава, задача подавления конвекции и создание однородного температурного

поля. Данные о диффузионной подвижности заряженных частиц можно получить, измеряя электропроводность расплава. При этом указанные трудности и погрешности измерений проще минимизировать, а иногда устранить [5].

При униполярной проводимости величина удельной электропроводности позволяет определить, с точностью до корреляционного множителя f, коэффициент диффузии мигрирующего иона (в силикатах часто $f \approx 0{,}5$). Если же мигрируют одновременно ионы разных типов, то можно рассчитать подвижность и коэффициент диффузии, усредненные по этим типам ионов. Из приведенных в работе [1] данных видно, что коэффициенты диффузии ионов равного заряда не сильно отличаются друг от друга. Поэтому усредненные величины могут служить показателем диффузионной подвижности в шлаковом расплаве.

В настоящей работе с помощью полимерной теории [6 – 9] рассчитан состав анионной подсистемы ряда высокоизвестковых синтетических шлаков, применяемых для рафинирования стали в агрегате ковш-печь и определены их кинетические параметры: подвижность и коэффициент самодиффузии, усредненные по всем типам катионов.

В табл. 1 приведен химический состав шлаковых смесей. Формирующиеся из смесей № 1 – 6 шлаки (группа I) используют в случае раскисления стали алюминием, а из смесей № 7 – 10 (группа II) – при раскислении стали кремнием. Замена в базовых композициях оксидов Al_2O_3 или SiO_2 оксидом натрия Na_2O повышает жидкоподвижность шлаков при отказе от CaF_2 [10], снижает стоимость и улучшает экологию процессов рафинирования.

Основные параметры полимерной теории – константы равновесия реакций полимеризации (константы полимеризации K_p) бинарных систем. Значения K_p взяты из работ [11] (системы $CaO-SiO_2$ и $CaO-Al_2O_3$ при 1500, 1550 и 1600 °С) и [12] (системы Na_2O-SiO_2, $Na_2O-Al_2O_3$, $MgO-SiO_2$ и $MgO-Al_2O_3$ при 1600 °С). Величина K_p для системы $MgO-Al_2O_3$ скорректирована с учетом результатов работы [11] и принята равной 0,078 вместо 0,055 (по данным работы [12]). При температурах 1500 и 1550 °С значения K_p для последних четырех систем вычисляли по уравнению Вант-Гоффа

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Здесь ΔH – энтальпия гипотетической реакции образования одного моля жидкого (переохлажденного) метасиликата или метаалюмината из жидких, также переохлажденных оксидов, в которой «исчезает» 1 моль «свободного» кислорода O^{2-} и которая, согласно [13], обратна реакции полимеризации, в которой, напротив, «высвобождается» 1 моль O^{2-} вследствие образования мостиковой связи. Тогда энтальпия реакции полимеризации $\Delta H_p = -\Delta H$.

При расчетах ΔH использовали справочные данные [14, 15] и метод подобия для вычисления недостающих энтропий и энтальпий плавления.

Таблица 1

Химический состав шлаковых композиций по шихте, % (по массе) (кроме CaO и MgO) и параметры удельной электропроводности æ шлаковых расплавов [22] (№ 1 − 6 – шлаки группы I, № 7 − 10 – шлаки группы II). Все шлаковые смеси содержали, % (по массе): 60 CaO; 8 (смеси № 1 − 6) или 7 (смеси № 7 − 10) MgO

Table 1. **Chemical composition of slag mixtures, % mass. (except CaO and MgO) and parameters of specific conductivity æ of the slag melts [23]; 1 – 6 – slag melts of group I, 7 – 10 – slag melts of group II. All slag mixtures had, % mass.: CaO – 60, MgO – 8 (mixtures 1 – 6) or 7 (mixtures 7 – 10)**

Номер шлакового расплава	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaF_2	$E_{æ}$, кДж/моль	$æ_0$, 10^4 Ом$^{-1}$·м$^{-1}$	æ, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$		
							1500 °С	1550 °С	1600 °С
1	23	9	0	–	122,40	22,160	47,94	60,43	75,23
2	18	9	5	–	107,60	7,920	53,55	65,42	79,07
3	15	9	8	–	96,90	4,400	61,62	73,78	87,51
4	13	9	10	–	79,85	1,535	68,15	79,06	91,00
5	11	9	12	–	75,80	1,240	72,51	83,50	95,43
6	8	9	15	–	78,30	1,620	79,93	92,47	106,15
7	7	18	0	8	108,90	7,485	46,35	56,72	68,75
8	7	18	8	0	101,10	5,410	56,61	68,35	81,65
9	7	16	10	0	95,70	4,785	72,55	86,69	102,50
10	7	14	12	0	92,20	4,330	83,33	98,92	116,35

По предложенной ранее схеме [16] вычислили среднелогарифмические константы полимеризации K_p^* [12] многокомпонентных расплавов, степень их полимеризации α и ионные доли «свободного» кислорода $N_{O^{2-}}$. В шлаке № 7 CaF_2 считали добавкой, мало влияющей на степень полимеризации. В расчетах учитывали, что в тетраэдрической координации с кислородом, подобно ионам Si^{4+}, находятся не все ионы Al^{3+}, а лишь доля q. Эмпирическую формулу для q нашли из анализа координационных чисел Al – O в расплавах $CaO-Al_2O_3$ [17]: $q = 1{,}009 - 0{,}421\exp(-3{,}8797X_{CaO})$, где X_{CaO} – молярная доля CaO в шихте шлака. Долю $(1 - q)$ ионов Al^{3+} посчитали «свободными» и входящими в катионную подсистему.

Результаты расчетов показывают (табл. 2), что на величинах K_p^* и α гораздо сильнее сказывается степень замещения полимерообразующего оксида оксидом натрия, чем температура. Разница значений $N_{O^{2-}}$ при 1500 и 1600 °С не превышает 0,35 %, поэтому последние приведены при средней температуре 1550 °С.

Все расплавы являются слабо полимеризованными жидкостями: $\alpha < 10^{-2}$. Даже в максимально полимеризованном расплаве № 1 ионные доли димеров $Si_2O_7^{6-}$ и $Al_2O_7^{8-}$ не превышают 0,1 и 1,5 % ионных долей соответствующих мономеров. Поэтому с погрешностью ≈ 2 % можно принять, что структурными единицами анионной подсистемы являются мономеры SiO_4^{4-}, AlO_4^{5-} и простые ионы O^{2-} и F^- (расплав № 7). В таком случае выполняются следующие равенства:

$$N_{O^{2-}} + N_{SiO_4^{4-}} + N_{AlO_4^{5-}} = 1 \text{ (не считая ионов } F^-\text{)};$$

$$\frac{2qn_{Al_2O_3}}{n_{SiO_2}} = g = \frac{N_{AlO_4^{5-}}}{N_{SiO_4^{4-}}}; \qquad (1)$$

$$N_{SiO_4^{4-}} = \frac{1 - N_{O^{2-}}}{1 + g}, \qquad (2)$$

где $n_{Al_2O_3}$ и n_{SiO_2} – числа молей оксидов Al_2O_3 и SiO_2 в 1 кг шихты шлака.

В табл. 2 представлены вычисленные по уравнениям (1) и (2) значения коэффициента g и ионных долей мономеров. В диапазоне температур от 1500 до 1600 °С они практически не изменяются, потому приведены при температуре 1550 °С.

Видно, что по мере замещения в шихте оксидов Al_2O_3 и SiO_2 оксидом натрия расплав обогащается ионами O^{2-} за счет комплексных анионов. В рамках принятой модели все атомы кремния входят только в состав анионов SiO_4^{4-}, поэтому $n_{Si} = n_{SiO_2} = n_{SiO_4^{4-}} = n_A N_{SiO_4^{4-}}$, моль/кг, где n_A – число молей всех анионов, кроме F^-, в 1 кг расплава.

Катионная подсистема, согласно модели, состоит из простых ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ и Al^{3+} (менее 3 % всех атомов Al). Числа молей катионов в расплаве равны, моль/кг: $n_{Ca^{2+}} = n_{CaO} + n_{CaF_2}$, $n_{Mg^{2+}} = n_{MgO}$, $n_{Na^+} = 2n_{Na_2O}$ и $n_{Al^{3+}} = 2(1 - q)n_{Al_2O_3}$.

Расчетный ионный состав расплавов приведен в табл. 3. Во всех шлаках высока концентрация «свободного» кислорода, в расплавах № 2 – 6 она даже превышает концентрацию ионов Ca^{2+} и во всех случаях больше суммарной концентрации мономеров $n_M = n_A - n_{O^{2-}}$.

Исследованные шлаки не содержат оксидов переходных металлов переменной валентности, что исключает электронную компоненту проводимости и позволяет считать их ионными проводниками. Каждый тип ионов многокомпонентного расплава, способных мигрировать во внешнем электрическом поле, создает ток, плотность которого пропорциональна парциальной удельной электропроводность $æ_i$, $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$, равной

Таблица 2

Параметры полимерной структуры шлаковых расплавов

Table 2. **Parameters of the polymeric structure of slag melts**

Номер шлакового расплава	q	K_p^*, 10^{-2}		α, 10^{-3}		$N_{O^{2-}}$	g	$N_{SiO_4^{4-}}$	$N_{AlO_4^{5-}}$
		1500 °С	1600 °С	1500 °С	1600 °С	1550 °С		1550 °С	1550 °С
1	0,9754	0,683	1,265	4,653	8,509	0,595	2,932	0,103	0,302
2	0,9737	0,485	0,623	2,182	2,798	0,688	2,250	0,096	0,216
3	0,9727	0,326	0,415	1,165	1,484	0,736	1,901	0,091	0,173
4	0,9720	0,251	0,318	0,774	0,980	0,764	1,652	0,089	0,147
5	0,9714	0,188	0,244	0,500	0,648	0,790	1,386	0,088	0,122
6	0,9704	0,130	0,163	0,278	0,347	0,825	1,035	0,086	0,089
7	0,9770	0,375	0,470	2,670	3,340	0,581	0,449	0,289	0,130
8	0,9703	0,160	0,210	0,922	1,205	0,637	0,446	0,251	0,112
9	0,9703	0,135	0,180	0,612	0,812	0,690	0,505	0,206	0,104
10	0,9704	0,120	0,160	0,430	0,570	0,737	0,574	0,167	0,096

Таблица 3

Концентрация катионов и анионов, моль/кг, средняя валентность (заряд) катионов *Z* и среднее значение квадрата заряда <Z^2> (в шлаке № 7 концентрация ионов F^- 2,049 моль/кг)

Table 3. **Concentration of cations and anions, mol/kg; average value of cationic valency (charge) *Z* and average square of cationic charge <Z^2>. Concentration of ions F^- in slag melt N 7 is equal to 2,049 mol/kg**

Номер шлакового расплава	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Al^{3+}	n_K	O^{2-}	n_A	n_M	Z	<Z^2>
1	10,699	1,985	0	0,111	12,795	8,652	14,551	5,899	2,009	4,043
2	10,699	1,985	1,614	0,093	14,391	10,951	15,887	4,936	1,894	3,696
3	10,699	1,985	2,582	0,081	15,347	12,170	16,530	4,360	1,837	3,522
4	10,699	1,985	3,227	0,072	15,983	12,888	16,864	3,977	1,803	3,417
5	10,699	1,985	3,873	0,062	16,619	13,506	17,100	3,594	1,771	3,319
6	10,699	1,985	4,841	0,047	17,572	14,191	17,211	3,021	1,727	3,187
7	11,724	1,737	0	0,032	13,493	6,018	10,356*	4,338	2,002	4,011
8	10,699	1,737	2,582	0,041	15,059	7,608	11,936	4,328	1,831	3,499
9	10,699	1,737	3,227	0,041	15,704	8,908	12,902	3,994	1,794	3,397
10	10,699	1,737	3,873	0,041	16,350	10,275	13,936	3,661	1,766	3,302

* Без учета ионов F^-

$$æ_i = eC_iU_i|Z_i|, \quad (3)$$

где $e = 1{,}602\cdot10^{-19}$ Кл; $C_i = n_i\rho N_A$ – объемная концентрация ионов-токоносителей *i*-го типа, м$^{-3}$; n_i – число их молей в 1 кг расплава с плотностью ρ, кг/м^3; U_i и Z_i – соответственно подвижность, м^2/(В·с), и электрический заряд ионов, отождествленный с валентностью; N_A – число Авогадро.

Величину $æ_i$ можно выразить через коэффициент диффузии ионов *i*-го типа. В общем случае движущей силой для потока ионов в шлаке является градиент электрохимического потенциала. Он равен сумме химического потенциала и электростатической энергии моля этих ионов в расплаве. При наличии только электрической составляющей потенциала $æ_i$ равна [18]

$$æ_i = \frac{D_ic_iZ_i^2F^2}{RT}, \quad (4)$$

где D_i – коэффициент диффузии ионов, м^2/с; $c_i = n_i\rho$ – их концентрация, моль/м^3; $F = eN_A$ – число Фарадея, Кл/моль; *R* – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); *T* – абсолютная температура.

При измерении электропроводности шлаков на переменном токе частотой 2 или 5 кГц смещение ионов за время, равное полупериоду, имеет, по оценке авторов, порядок ≈ 10^{-10} м, т. е. собственный размер иона. При таких смещениях частиц ионные потоки не стационарны, поэтому не создается тормозящий диффузионный потенциал [19]. Кроме того, согласно [20], высокая вязкость шлаков уменьшает влияние потоков различных ионов друг на друга. Тогда удельную электропроводность мультиионного расплава можно представить суммой величин $æ_i$ [18] – соотношения (3) или (4):

$$æ = \sum\nolimits_i æ_i. \quad (5)$$

Суммирование в уравнении (5) проходит по всем типам ионов-токоносителей. При введении среднего заряда *Z* и средней подвижности *U* этих ионов, получаем

$$Z = \frac{\sum_i |Z_i| n_i}{\sum_i n_i}; \quad (6)$$

$$U = \frac{\sum_i U_i|Z_i|\, n_i}{\sum_i |Z_i|\, n_i}. \quad (7)$$

Обозначив $\sum_i n_i = n$, из соотношений (3) и (5) – (7) имеем

$$U = \frac{æ}{eZn\rho N_A}. \quad (8)$$

Аналогично вводя средний по всем типам ионов-токоносителей коэффициент самодиффузии $D = \frac{\sum_i D_iZ_i^2n_i}{\sum_i Z_i^2n_i}$, средний квадрат их заряда $<Z^2> = \frac{\sum_i Z_i^2n_i}{\sum_i n_i}$ и выполняя суммирование согласно (5), получаем

$$D = \frac{ækT}{e^2<Z^2>n\rho N_A}, \quad (9)$$

где *k* – постоянная Больцмана.

В создании электрического тока могут принимать участие различные ионы, в том числе и комплексные

анионы, миграцию которых можно представить как увлечение электрическим полем центрального иона Si^{4+} вместе с его ближайшей координационной сферой, состоящей из отрицательных ионов кислорода [21]. Поэтому нужен выбор модели, которая бы ограничила состав ансамбля ионов-токоносителей.

Для анализа полученных результатов на первом этапе приняли катионную модель проводимости. Концентрации катионов n_{K_i} и $n_K = \sum_i n_{K_i}$ приведены в табл. 3, значения плотности и удельной электропроводности расплавов заимствованы из работы [22], в которой величину æ аппроксимировали уравнением Аррениуса $æ = æ_0 \exp\left(-\frac{E_æ}{RT}\right)$. Погрешность аппроксимации была в 4 – 6 раз меньше погрешности измерений æ. Параметры уравнения $E_æ$, $æ_0$ и значения æ при трех температурах приведены в табл. 1.

Рассчитанные по формулам (8) и (9) средние значения подвижности и коэффициента самодиффузии катионов представлены в табл. 4. По порядку величины они типичны для оксидных расплавов при высоких температурах. С повышением температуры как U, так и D увеличиваются. В знаменателе расчетных формул только ρ слабо изменяется с температурой, поэтому температурная зависимость U и D не может заметно отличаться от таковой для удельной электропроводности. Это позволяет аппроксимировать величины U и D также уравнением Аррениуса

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E_U}{RT}\right); \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right).$$

Энергию активации E_U и E_D для каждого шлака вычисляли по формуле

$$E_U(E_D) = R(T_1T_2)\frac{\ln\left[\frac{U_1}{U_2}\left(\frac{D_1}{D_2}\right)\right]}{T_1 - T_2}$$

трижды, используя попарно значения U или D при температурах 1500, 1550 и 1600 °С, а предэкспоненциальный множитель U_0 или D_0 – по формуле

$$U_0(D_0) = U(D)\frac{\exp\left(\langle E_U\rangle(\langle E_D\rangle)\right)}{RT}$$

для $T = 1823$ К; $\langle E_U\rangle$ и $\langle E_D\rangle$ – среднеарифметические значения энергий активации подвижности или диффузии. Результаты расчетов кинетических характеристик всех расплавов приведены в табл. 4. На рис. 1, 2 показана их зависимость от степени взаимного замещения компонентов шлаковой смеси

$$M = \frac{n(Na_2O, CaF_2)}{n(Al_2O_3 + SiO_2)},$$

где n – числа молей компонентов шихты.

Относительный рост подвижности при добавке 1 моля CaF_2 или Na_2O (шлаки № 7, 8) к смеси, не содержащей присадок, приблизительно одинаков.

По мере увеличения степени замещения компонентов диффузионная подвижность катионов возрастает, одновременно снижаются значения $\langle E_U\rangle$ и $\langle E_D\rangle$. Увеличивается также объемная концентрация $C = n_K \rho N_A$ создающих ток катионов (см. табл. 3) и соответственно уменьшается среднее расстояние r между ними, равное $r = C^{-1/3}$. Значения C, 10^{28} м$^{-3}$, и r, нм, при 1600 °С приведены ниже:

Таблица 4

Параметры подвижности и диффузии катионов согласно катионной и альтернативной моделям проводимости

Table 4. **Parameters of the cationic mobility and diffusion according to cationic and alternative models of electrical conductivity**

Номер шлакового расплава	U, 10^{-8} м²/(В·с)		D, 10^{-10} м²/с		$\langle E_U\rangle$, кДж/моль	U_0, 10^{-4} м²/(В·с)	$\langle E_D\rangle$, кДж/моль	D_0, 10^{-5} м²/с	U^*, 10^{-8} м²/(В·с)	D^*, 10^{-10} м²/с
	1500 °С	1600 °С	1500 °С	1600 °С						
1	0,675	1,139	5,18	9,20	146,3	1,377	158,7	2,437	1,031	8,32
2	0,725	1,150	5,68	9,52	127,2	0,405	142,6	0,900	1,022	8,45
3	0,813	1,264	6,27	10,31	121,8	0,315	137,0	0,703	1,122	9,16
4	0,887	1,299	7,15	11,06	105,3	0,112	120,5	0,253	1,152	9,81
5	0,938	1,344	7,65	11,59	99,4	0,079	114,7	0,189	1,195	10,30
6	1,013	1,462	8,39	12,79	101,2	0,096	116,4	0,222	1,308	11,45
7	0,647	1,014	4,93	8,17	124,5	0,301	139,5	0,634	0,940	7,57
8	0,790	1,208	6,32	10,20	117,0	0,221	132,2	0,495	1,119	9,45
9	0,993	1,495	8,00	12,74	113,0	0,211	128,5	0,487	1,385	11,82
10	1,122	1,663	9,16	14,35	109,0	0,182	124,0	0,412	1,541	13,28

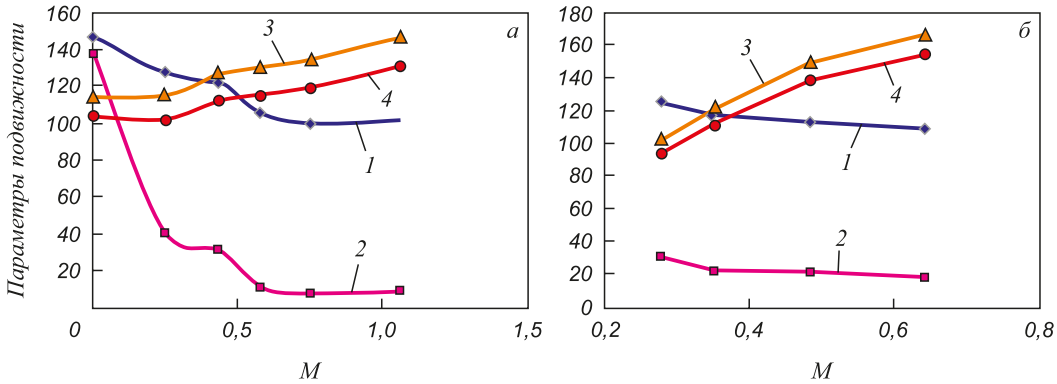


Рис. 1. Зависимость средней энергии активации подвижности катионов $<E_U>$, кДж/моль (*1*); предэкспоненциального множителя U_0, 10^{-6} м^2/(В·с) (*2*); средней подвижности катионов U (*3*) и U^* (для промежуточного случая) (*4*), 10^{-10} м^2/(В·с) при температуре 1600 °С от степени взаимного замещения компонентов M, моль/моль:
а – шлаки группы I; *б* – шлаки группы II

Fig. 1. Dependence of the average activation energy of the cationic mobility $<E_U>$, kJ/mol (*1*); the preexponentional multiplier U_0, 10^{-6} m^2/(V·s) (*2*) and the average cationic mobility U (*3*) and U^* (for interval event) (*4*), 10^{-10} m^2/(V·s), at a temperature of 1600 °C from extent of the mutual replacement of the components M:
a – slag melts of group I, *б* – slag melts of group II

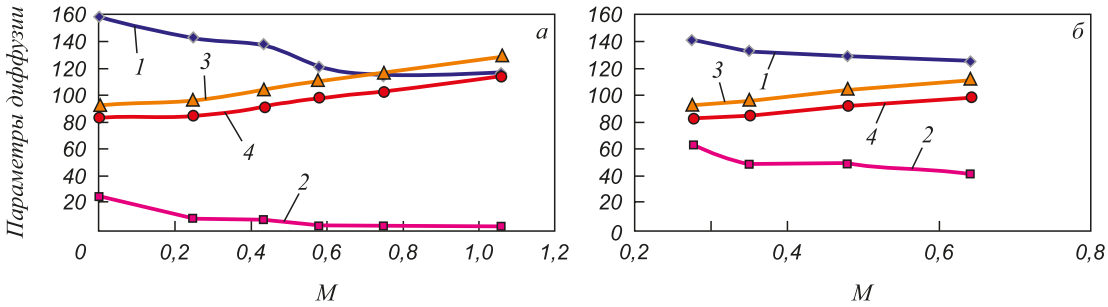


Рис. 2. Зависимость средней энергии активации диффузии катионов $<E_D>$, кДж/моль (*1*); предэкспоненциального множителя D_0, 10^{-7} м^2/с (*2*); среднего коэффициента диффузии катионов D (*3*) и D^*(для промежуточного случая) (*4*), 10^{-11} м^2/с при температуре 1600 °С от степени взаимного замещения компонентов M, моль/моль:
а – шлаки группы I, *б* – шлаки группы II

Fig. 2. Dependence of the average activation energy of the cationic diffusion $<E_D>$, kJ/mol (*1*); the preexponentional multiplier D_0, 10^{-7} m^2/s (*2*) and the average diffusion coefficient of cations D (*3*) and D^* (for interval event) (*4*), 10^{-11} m^2/s, at a temperature of 1600 °C from extent of the mutual replacement of the components M:
a – slag melts of group I, *б* – slag melts of group II

Номер шлакового расплава	C	r
1	2,040	0,366
2	2,266	0,353
3	2,352	0,349
4	2,426	0,345
5	2,503	0,342
6	2,624	0,337
7	2,113	0,361
8	2,305	0,351
9	2,389	0,347
10	2,474	0,343

Таким образом, имеется определенный параллелизм в поведении величин $<E_D>$ и r (рис. 3).

Модель катионной проводимости и описание диффузионных процессов уравнением Аррениуса предполагают в качестве акта диффузии переход катиона-токоносителя из одного положения равновесия в другое, который связан с преодолением потенциального барьера высотой E_D. Направление диффузионных скачков преимущественно обусловлено направлением напряженности электрического поля от внешнего источника. Положения равновесия катионов совпадают с координатами дна потенциальных ям. Из схемы на рис. 4 видно, что следствием сближения потенциальных ям является снижение потенциального барьера, высота которого примерно равна расстоянию от дна ямы до точки пересечения кривых потенциальной энергии E. Это объясняет уменьшение E_D и E_U по мере замещения в шихте оксидов Al_2O_3 и SiO_2 оксидом Na_2O или флюоритом.

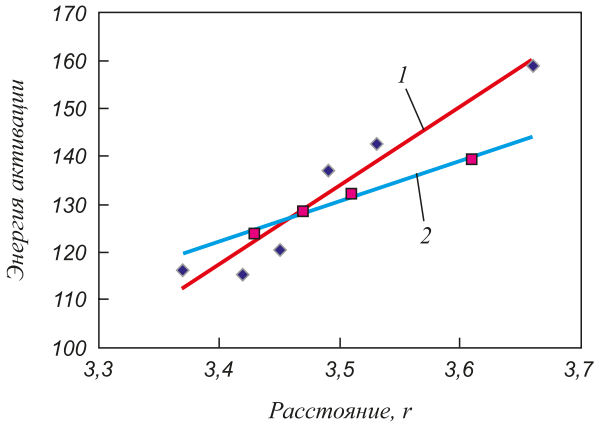


Рис. 3. Корреляция между среднеарифметическим значением энергии активации диффузии $<E_D>$, кДж/моль, и средним расстоянием между катионами r, 10^{-10} м, при температуре 1600 °С: *1* – шлаки группы I, *2* – шлаки группы II

Fig. 3. Correlation between an arithmetic mean of the activation energy of diffusion $<E_D>$, kJ/mol, and the average distance between cations r, 10^{-10} m, at a temperature of 1600 °C: *1* – slag melts of group I, *2* – slag melts of group II

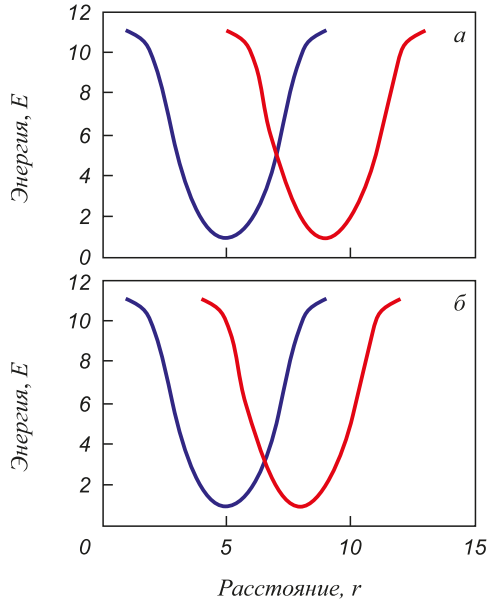


Рис. 4. Влияние расстояния r между потенциальными ямами на высоту потенциального барьера E: условное расстояние $r = 4$ (*а*) и $r = 3$ (*б*)

Fig. 4. Influence of a distance r between the potential wells on a height of a potential barrier E: conventional distance $r = 4$ (*a*) and $r = 3$ (*б*)

Поскольку кислород может играть важную роль в процессах взаимодействия шлака с металлической ванной, определенный интерес представляет диффузионная подвижность ионов O^{2-} в шлаках. Исследования диффузии кислорода в жидких шлаках и в близких к ним оксидных расплавах не носят систематического характера, а результаты часто противоречивы. Известно, однако, что даже в обладающем вязкостью ≈ 0,1 кг/(м·с) при 1600 °С [23] расплаве ортосиликата кальция коэффициент самодиффузии $O^{2-} = 1{,}1\cdot10^{-9}$ м²/с при 2000 К и лишь в 1,3 раза меньше коэффициента самодиффузии кальция [21]. При снижении температуры эта разница увеличивается, поэтому важно оценить роль «свободного» кислорода в общем переносе электрического заряда в шлаках, исследуемых в данной работе.

Рассмотрена, как вероятная, альтернативная модель проводимости, по которой в создании электрического тока, кроме катионов, способны принимать участие и ионы «свободного» кислорода, причем определенная их часть участвует в реакции обмена с концевым кислородом в составе мономера: $O^{2-} \leftrightarrow O^{-} + e^{-}$. Эти ионы O^{2-} могут как полностью выпадать из процесса миграции в электрическом поле, так и частично, вплоть до полного «равноправия» с остальными ионами O^{2-}. По предварительным расчетам, число переноса кислорода t_O при 1600 °С в первом случае в шлаках № 1, 7, 8 очень мало ($t_O \approx 0$). В остальных шлаках группы I t_O составляет от ≈ 0,02 до ≈ 0,09, а в шлаках № 9 и 10 $t_O \approx 0{,}01$ и 0,03. Во втором случае t_O существенно больше: в шлаках группы I $t_O \approx 0{,}13 - 0{,}16$, увеличиваясь вместе с ростом концентрации в расплаве ионов O^{2-} (см. табл. 3). В шлаках группы II $t_O \approx 0{,}11$. Таким образом, в исследованных шлаках вклад ионов O^{2-} в общий перенос заряда при определенных условиях может оказаться заметным.

В двух последних колонках табл. 4 приведены скорректированные множителем $(1 - t_O)$ значения подвижности и коэффициента самодиффузии, U^* и D^*, при температуре 1600 °С для промежуточного случая, когда могут мигрировать только 50 % ионов O^{2-}, участвующих в реакции обмена. Из рис. 1, 2 видно, что характер зависимости U^* и D^* от M в целом тот же, что для U и D по катионной модели проводимости.

Выводы. Полимерная теория использована для расчета состава анионной подсистемы некоторых высокоизвестковых рафинировочных шлаков. Все изученные расплавы представляют собой слабо полимеризованные жидкости (степень полимеризации $\alpha < 10^{-2}$). С погрешностью ≈ 2 % подсистема анионов содержит только мономеры SiO_4^{4-}, AlO_4^{5-} и простые ионы O^{2-} и F^{-}. Ионные доли анионов почти неизменны в диапазоне температур 1500 – 1600 °С. Полученные авторами ранее результаты измерений плотности и удельной электропроводности использованы для расчета усредненных по всем типам катионов подвижности U и коэффициента самодиффузии D. Повышение температуры и/или частичное замещение в шихте шлаков оксидов Al_2O_3 и SiO_2 оксидом Na_2O приводит к росту значений U и D: нагрев от 1500 до 1600 °С увеличивает U в среднем на 50 % и D на 60 % во всех шлаках. Взаимное замещение оксидов (M) при 1600 °С увеличивает U, м²/(В·с), и D, м²/с, соответственно с $1{,}14\cdot10^{-8}$ до $1{,}46\cdot10^{-8}$ и с $8{,}2\cdot10^{-10}$ до $12{,}8\cdot10^{-10}$ (шлаки группы I, $0 \le M \le 1{,}1$) и с $1{,}01\cdot10^{-8}$ до $1{,}66\cdot10^{-8}$ и с $8{,}2\cdot10^{-10}$ до $14{,}3\cdot10^{-10}$ (шлаки группы II, $0{,}25 \le M \le 0{,}65$). Энергии активации подвижности и диффузии убывают с ростом M и равны

соответственно 99 – 146 кДж/моль (шлаки группы I) и 115 – 159 кДж/моль (шлаки группы II). Установлена их корреляция со средним расстоянием между катионами. Проанализирована возможность участия ионов O^{2-} в переносе электрического заряда. В рамках предложенной альтернативной модели проводимости число переноса кислорода при 1600 °C в некоторых шлаках может превышать 0,1.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов: Справочник / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов и др. / Под ред. Н.А. Ватолина. – М.: Металлургия, 1995. – 649 с.
2. Панов С.П., Шалимов М.П., Лазуткина О.Р. и др. Определение термодинамических и кинетических констант для расчета скоростей взаимодействия стали и шлака // Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. тр. – Свердловск: УПИ, 1989. С. 141 – 155.
3. Niwa K. Исследование диффузии Ca в расплавах CaO – SiO_2 – Al_2O_3 методом радиоактивных изотопов // J. Japan Inst. of Metals. 1957. Vol. 21. No. 4. P. 304 – 308.
4. Suito T., Maruya K. Диффузия кальция в жидких шлаках // J. Japan Inst. of Metals. 1957. Vol. 21. No. 12. P. 728 – 732.
5. Бяло В.Д., Гладкий В.Н. Методические погрешности измерения удельной электропроводности шлаковых расплавов и пути их снижения // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59. № 1. С. 22 – 27.
6. Baes C.F. A polymer model for BeF_2 and SiO_2 melts // J. Of Solid State Chemistry. 1970. Vol. 1. No. 2. P. 159 – 169.
7. Masson C.R. Anionic constitution of glassforming melts // J. of Non-Crystal. Solids. 1977. Vol. 25. No. 1. P. 3 – 41.
8. Новиков В.К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов // Расплавы. 1987. Т. 1. Вып. 6. С. 21 – 33.
9. Есин О.А. О комплексных анионах в расплавленных шлаках // Строение и свойства металлургических расплавов: Сб. тр. – Свердловск: Уральский Научный центр АН СССР, 1974. С. 76 – 88.
10. Якушев А.М., Поправко В.В. Вязкость рафинировочных шлаков с разжижающими добавками // Изв. вуз. Черная металлургия. 1976. № 3. С. 59 – 62.
11. Магидсон И.А., Волдаева Н.Г., Смирнов Н.А. О константах полимеризации в расплавах CaO – Al_2O_3 и CaO – SiO_2 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2004. № 1. С. 6 – 9.
12. Новиков В.К., Невидимов В.Н. Прогнозирование рафинирующих свойств многокомпонентных шлаковых расплавов // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 1. С. 5 – 10.
13. Есин О.А. О константах равновесия реакций образования расплавленных силикатов // Физико-химические основы процессов цветной металлургии: Сб. тр. – Свердловск: УПИ, 1972. № 204. С. 66 – 71.
14. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / У.Д. Верятин , В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
15. Свойства неорганических соединений: Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова и др. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
16. Магидсон И.А., Спирюгова М.С., Басов А.В. Ионный состав высокоизвестковых полимеризующихся расплавов системы CaO – Al_2O_3 – SiO_2 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 5. С. 18 – 26.
17. Белащенко Д.К., Скворцов Л.В. Молекулярно-динамическое исследование расплавов системы CaO – Al_2O_3 // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 5. С. 571 – 576.
18. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.
20. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1966. – 703 с.
21. Белащенко Д.К. Компьютерное исследование электропроводности расплавов системы CaO – SiO_2 // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 180 – 184.
22. Басов А.В., Магидсон И.А., Смирнов Н.А. Плотность и электропроводность некоторых синтетических шлаков для обработки стали в агрегате ковш-печь // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. № 11. С. 803 – 806.
23. Атлас шлаков / Под ред. И.С. Куликова.: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

Поступила 18 апреля 2016 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 54–62.

ENSEMBLE OF IONS AND THEIR MOBILITY IN SOME SLAGS FOR STEEL REFINING IN LADLE FURNACE

G.A. Isaev, I.A. Magidson, N.A. Smirnov

Moscow State University of Mechanical Engineering, Moscow, Russia

Abstract. The high-lime synthetic slags intended for steel refining in the unit a ladle-furnace were investigated. Slag mixes contained, % mass.: CaO = 60, MgO = 7 and 8, Al_2O_3 = 7 – 23, SiO_2 = 9 – 18 with additives CaF_2 = 8 and Na_2O = 5 – 15. For calculation of an anionic subsystem composition of slag melts one of versions of the polymeric theory is used. On the known constants of polymerization for binary systems logarithmic mean constants of polymerization K_p^* for multicomponent melts are calculated according to earlier known scheme. In temperature range of 1500 – 1600 °C K_p^* is nearly 10^{-3} – 10^{-2}. The degree of melts polymerization at the same temperatures is equal to $3\cdot10^{-4}$ – $8\cdot10^{-3}$. In most polymerized melts ionic fractions of dimers $Si_2O_7^{6-}$ and $Al_2O_7^{8-}$ do not excess 0.1 % and 1.5 % from ionic fractions of the corresponding monomers. Therefore, with a margin error of 2 % accepted that base units of an anionic subsystem are monomers AlO_4^{5-}, SiO_4^{4-} and simple ions O^{2-} and F^- (slag No. 7). The cationic subsystem consists also of ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ and Al^{3+} which are in octahedral coordination with oxygen (less than 3 % from all atoms of Al). In all melts concentration of the "free" oxygen ions O^{2-} and Ca^{2+} are close to each other; in half of cases concentration of O^{2-} is more than concentration of Ca^{2+}. Data of authors on the electrical conductivity and density are used for calculation of average on all cations values of mobility U and self-diffusion coefficient D. Rise of the temperature from 1500 to 1600 °C increases U and D in all slags on average on 50 % and 60 % respectively. Increase in the relative replacement of components in slag mixes $M = \frac{n(Na_2O,\ CaF_2)}{n(Al_2O_3 + SiO_2)}$, mol/mol, at 1600 °C increases U, $m^2/(V\cdot s)$, and D, m^2/s, from $1.14\cdot10^{-8}$ to $1.46\cdot10^{-8}$ and from $9.2\cdot10^{-10}$ to $12.8\cdot10^{-10}$ ($0 \le M \le 1.1$, slags 1 – 6); from $1.01\cdot10^{-8}$ to $1.66\cdot10^{-8}$ and from $8.2\cdot10^{-10}$ to $14.3\cdot10^{-10}$ ($0.25 \le M \le 0.65$, slags 7 – 10). The temperature dependence of U and D can be approximated by the Arrhenius equation with activation energies E_U and E_D. Increase of M in the same limits reduce E_U from 146 to 100 kJ/mol in slags 1 – 6 and from 124.5 to 109 kJ/mol in slags 7 – 10. In the same slags E_D decreases from 159 to 116.5 kJ/mol and from 139.5 to 124 kJ/mol. Arithmetic means of E_U and E_D correlate with the average distance between cations in melts. On the offered al-

ternative model of conduction ions O^{2-} can also transfer electric charge. Preliminary estimates have shown that the oxygen transfer number at a temperature of 1600 °C in some slags can be more than 0.1.

Keywords: high-lime synthetic slags, anionic and cationic subsystems, polymeric theory, constant and degree of polymerization, mobility and self-diffusion coefficient of cations, activation energy, partial replacement of components, transport number of oxygen.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-54-62

REFERENCES

1. Lepinskikh B.M., Belousov A.A., Bakhvalov S.G. etc. *Transportnye svoistva metallicheskikh i shlakovykh rasplavov. Spravochnik* [Transport properties of metal and slag melts]. Vatolin N.A. ed. Moscow: Metallurgiya, 1995, 649 p. (In Russ.).
2. Panov S.P., Shalimov M.P., Lazutkina O.R. etc. Determination of thermodynamic and kinetic constants for calculation of rates of interaction between steel and slag. In: *Fiziko-khimicheskie issledovaniya metallurgicheskikh protsessov: sb. tr.* [Physical and chemical researches of metallurgical processes: Coll. of sci. papers]. Sverdlovsk: UPI, 1989, pp. 141–155. (In Russ.).
3. Niwa K. Investigation of Ca diffusion in $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ melts by the radioactive isotope method. *J. Japan Inst. of Metals.* 1957, vol. 21, no. 4, pp. 304–308.
4. Suito T., Maruya K. Diffusion of Ca in liquid slags. *J. Japan Inst. of Metals*. 1957, vol. 21, no. 12, pp. 728–732.
5. Byalo V.D., Gladkii V.N. Methodical measurement errors of electrical conductivity of slag melts and methods for their decrease. *Zavodskaya laboratoriya*. 1993, vol. 59, no. 1, pp. 22–27. (In Russ.).
6. Baes C.F. A polymer model for BeF_2 and SiO_2 melts. *J. of Solid State Chemistry*. 1970, vol. 1, no. 2, pp. 159–169.
7. Masson C.R. Anionic constitution of glassforming melts. *J. of Non-Crystal. Solids*. 1977, vol. 25, no. 1, pp. 3–41.
8. Novikov V.K. Development of polymeric model of silicate melts. *Rasplavy*. 1987, vol. 1, no. 6, pp. 21–33. (In Russ.).
9. Esin O.A. On complex anions in the molten slags. In: *Stroenie i svoistva metallurgicheskikh rasplavov: sb. tr.* [Structure and properties of metallurgical melts: Coll. of sci. papers]. Sverdlovsk: Ural'skii Nauchnyi tsentr AN SSSR, 1974, pp. 76–88. (In Russ.).
10. Yakushev A.M., Popravko V.V. Viscosity of refining slags with diluting additives. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1976, no. 3, pp. 59–62. (In Russ.).
11. Magidson I.A., Voldaeva N.G., Smirnov N.A. On polymerization constants in $CaO - Al_2O_3$ and $CaO - SiO_2$ melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2004, no. 1, pp. 6–9. (In Russ.).
12. Novikov V.K., Nevidimov V.N. Prediction of the refining properties of multicomponent slag melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1997, no. 1, pp. 5–10. (In Russ.).
13. Esin O.A. On equilibrium constants of reactions of the melted silicates formation. In: *Fiziko-khimicheskie osnovy protsessov tsvetnoi metallurgii: sb. tr.* [Physical and chemical bases of nonferrous metallurgy processes: Coll. of sci. papers]. Sverdlovsk: UPI, 1972, no. 204, pp. 66–71. (In Russ.).
14. Veryatin U.D., Mashirev V.P., Ryabtsev N.G. etc. *Termodinamicheskie svoistva neorganicheskikh veshchestv. Spravochnik* [Thermodynamic properties of inorganic substances. Reference book]. Moscow: Atomizdat, 1965, 460 p. (In Russ.).
15. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V. etc. *Svoistva neorganicheskikh soedinenii. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds . Reference book]. Leningrad: Khimiya, 1983, 392 p. (In Russ.).
16. Magidson I.A., Spiryugova M.S., Basov A.V. Ionic composition of high-lime polymerizing melts of $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2010, no. 5, pp. 18–26. (In Russ.).
17. Belashchenko D.K., Skvortsov L.V. Molecular dynamics study of $CaO-Al_2O_3$ melts. *Inorganic Materials*. 2001, vol. 37, no. 5, pp. 476–481.
18. Popel' S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 463 p. (In Russ.).
19. Damaskin B.B., Petrii O.A. *Osnovy teoreticheskoi elektrokhimii* [Bases of theoretical electrochemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 1978, 239 p. (In Russ.).
20. Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov* [Physical chemistry of pyrometallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1966, 703 p. (In Russ.).
21. Belashchenko D.K. Computer simulation of the electrical conductivity of $CaO-SiO_2$ melts. *Inorgamic Materials*. 1996, vol. 32, no. 2, pp. 160–164.
22. Basov A.V., Magidson I.A., Smirnov N.A. Density and electric conductivity of some synthetic slags for steel processing in ladle furnace. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, no. 11, pp. 803–806. (In Russ.).
23. *Schlackenatlas*. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen. 1981, 282 p. (Russ.ed.: *Atlas shlakov. Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985, 208 p.).

Information about the authors:

G.A. Isaev, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Material Science"* (Isaev1946@mail.ru)

I.A. Magidson, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Physics*

N.A. Smirnov, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Technology and Equipment of Metallurgical Processes"*

Received April 18, 2016

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 63 – 68.
© 2018. *Габелая Д.И., Кабаков З.К., Грибкова Ю.В.*

УДК 621.746

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ШЛАКОВОГО ГАРНИСАЖА НА СТЕНКЕ КРИСТАЛЛИЗАТОРА МНЛЗ

Габелая Д.И., *к.т.н., доцент кафедры металлургии, машиностроения и технологического оборудования*
Кабаков З.К., *д.т.н., профессор кафедры металлургии, машиностроения и технологического оборудования*
Грибкова Ю.В., *к.т.н., доцент кафедры математики и информатики* (150475@mail.ru)

Череповецкий государственный университет
(162600, Россия, Вологодская обл., Череповец, пр. Луначарского, 5)

Аннотация. Процессы формирования гарнисажа и жидкой пленки между кристаллизатором и поверхностью заготовки оказывают влияние на показатели качества и стабильность непрерывной разливки стали. Известен ряд теоретических исследований, посвященных прогнозу толщины гарнисажа и пленки жидкого шлака. Однако в этих исследованиях не учитывается взаимное влияние процессов формирования гарнисажа и пленки, а также формирования толщины оболочки заготовки. В связи с этим в работе представлена разработанная авторами математическая модель взаимосвязанных тепловых процессов в системе слоев «медная стенка кристаллизатора – гарнисаж – пленка жидкого шлака – корка слитка». Модель позволяет прогнозировать динамику формирования толщины корки слитка, шлакового гарнисажа и слоя жидкого шлака по высоте кристаллизатора и длину участка жидкостного трения в кристаллизаторе в зависимости от скорости литья, температуры разливаемой стали и плавления шлака, толщины сляба и рабочего слоя медной стенки. Установлена адекватность модели объекту по таким параметрам, как температура поверхности заготовки, толщина корки, удельный тепловой поток в кристаллизаторе и температура рабочей стенки. Показан пример применения разработанной модели, в котором исследовано влияние скорости разливки на длину участка жидкостного трения в кристаллизаторе. Установлено, что при скоростях 0,8; 1,0 и 1,2 м/мин шлаковая прослойка сохраняется на протяжении 0,331; 0,415 и 0,498 м от мениска металла соответственно. При этом толщина гарнисажа достигает максимального значения 0,77 мм. Дальнейшее формирование заготовки происходит в условиях отсутствия смазки в кристаллизаторе. Указана возможность использования разработанной модели технологами при выборе химического состава шлакообразующей смеси, обеспечивающего требуемую длину участка жидкого шлака, и конструкторами при выборе профиля кристаллизатора с учетом толщины гарнисажа, а также в учебных целях.

Ключевые слова: машина непрерывного литья заготовок, кристаллизатор, теплообмен, шлакообразующая смесь, гарнисаж, математическая модель.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-63-68

Шлакообразующие смеси (ШОС) для кристаллизаторов МНЛЗ защищают металл от вторичного окисления, уменьшают потери теплоты с мениска металла и от корки к кристаллизатору, а, главное, играют роль смазки между коркой и кристаллизатором. Шлакообразующая смесь подается небольшими порциями на поверхность металла в кристаллизаторе, где она расплавляется и на мениске металла появляется слой шлака, на котором находится слой ШОС.

В процессе разливки шлак, образующийся на мениске металла, затекает между коркой металла и стенкой кристаллизатора. Часть шлака затвердевает на стенке кристаллизатора. Другая, жидкая часть, увлекается вниз коркой вытягиваемой заготовки до тех пор, пока не опустится до уровня, на котором температура поверхности заготовки станет ниже температуры плавления шлака. На данном уровне жидкая часть затвердевает. Далее образовавшийся шлаковый гарнисаж истирается поверхностью корки, трескается, крошится. Шлаковая крошка увлекается поверхностью корки и высыпается из зазора между заготовкой и кристаллизатором [1 – 12].

Процессы формирования гарнисажа и жидкой пленки между кристаллизатором и поверхностью заготовки влияют на качество поверхности заготовки и стабильность разливки. В связи с этим проводятся экспериментальные и теоретические исследования указанных процессов.

Известны результаты исследования [1 – 12] толщины шлаковой прослойки между слитком и стенкой кристаллизатора. Согласно данным работы [1], толщина шлаковой прослойки в районе мениска составляет 0,7 – 1,7 мм для силикатных шлаков с температурой затвердевания 1080 – 1200 °C и 1,8 – 3,2 мм для бессиликатных шлаков с температурой затвердевания 1250 – 1290 °C. На расстоянии не более 200 мм от мениска металла существует постоянный контакт шлаковой прослойки со стенкой кристаллизатора, остальная

часть кристаллизатора работает при наличии газового зазора. Толщина шлаковой прослойки по данным работы [12] в конце мениска металла составляет 0,18 – 0,19 мм, на расстоянии 30 – 140 мм от мениска толщина шлаковой прослойки увеличивается до 0,33 мм. Затем, в результате возрастания ферростатического давления, толщина шлаковой прослойки уменьшается и составляет 0,3 мм.

Известные теоретические исследования [1 – 5] посвящены прогнозу толщины гарнисажа и пленки жидкого шлака. Однако в этих исследованиях не учитывается взаимное влияние процессов формирования гарнисажа и пленки, а также формирования толщины оболочки заготовки.

В настоящей работе предлагается математическая модель тепловых процессов в системе тел (слоев) из различных материалов «медная стенка кристаллизатора – гарнисаж – пленка жидкого шлака – оболочка слитка».

На рис. 1 представлена схема распределения температуры в поперечном сечении системы слоев из различных материалов от воды в медной стенке кристаллизатора до фронта затвердевания стали.

На рис. 1 приняты следующие обозначения: «в» – вода; «м» – медная стенка кристаллизатора; «шт» – твердый шлак (гарнисаж); «шж» – жидкий шлак; «к» – корка; «ж» – расплав; $\delta_м$ – толщина рабочей стенки кристаллизатора; δ – толщина твердого шлака (гарнисажа); $l_ш$ – толщина слоя жидкого шлака; ε – толщина корки металла; *1 – 5* – номера границ.

При разработке математической модели примем допущение о линейности распределения температуры по толщине указанных слоев материалов (см. рис. 1). С учетом этих допущений можно записать выражения для полей температуры в локальных системах координат, связанных с рассматриваемым слоем слитка:

– медная стенка кристаллизатора:

$$T_м = T_{мв} + \left(T_{мг} - T_{мв}\right)\frac{x}{\delta_м},\ 0 \le x \le \delta_м; \quad (1)$$

– гарнисаж:

$$T_г = T_{мг} + \left(T_{зш} - T_{мг}\right)\frac{x}{\delta},\ 0 \le x \le \delta; \quad (2)$$

– жидкий шлак:

$$T_{жш} = T_{зш} + \left(T_{пс} - T_{зш}\right)\frac{x}{l_ш},\ 0 \le x \le l_ш; \quad (3)$$

– корка металла:

$$T_к = T_{пс} + \left(T_{кс} - T_{пс}\right)\frac{y}{\varepsilon},\ 0 \le y \le \varepsilon. \quad (4)$$

Условия на границах слоев материалов:

– граница «вода – медь»:

$$\lambda_м \frac{\partial T_м}{\partial x} = \alpha\left(T_{мв} - T_в\right); \quad (5)$$

– контакт «медь – гарнисаж»:

$$\lambda_м \frac{\partial T_м}{\partial x} = \lambda_г \frac{\partial T_г}{\partial x}, \quad (6)$$

$$T_м = T_г; \quad (7)$$

– условие Стефана на фронте затвердевания шлака:

$$\lambda_г \frac{\partial T_г}{\partial x} = \lambda_{шж} \frac{\partial T_{шж}}{\partial x} + \rho_{шж} L_ш \frac{d\delta}{dt}, \quad (8)$$

$$T_г = T_{шж} = T_{зш}; \quad (9)$$

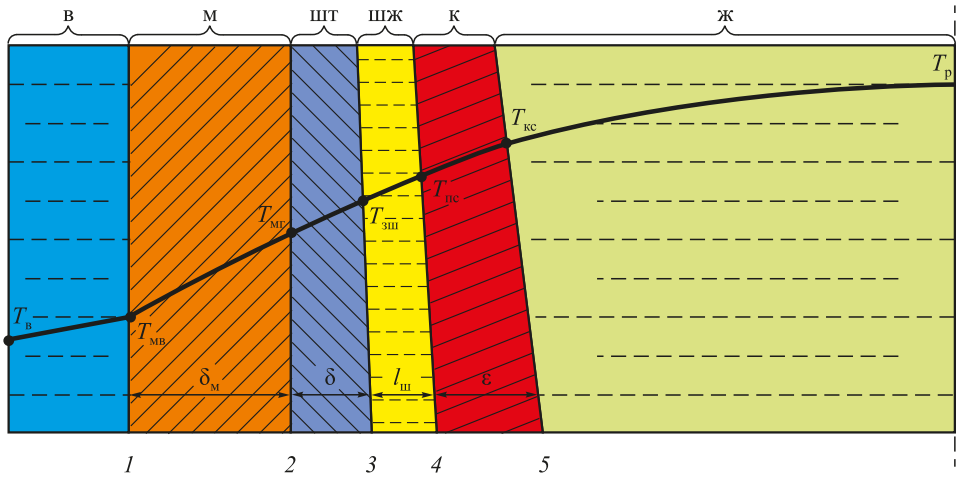


Рис. 1. Схема распределения температуры в поперечном сечении системы слоев из различных материалов от воды в медной стенке кристаллизатора до фронта затвердевания стали (обозначения в тексте)

Fig. 1. Diagram of temperature distribution in the cross-section of a system of layers of various materials from water in the mold's copper wall to the steel solidification front (designations – in text)

– контакт «жидкий шлак – поверхность корки»:

$$\lambda_{шж}\frac{\partial T_{шж}}{\partial x}=\lambda_к\frac{\partial T_к}{\partial y}, \quad (10)$$

$$T_{шж}=T_к; \quad (11)$$

– условие Стефана на фронте затвердевания стали:

$$\lambda_к\frac{\partial T_к}{\partial x}=\rho_с L_с\frac{d\varepsilon}{dt}+\alpha_р\left(T_р-T_{кс}\right), \quad (12)$$

$$T_к=T_{кс}, \quad (13)$$

где $T_в$ – температура охлаждающей воды в кристаллизаторе; $T_{мв}$ – температура медной стенки со стороны воды; $T_{мг}$ – температура медной стенки со стороны гарнисажа; $T_{зш}$ и $T_{кс}$ – температура затвердевания шлака и кристаллизации стали; $T_{шж}$ – температура жидкого шлака; $T_{пс}$ – температура поверхности слитка; $T_р$ – температура разливаемой стали; α – коэффициент теплоотдачи от стенки канала в кристаллизаторе к воде; $\delta=\delta(t)$ и $\varepsilon=\varepsilon(t)$ – толщины жидкого слоя шлака и корки; $L_ш$ и $L_с$ – теплота кристаллизации шлака и стали; $\rho_{шж}$ и $\rho_с$ – плотность жидкого шлака и стали; $\lambda_м$, $\lambda_г$, $\lambda_{шж}$, $\lambda_к$ – коэффициенты теплопроводности меди, гарнисажа, жидкого шлака и стали; $\alpha_р$ – коэффициент теплоотдачи от разливаемой стали к фронту кристаллизации.

Подставим в граничные условия (5), (6), (8), (10) и (12) выражения для производных от температурных полей (1) – (4). В результате получим систему уравнений относительно пяти неизвестных – $T_{мв}$, $T_{мг}$, $T_{пс}$, ε и δ, которая включает обыкновенные дифференциальные и алгебраические уравнения:

– уравнение динамики толщины корки слитка:

$$\frac{d\varepsilon}{dt}=\frac{1}{\rho_с L_с}\left[\frac{\lambda_к}{\varepsilon}\frac{T_{кс}-T_{зш}}{1+\chi_1}-\alpha_р\left(T_р-T_{кс}\right)\right]; \quad (14)$$

– уравнение динамики толщины гарнисажа:

$$\frac{d\delta}{dt}=\frac{1}{\rho_{шж}L_ш}\left[\frac{\lambda_г\left(T_{зш}-T_{мг}\right)}{\delta}-\frac{\lambda_{шж}\left(T_{пс}-T_{зш}\right)}{l_ш}\right]; \quad (15)$$

– алгебраические выражения для определения температур поверхности слитка в контакте «медь – вода» и «медь – гарнисаж»:

$$T_{пс}=\frac{T_{зш}+\chi_1 T_{кс}}{1+\chi_1},\ T_{мв}=\frac{T_{мг}+\chi_2 T_в}{1+\chi_2},$$
$$T_{мг}=\frac{\chi_2 T_в+\chi_3 T_{зш}}{\chi_2+\chi_3}, \quad (16)$$

где $\chi_1=\frac{\lambda_к}{\lambda_{шж}}\frac{\lambda_ш}{\varepsilon}$, $\chi_2=\frac{\alpha\delta_м}{\lambda_м}$, $\chi_3=\frac{\lambda_т}{\lambda_м}\frac{\delta_м(1+\chi_2)}{\delta}$.

Начальные условия для интегрирования уравнений (14) и (15):

$$\delta=\delta_0;\ \varepsilon=\varepsilon_0.$$

В качестве метода решения системы уравнений (14) – (16) выбран метод конечных разностей с явной схемой аппроксимации правой части. Алгоритм решения реализован в виде программы в пакете Mathcad 15.0.

Для иллюстрации возможностей модели на рис. 2 представлен пример результатов моделирования, полученных при решении системы (14) – (16) для следующих исходных данных: $v=0{,}8$ м/мин; $\delta_0=1\cdot10^{-4}$ м; $\varepsilon_0=2\cdot10^{-4}$ м; $\lambda_ш=\lambda_0=1\cdot10^{-4}$ м; $\delta_м=0{,}03$ м; $\lambda_к=29$ Вт/(м·К); $\lambda_м=315$ Вт/(м·К); $\rho_с=7000$ кг/м^3; $L_с=260$ кДж/кг; $\alpha=25$ кВт/(м^2·К); $\alpha_р=10$ кВт/(м^2·К) [13]; $T_в=30$ °С; $T_{кс}=1500$ °С; $T_р=1520$ °С. Исходные данные для ШОС: $T_{пл}=1160$ °С; $\lambda_т=0{,}5$ Вт/(м·К); $\lambda_{шж}=1{,}0$ Вт/(м·К); $L_ш=175$ кДж/кг; $\rho_{шж}=2500$ кг/м^3.

На рис. 2 представлены кривые изменения толщины корки сляба, удельного теплового потока, температуры поверхности в середине широкой грани сляба и температуры медной стенки со стороны воды ($T_{мв}$) и со стороны гарнисажа ($T_{мг}$). Вместе с этим выполнено сравнение результатов расчета с известными из литературы [14 – 21] экспериментальными данными, в ходе которого установлена удовлетворительная адекватность модели.

Также с помощью модели выполнено исследование влияния скорости литья на распределение толщины жидкого шлака и гарнисажа по длине кристаллизатора МНЛЗ при разливке слябов сечением 1200×250 мм^2 из углеродистой стали. Результаты исследования представлены на рис. 3 в виде кривых изменения толщины жидкого шлака, гарнисажа и общей толщины этих слоев в кристаллизаторе при скоростях литья 0,8, 1,0 и 1,2 м/мин.

Согласно рис. 3, при $v=0{,}8$; 1,0 и 1,2 м/мин шлаковая прослойка сохраняется на протяжении 0,331; 0,415 и 0,498 м от мениска металла соответственно. На этих горизонтах толщина гарнисажа имеет максимальное значение (0,77 мм), так как температура поверхности слитка достигает температуры затвердевания шлака. Далее шлаковый гарнисаж истирается поверхностью корки, трескается, крошится и высыпается из кристаллизатора.

Похожие результаты по динамике шлаковых слоев в кристаллизаторе получены авторами работ [22 – 23]. В частности, в работе [22] протяженность жидкого шлакового участка достигает 0,37 и 0,46 м при скоростях 1,07 и 1,25 м/мин соответственно. Можно считать, что отличие от результатов, полученных в настоящей работе не велико и обусловлено использованием в работе [22] других шлаковых составов, для которых приводятся не все данные по теплофизическим свойствам, температурам и теплоте плавления. При этом авторы работ [22 – 23] используют более сложное математическое описание, чем в настоящем исследовании.

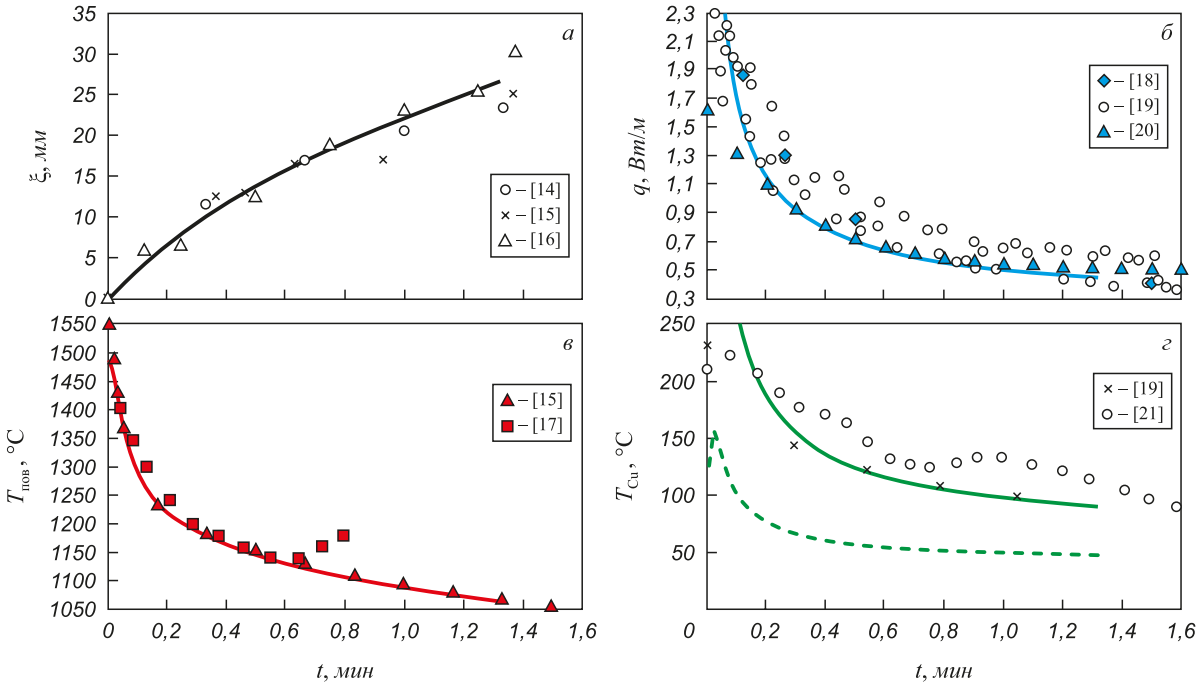


Рис. 2. Изменение толщины корки ξ (*а*), удельного теплового потока *q* (*б*), температуры поверхности сляба в середине широкой грани $T_{пов}$ (*в*) и температур $T_{мг}$ (——) и $T_{мв}$ (- - -) в кристаллизаторе (*г*) ([14 – 21] – экспериментальные данные)

Fig. 2. Change in thickness of the crust ξ (*a*), specific heat flux *q* (*б*), slab's surface temperature in the middle of the mold wide wall $T_{пов}$ (*в*) and mold's temperatures $T_{мг}$ (——) and $T_{мв}$ (- - -) в кристаллизаторе (*г*) ([14 – 21] – experimental data)

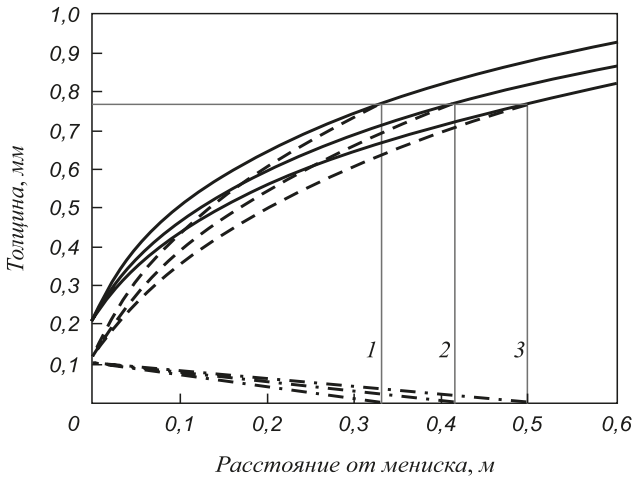


Рис. 3. Изменение толщины гарнисажа (- - -), жидкого шлака (-·-) и их общей толщины (——) по высоте кристаллизатора при различных скоростях разливки *v*, м/мин: *1* – 0,8; *2* – 1,0; *3* – 1,2

Fig. 3. Change in thickness of the skull (- - -), liquid slag (-·-) and their total thickness (——) along the height of the mold at different casting speeds (*v*) at m/min: *1* – 0.8; *2* – 1.0; *3* – 1.2

Таким образом, впервые разработано математическое описание взаимосвязанных процессов теплопередачи в системе слоев из различных материалов «медная стенка кристаллизатора – гарнисаж – пленка жидкого шлака – оболочка слитка». Разработанная модель позволяет прогнозировать динамику тепловых потоков, температур, толщины корки слитка, шлакового гарнисажа и слоя жидкого шлака по высоте кристаллизатора, длину участка жидкостного трения в кристаллизаторе в зависимости от теплофизических параметров разливаемой стали и теплообмена между оболочкой и жидкой сталью.

Разработанная модель системы процессов позволит инженерам изучать системные эффекты. Модель может быть использована в следующих случаях.

• При выборе химического состава ШОС, а, следовательно, ее теплопроводности и температуры плавления, которые бы обеспечили необходимую длину участка жидкого шлака.

• При выборе профиля кристаллизатора с учетом не только линейных размеров поперечного сечения оболочки заготовки, но и толщины гарнисажа, что позволит уменьшить трение на участке образования гарнисажа, а, следовательно, сократить количество прорывов оболочки, возникающих за счет «прилипания» гарнисажа к поверхности оболочки.

• В учебных целях в качестве лабораторной работы в курсе разливки стали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Теория непрерывной разливки / В.С. Рутес, В.И. Аскольдов и др. – М.: Металлургия, 1971. – 296 с.
2. Бровман М.Я. О силах трения между слитком и кристаллизатором при непрерывной разливке стали // Металлы. 2003. № 6. С. 21 – 28.
3. Ермолаева Е.И., Лейтес А.В. и др. Температурные условия формирования шлакового покрытия при вертикальном вводе

металла в кристаллизатор // Непрерывное литье стали. Тематический отраслевой сборник. 1981. № 7. С. 80 – 83.
4. Куклев А.В., Лейтес А.В. Практика непрерывной разливки стали. – М.: Металлургиздат, 2011. – 432 с.
5. Зайцев А.И., Лейтейс А. В., Либерман А. Л. Физико-химические основы нового метода управления отводом тепла от слитка к кристаллизатору // Сталь. 2003. № 3. С. 70 – 74.
6. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахпазов Е.Х. Современные представления о шлаках для внепечной обработки и непрерывной разливки стали // Электрометаллургия. 2010. № 8. С. 2 – 11.
7. Cho J., Shibata H., Emi T. Radiative heat transfer through mold flux film during initial solidification in continuous casting of steel // ISIJ Intern. 1998. Vol. 38. No. 3. P. 268 – 275.
8. Mills K.C., Alistair B.F. The role of mould fluxes in continuous casting – so simple yet so complex // ISIJ Intern. 2003. Vol. 43. No. 10. P. 1479 – 1486.
9. Meng Y., Thomas B.G. Simulation of microstructure and behaviour of interfacial mold slag layers in continuous casting of steel // ISIJ Intern. 2006. Vol. 46. No. 5. P. 660 – 669.
10. Акмен Р.Г., Кубрик Б.И., Ильченко О.Т. О распределении тепловых потоков в кристаллизаторе МНЛЗ и слитке // Изв. вуз. Черная металлургия. 1982. № 12. С. 110 – 114.
11. Суворов С.А., Вихров Е.А. Совершенствование шлакообразующих смесей // Сталь. 2010. № 4. С. 38 – 42.
12. Рудой Л.С. Моделирование на ЭВМ затвердевания и разнотолщинности корки слитка в кристаллизаторе // Изв. вуз. Черная металлургия. 1974. № 4. С. 144 – 148.
13. Непрерывная разливка стали на радиальных установках / В.Т. Сладкоштеев, Р.В. Потанин, О.Н. Суладзе, В.С. Рутес. – М.: Металлургия, 1974. – 288 с.
14. Рудой Л.С., Баптизманский В.И. Производительность машин непрерывного литья заготовок. – К.: Техника, 1982. – 152 с.
15. Гиря А.П., Убранович Л.И, Ермаков О.Н., Пестов В.И. Исследование процесса теплообмена в кристаллизаторе МНЛЗ // Повышение эффективности процесса непрерывного литья стали: Тематический отраслевой сборник. – М., 1983. С. 4 – 7.
16. Клипов А.Д., Колпаков А.И., Чигринов М.Г., Баллад Э.Р. Физико-химические и теплофизические особенности непрерывной разливки под шлаком // Сталь. 1972. № 2. С. 124 – 128.
17. Машины непрерывного литья заготовок. Теория и расчет / Л.В. Буланов, Л.Г. Корзунин, Е.П. Парфенов и др. – Екатеринбург: Уральский центр ПР и рекламы «Марат», 2004. – 319 с.
18. Журавлев В.А., Китаев Е.М. Теплофизика формирования непрерывного слитка. – М.: Металлургия, 1974. – 215 с.
19. Китаев Е.М. Затвердевание стальных слитков. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
20. Нисковских В.М., Карлинский С.Е., Беренов А.Д. Машины непрерывного литья слябовых заготовок. – М.: Металлургия, 1991. – 272 с.
21. Дождиков В.И. Теплофизические особенности формирования непрерывного слитка в кристаллизаторе МНЛЗ. – Липецк: ЛГТУ, 2007. – 184 с.
22. Ya Meng, Brian G. Thomas. Heat-Transfer and Solidification Model of Continuous Slab Casting: CON1D // Metallurgical and Materials Transactions B. Vol. 34B. October 2003. P. 685 – 705.
23. Ya Meng, Brian G. Thomas. Modeling transient slag-layer phenomena in the shell/mold gap in continuous casting of steel // Metallurgical and Materials Transactions B. Vol. 34B. October 2003. P. 707 – 725.

Поступила 7 марта 2016 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 63–68.

SIMULATION OF SLAG SKULL FORMATION ON THE WALL OF CCM MOLD

D.I. Gabelaya, Z.K. Kabakov, Yu.V. Gribkova

Cherepovets State University, Cherepovets, Vologda Region, Russia

Abstract. The processes of formation of the skull and liquid film between the mold and surface of the billet effect on quality indicators and stability of the continuous casting of steel. A number of theoretical studies devoted to the forecast of skull thickness and the film of liquid slag are known. However, these studies do not take into account the mutual influence of formation processes of skull and film, as well as formation of shell thickness of the billet. In this connection, the paper presents a mathematical model of interrelated thermal processes developed by the authors in the system of layers "copper wall of crystallizer – skull – film of liquid slag – crust of ingot". The model makes it possible to predict the dynamics of formation of the thickness of the ingot crust, slag skull and the layer of liquid slag along the height of the mold and the length of liquid friction portion in it, depending on casting speed, temperature of casting steel and melting of the slag, thickness of the slab and working layer of the copper wall. The adequacy of the model to the object is determined by such parameters, as surface temperature of the billet, thickness of the crust, specific heat flux in the mold and temperature of the working wall. An example of application of the developed model is shown, in which the effect of casting speed on length of the liquid friction portion in the mold is investigated. It was found that at speeds of 0.8; 1.0 and 1.2 m/min the slag layer is retained for 0.331; 0.415 and 0.498 m from the meniscus of the metal, respectively. At the same time, the thickness of the skull reaches a maximum value of 0.77 mm. Further formation of the preform occurs in the absence of lubrication in the mold. The possibility of using the developed model by technologists for selecting the chemical composition of casting powder, which provides the required length of the liquid slag section, is indicated by the designers when choosing the mold profile, taking into account the thickness of the skull, and, also for educational purposes.

Keywords: continuous casting machine, mold, heat transfer, slag-forming mixture, slag skull, math model.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-63-68

REFERENCES

1. Rutes V.S., Askol'dov V.I., Evteev V.P., Genkin V.Ya., Chigrinov M.G., Manokhin A.I. *Teoriya nepreryvnoi razlivki* [Continuous casting theory]. Moscow: Metallurgiya, 1971, 296 p. (In Russ.).
2. Brovman M.Ya. On the friction forces between billet and mold on continuous casting of steel. *Metally*. 2003, no. 6, pp. 21–29. (In Russ.).
3. Ermolaeva, E.I., Leites A.V. etc. Temperature conditions for the formation of slag coating during the vertical entry of metal into the mold. In: *Nepreryvnoe lit'e stali. Tematicheskii otraslevoi sbornik* [Continuous casting of steel. Thematic branch collection]. 1981, no. 7, pp. 80–83. (In Russ.).
4. Kuklev A.V., Leites A.V. *Praktika nepreryvnoi razlivki stali* [Practice of continuous casting of steel]. Moscow: Metallurgizdat, 2011, 432 p. (In Russ.).
5. Zaitsev A.I., Leiteis A.V., Liberman A. L. Physicochemical basis of the new method of control of heat removal from the ingot to the mold. *Stal'*. 2003, no. 3, pp. 70–74. (In Russ.).
6. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M., Shakhpazov E.Kh. Modern concepts of slags for out-of-furnace processing and continuous casting of steel. *Elektrometallurgiya*. 2010, no. 8, pp. 2–11. (In Russ.).
7. Cho J., Shibata N., Emi T. Radiative heat transfer through mold flux film during initial solidification in continuous casting of steel. *ISIJ International*. 1998, vol. 38, no. 3, pp. 268–275.

8. Mills K.C., Alistair B.F. The role of mold fluxes in continuous casting – so simple yet so complex. *ISIJ International*. 2003, vol. 43, no. 10, pp. 1479–1486.

9. Meng Y., Thomas B.G. Simulation of microstructure and behavior of interfacial mold slag layers in continuous casting of steel. *ISIJ International*. 2006, vol. 46, no. 5, pp. 660–669.

10. Akmen R.G., Kubrik B.I., Il'chenko O.T. On the heat fluxes distribution in CCM mold and in the ingot. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982, no. 12, pp. 110–114. (In Russ.).

11. Suvorov S.A., Vikhrov E.A. Improvement of slag-forming mixtures for continuous-casting machine molds. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 4, pp. 341–346.

12. Rudoi L.S. Computer simulation of solidification and heterogeneity of the ingot's crust in the mold. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1974, no. 4, pp. 144–148. (In Russ.).

13. Sladkoshteev V.T., Potanin R.V., Suladze O.N., Rutes V.S. *Nepreryvnaya razlivka stali na radial'nykh ustanovkakh* [Continuous casting of steel on radial installations]. Moscow: Metallurgiya, 1974, 288 p. (In Russ.).

14. Rudoi L.S., Baptizmanskii V.I. *Proizvoditel'nost' mashin nepreryvnogo lit'ya zagotovok* [Productivity of continuous casting machines]. Kiev: Tekhnika, 1982, 152 p. (In Russ.).

15. Girya A.P. Ubranovich L.I, Ermakov O.N., Pestov V.I. Investigation of heat transfer process in the CCM mold. In: *Povyshenie effektivnosti protsessa nepreryvnogo lit'ya stali: Tematicheskii otraslevoi sbornik* [Improvement of the efficiency of continuous casting of steel: Thematic branch collection]. Moscow: 1983, pp. 4–7. (In Russ.).

16. Klipov A.D., Kolpakov A.I., Chigrinov M.G., Ballad E.R. Physical-chemical and thermophysical features of continuous casting under slag. *Stal'*. 1972, no. 2, pp. 124–128. (In Russ.).

17. Bulanov L.V., Korzunin L.G., Parfenov E.P. etc. *Mashiny nepreryvnogo lit'ya zagotovok. Teoriya i raschet* [CCM. Theory and calculation]. Ekaterinburg: Ural'skii tsentr PR i reklamy "Marat", 2004, 319 p. (In Russ.).

18. Zhuravlev V.A., Kitaev E.M. *Teplofizika formirovaniya nepreryvnogo slitka* [Thermophysics of continuous ingot formation]. Moscow: Metallurgiya, 1974, 215 p. (In Russ.).

19. Kitaev E.M. *Zatverdevanie stal'nykh slitkov* [Crystallization of steel ingots]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 168 p. (In Russ.).

20. Niskovskikh V.M., Karlinskii S.E., Berenov A.D. *Mashiny nepreryvnogo lit'ya slyabovykh zagotovok* [Machines for continuous casting of slab billets]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 272 p. (In Russ.).

21. Dozhdikov V.I. *Teplofizicheskie osobennosti formirovaniya nepreryvnogo slitka v kristallizatore MNLZ: monografiya* [Thermophysical features of the formation of continuous ingot in a CCM mold]. Lipetsk: LGTU, 2007, 184 p. (In Russ.).

22. Ya Meng, Brian G. Thomas. Heat-transfer and solidification model of continuous slab casting: CON1D. *Metallurgical and Materials Transactions B.* Vol. 34B, October 2003, pp. 685–705.

23. Ya Meng, Brian G. Thomas. Modeling transient slag-layer phenomena in the shell/mold gap in continuous casting of steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol. 34B, October 2003. pp. 707–725.

Information about the authors:

D.I. Gabelaya, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Metallurgy, Machine Building and Technological Equipment*

Z.K. Kabakov, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy, Machine Building and Technological Equipment*

Yu.V. Gribkova, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Mathematics and Informatics* (150475@mail.ru)

Received March 7, 2016

ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 69 – 79.
© 2018. *Кузнецов Ю.С., Качурина О.И.*

УДК 669.1(075.8)

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ ФАЗ

(По поводу публикации И. В. Строкиной и Н.Ф. Якушевича.
Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы $C-O_2-H_2$.
Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6. С. 3 – 5)

Кузнецов Ю.С., *к.т.н., профессор кафедры физической химии* (kuznetcovys@susu.ac.ru)
Качурина О.И., *к.хим.н., доцент кафедры неорганической химии* (oivk2013@mail.ru)

Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. В системе «H_2-O_2-C» при повышенных температурах в общем случае в результате протекания двух обратимых реакций газификации углерода и реакции водяного газа образуется газовая смесь ($H_2-H_2O-CO-CO_2$). В такой смеси весьма низкую концентрацию кислорода, образующегося в результате диссоциации H_2O и CO_2, принято определять величиной $\lg(p_{O_2}$, атм). В любой газовой смеси, содержащей H_2O и (или) CO_2, эта величина рассчитывается по уравнениям:

$$\lg[p_{O_2}, \text{атм}] = 2\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \frac{25\ 708}{T} + 5{,}563;\ \ \lg[p_{O_2}, \text{атм}] = 2\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29\ 529}{T} + 9{,}149.$$

В работе выполнен термодинамический анализ возможных композиций системы «H_2-O_2-C»: (H_2-H_2O); ($CO-CO_2$); ($CO-CO_2-C$); ($H_2O-CO_2-O_2$); (H_2-CO-C); ($H_2-H_2O-CO-CO_2$) и ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$) при температурах 700 – 1500 К и общем давлении 1 атм. Результаты анализа представляются двумя номограммами в координатах $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \lg p_{O_2} - T$ и $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \lg p_{O_2} - T$. С использованием номограмм и справочной информации по упругостям диссоциации оксидов металлов можно оценить окислительно-восстановительные способности газовых смесей по отношению к этим оксидам. В системах ($CO-CO_2$) без водорода, получающихся при сжигании CO, возможно образование сажистого углерода. Этим объясняется существование на соответствующей номограмме ограниченной области составов газовой фазы и величин $\lg p_{O_2}$, и, следовательно, ограничивает возможности восстановления оксидов некоторых металлов в системах ($CO-CO_2-C$). Введение в систему водорода позволяет получать газовые смеси с любым сколь угодно низким давлением кислорода, а, значит, делает термодинамически вероятным восстановление оксида любого металла. Возможны различные по экономической целесообразности способы введения водорода в системы – от использования чистого водорода до получения газовых смесей в результате взаимодействия паров воды с углеродом. В первом случае в системе (MeO – C – H_2) восстановление оксида водородом активирует реакцию газификации углерода парами воды, реакцию водяного газа, реакцию восстановления монооксидом углерода и реакцию газификации диоксидом углерода. Во втором случае возможно получение при температурах выше 1300 К практически чистой газовой смеси (H_2-CO). Проанализирована целесообразность представления полученной информации трехмерной диаграммой, построенной на концентрационном треугольнике «H_2-O_2-C». Учет реакций образования метана приводит к заметным изменениям равновесных параметров газовых смесей лишь при температурах ниже примерно 900 К.

Ключевые слова: водород, кислород, углерод, оксиды водорода, углерода, водяной газ, оксиды железа, диссоциация паров воды и диоксида углерода, кислородный потенциал, сажистый углерод.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-69-79

Восстановление металлов практически всегда происходит с участием сложных газовых смесей. В литературе достаточно много публикаций о влиянии газовых фаз на существующие высокотемпературные процессы [1 – 4], низкотемпературные процессы подготовки руды [5 – 10] и переработки металлургических отходов. Повышенное внимание к свойствам газовых атмосфер требуется при организации процессов бескоксового получения металла и малотоннажных процессов восстановления с использованием кокса и водяного пара [11 – 14]. Возможна корректировка фазового состава керамических материалов обработкой их газами при низких температурах [15]. Поэтому важны технологии целенаправленного получения газовых смесей нужного состава [16 – 18] и количественная оценка их окислительно-восстановительных свойств. Продолжаются поиски и способов информативной, по возможности простой, графической иллюстрации равновесных параметров газовых атмосфер.

В частности, авторы работ [19 – 20] окислительно-восстановительные свойства газовых фаз, образую-

щихся при нагревании системы $C-O_2-H_2$, представляют линейными графиками в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ и проекциями изобар кислорода на концентрационный треугольник. Авторы приводят не полную, трудно «читаемую» по приведенным графикам, иногда и неверную информацию об окислительно-восстановительных свойствах газовых атмосфер. При нагревании различных композиций системы $C-O_2-H_2$, в зависимости от соотношения исходных количеств веществ, возможно образование существенно отличающихся по природе, составу и свойствам равновесных газовых фаз.

1. Простая система $H_2-H_2O-O_2$ образуется при нагревании в отсутствии углерода смеси H_2 и O_2. В этом случае, в зависимости от соотношения исходных количеств кислорода и водорода, давления (далее рассматривается частный случай $P = 1$ атм) и температуры образуются различные газовые смеси, окислительно-восстановительные свойства которых принято характеризовать величиной $\lg(p_{O_2}$, атм). Расчетная формула для этой величины получается из анализа равновесия диссоциации паров воды:

$$\begin{gathered} 2H_2O = 2H_2 + O_2, \\ \Delta_r G_T^\circ(I) = 492\ 230 - 108{,}24T, \\ K_p(I) = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)^2 p_{O_2}; \end{gathered} \qquad (I)$$

$$\lg[p_{O_2},\ \text{атм}] = 2\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) + \lg K_p(I) =$$

$$= 2\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \frac{25\ 708}{T} + 5{,}653. \qquad (1)$$

Здесь и далее изменение энергии Гиббса определено в Дж [21 – 22]. Такое же уравнение получается при анализе горения водорода, протекающего при нагревании смеси H_2-O_2. На графике в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ должна быть серия линий, каждая из которых соответствует разным молярным отношениям $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$ в нагреваемой исходной смеси H_2-O_2. Результаты расчетов по уравнению (1) для разных отношений $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$ показаны сплошными линиями *1 – 6* на рис. 1. Линия *1* для частного случая $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}} = 2$ соответствует и равновесию реакции диссоциации (*I*). Даже небольшой избыток водорода, по сравнению со стехиометрическим составом исходной смеси, приводит к заметному понижению окислительной способности получающейся газовой фазы. Причем этот эффект существенно увеличивается с понижением температуры. Например, при 800 К в результате повышения отношения $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$ с 2 до 2,05 величина $\lg(p_{O_2}$, атм) понижается примерно с –9 до –23, тогда как при 2000 К – лишь на два порядка. Это объясняется существенным смещением влево равновесия экзотермической реакции горения водорода с повышением температуры.

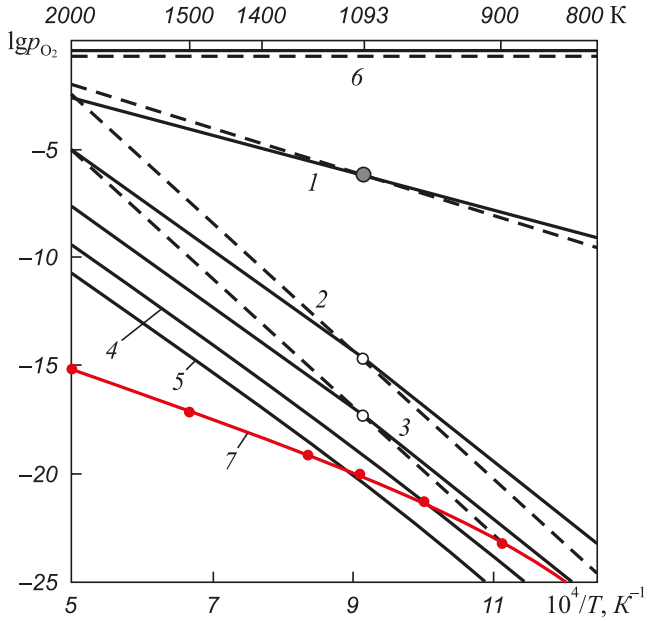


Рис. 1. Зависимость от температуры кислородного потенциала газовых фаз, образующихся при сжигании водорода (сплошные линии) и оксида углерода (штриховые линии): $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$, $\frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$ в исходных смесях: *1* – 2/1; *2* – 2,05/1; *3* – 3/1; *4* – 10/1; *5* – 50/1; *6* – 1/1; *7* – система ($CO-CO_2-O_2-C$)

Fig. 1. The temperature dependence of oxygen potential of the gas phases at combustion of hydrogen (solid lines) and carbon monoxide (dashed lines) $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$, $\frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$ in the original mix: *1* – 2/1; *2* – 2,05/1; *3* – 3/1; *4* – 10/1; *5* – 50/1; *6* – 1/1; *7* – ($CO-CO_2-O_2-C$) system

2. При термодинамическом анализе газовых фаз, образующихся в системе «$C-O_2$», следует рассматривать два варианта:

– газовые фазы «CO_2-CO-O_2», получающиеся в результате горения CO в исходной смеси «$CO-O_2$» разного состава;

– газовые фазы в системах «CO_2-CO-O_2-C» при избытке углерода.

В первом случае из равновесия реакции диссоциации

$$\begin{gathered} 2CO_2 = 2CO + O_2, \\ \Delta_r G_T^\circ(II) = 565\ 390 - 175{,}17T \end{gathered} \qquad (II)$$

получается расчетная формула для кислородного потенциала

$$\lg[p_{O_2}, \text{ атм}] = 2\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) + \lg K_p(II) =$$

$$= 2\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29\ 529}{T} + 9{,}149. \qquad (2)$$

На графике в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ должна быть серия прямых линий для разных молярных отношений $\frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$. Расчеты по уравнению (2) показаны штриховыми линиями *1 – 3*, *6* на рис. 1. Для одинаковых заданных отношений $\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}}$ и $\frac{n_{CO}}{n_{O_2}}$ сплошные и штриховые линии пересекаются при температуре 1093 К ($1/T = 9{,}15\cdot10^{-4}$), при которой константы равновесия реакций (*I*) и (*II*) равны.

В случае избытка углерода расчет $\lg p_{O_2}$ образовавшейся газовой фазы системы «CO_2–CO–O_2–C» выполняется по той же формуле (2), в которой отношение $\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}$ определяется равновесием реакции газификации углерода

$$C + CO_2 = 2CO,$$
$$\Delta_r G_T^\circ(2) = 172\ 140 - 177{,}7T; \qquad (III)$$

$$K_p(III) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ(III)}{RT}} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}},$$

$$x_{CO} = 0{,}5K_p\left(\sqrt{1+\frac{4}{K_p}} - 1\right). \qquad (3)$$

В присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы, концентрации оксидов CO, CO_2 и отношение $\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}$ в равновесной газовой фазе зависят только от температуры, и для системы «CO_2–CO–O_2–C» на графике в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ должна быть одна линия *7* (см. рис. 1). Незначительная кривизна этой линии определяется наличием точки перегиба на кривой Будуара. Ниже линии *7* определяются не реализующиеся при нагревании смеси (CO–O_2) состояния.

На первом рисунке в работе [19] *приводятся кислородные потенциалы «...реакций* (?) 2C + O_2 = 2CO *и* C + O_2 = CO_2 *...», тогда как следует говорить о кислородном потенциале газовой смеси. При избытке углерода кислородный потенциал равновесной системы «CO_2–CO–O_2–C» определяется равновесием реакции (III). Поэтому на первом рисунке работы* [19] *кривые 1 и 2 не имеют физического смысла, а кривая 3 рассчитана неверно.*

Информация о кислородных потенциалах рассмотренных систем может быть представлена номограммами, предложенными А. Муаном и Е. Осборном [23]. Они определяют соотношения между $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$, $\lg p_{O_2}$ и T для смесей (H_2–H_2O–O_2) и между $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$, $\lg p_{O_2}$ и T для смесей (CO_2–CO–O_2) (рис. 2, 3). На рис. 3 линия *mn* определяет параметры термодинамической неустойчивости оксида CO из-за разложения с выделением сажистого углерода. Эта же линия определяет параметры газовой смеси (CO_2–CO–O_2) в присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы – кривая Будуара. Номограммы могут быть построены в любом масштабе и для любых интервалов температур и составов газовых смесей. Здесь номограммы построены для таких интервалов, чтобы продемонстрировать их использование для определения параметров восстановления оксидов железа.

3. Кислородный потенциал смеси «H_2–H_2O–CO–CO_2» в отсутствии твердого углерода рассчитывается

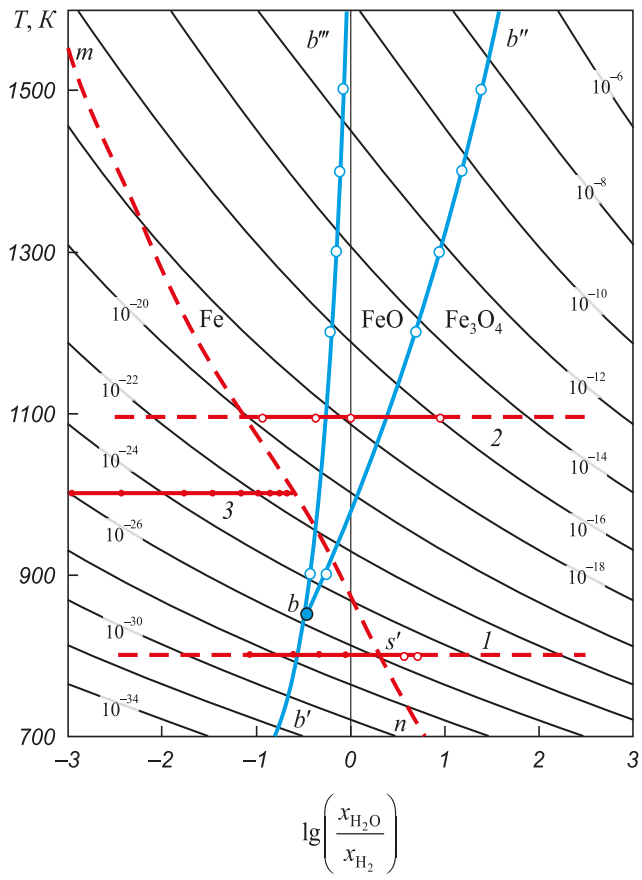


Рис. 2. Номограмма $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \lg p_{O_2} - T$ для смеси (H_2 – H_2O) при 1 атм:
линии *bb′*, *bb″* и *bb‴* – равновесие смеси (H_2–H_2O) с (Fe_3O_4–Fe), (Fe_3O_4–FeO) и (FeO–Fe); точка *b* – система Fe_3O_4–FeO–Fe–H_2–H_2O; линия *mn* – в присутствии углерода

Fig. 2. Nomogram $\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \lg p_{O_2} - T$ for the (H_2 – H_2O) mixture at 1 atm:
lines *bb′*, *bb″* and *bb‴* – equilibrium (H_2–H_2O) with the solid (Fe_3O_4–Fe), (Fe_3O_4–FeO) and (FeO–Fe); point *b* – system Fe_3O_4–FeO–Fe–H_2–H_2O; line *mn* – in the presence of carbon

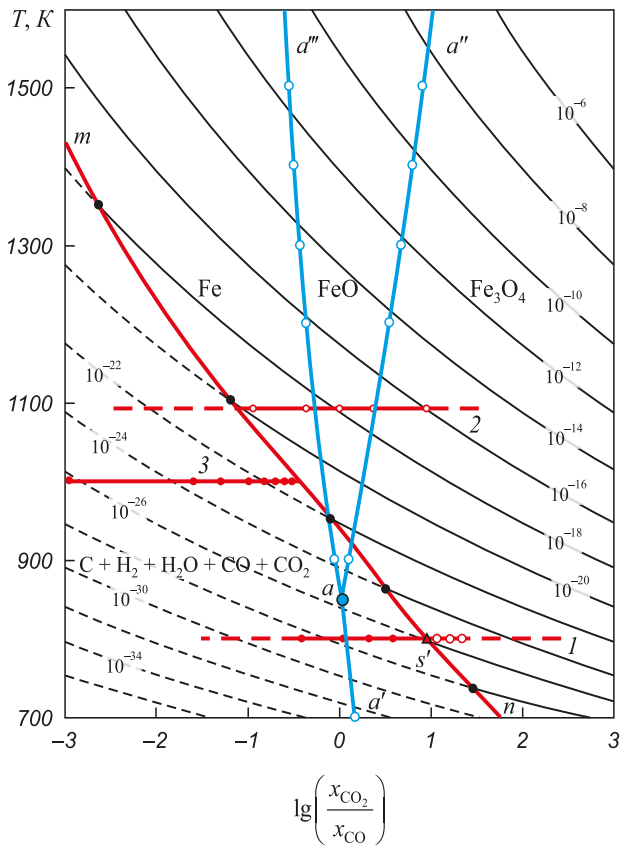


Рис. 3. Номограмма $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \lg p_{O_2} - T$ для смеси ($CO-CO_2$) при 1 атм:
линии *aa′*, *aa″* и *aa‴* – равновесие смеси ($CO-CO_2$) с (Fe_3O_4-Fe), (Fe_3O_4-FeO) и ($FeO-Fe$); точка *a* – нонвариантная система $Fe_3O_4-FeO-Fe-CO-CO_2$; область ниже линии *mn* – термодинамическая неустойчивость CO

Fig. 3. Nomogram $\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \lg p_{O_2} - T$ for the mixture ($CO-CO_2$) at 1 atm:
lines *aa′*, *aa″* and *aa‴* – equilibrium mixtures ($CO-CO_2$) with (Fe_3O_4-Fe), (Fe_3O_4-FeO) and ($FeO-Fe$); point *a* – nonvariant system $Fe_3O_4-FeO-Fe-CO-CO_2$; the area below the line *mn* is the thermodynamic instability of the CO

по уравнениям (1) и (2), в которых отношения $\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}$ и $\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}$ определяются равновесием реакции водяного газа:

$$H_2 + CO_2 = H_2O + CO,$$
$$\Delta_r G_T^{\circ}(IV) = 36\ 580 - 33{,}465T. \qquad (IV)$$

Константу равновесия этой реакции можно записать в виде:

$$K(IV) = \frac{x_{CO}x_{H_2O}}{x_{CO_2}x_{H_2}} = \frac{\frac{x_{CO}}{x_{CO_2}}}{\frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}}}, \quad \frac{x_{CO}}{x_{CO_2}} = K(IV)\frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}}. \qquad (4)$$

Последнее уравнение иллюстрирует важную особенность равновесия реакции водяного газа – для любой температуры возможно множество концентраций компонентов водяного газа, удовлетворяющих соотношениям (4) (рис. 4).

Водяной газ нужного состава может быть получен нагреванием различных по природе и составу исходных систем. Для примера, в табл. 1 для температуры 800 К, а также в табл. 2 и на рис. 5 для 1093 К представлены результаты расчетов возможных составов водяного газа, получающегося нагреванием исходных смесей (H_2, a_o моль + CO_2, d_o моль). Кислородные потенциалы водяного газа показаны линией *1* (800 К) и линией *2* (1093 К) на номограммах (см. рис. 2, 3). На графике

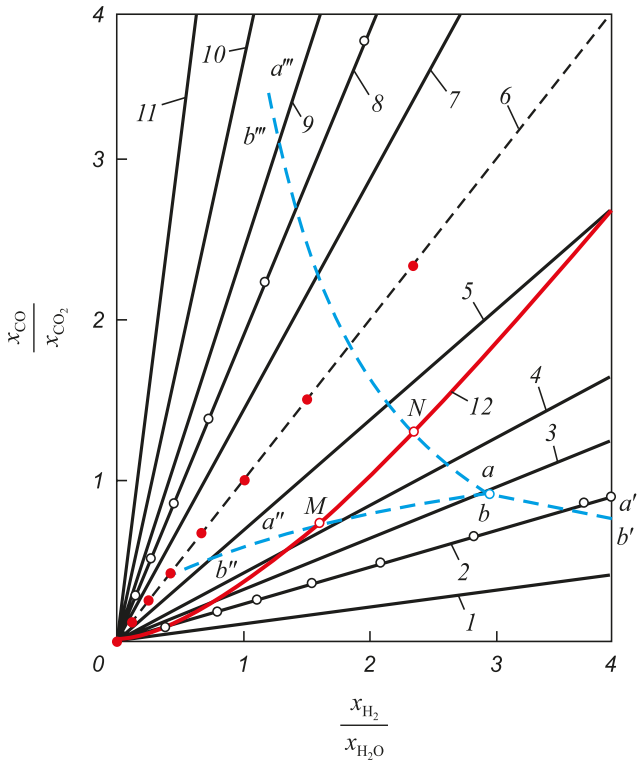


Рис. 4. Соотношения между $\frac{x_{CO}}{x_{CO_2}}$ и $\frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}}$ равновесного водяного газа:
1 – 700, *2* – 800 (см. табл. 1), *3* – 850, *4* – 900, *5* – 1000, *6* – 1093, *7* – 1200, *8* – 1300 (см. табл. 3), *9* – 1400, *10* – 1600, *11* – 2000 К; линии *aa′* (*bb′*), *aa″* (*bb″*), *aa‴* (*bb‴*) – равновесия газовых фаз со смесями (Fe_3O_4-Fe), (Fe_3O_4-FeO), ($FeO-Fe$); точка *a* (*b*) – нонвариантная система $Fe_3O_4-FeO-Fe-H_2-H_2O-CO-CO_2$; линия *12* – выделение сажистого углерода; точки *M* и *N* – восстановление Fe_3O_4 до FeO и FeO до Fe

Fig. 4. The relationship between $\frac{x_{CO}}{x_{CO_2}}$ and $\frac{x_{H_2}}{x_{H_2O}}$ of equilibrium water gas:
1 – 700, *2* – 800 (table. 1), *3* – 850, *4* – 900, *5* – 1000, *6* – 1093, *7* – 1200, *8* – 1300 (см. табл. 3), *9* – 1400, *10* – 1600, *11* – 2000 K; line *aa′* (*bb′*), *aa″* (*bb″*), *aa‴* (*bb‴*) – equilibrium gas phase with a mixture of (Fe_3O_4-Fe), (Fe_3O_4-FeO), ($FeO-Fe$); point *a* (*b*) – nonvariant system $Fe_3O_4-FeO-Fe-H_2-H_2O-CO-CO_2$; line *12* – separation of soot carbon; point *M* and *N* – the reduction of Fe_3O_4 to FeO and FeO to Fe

Таблица 1

Параметры водяного газа, получающегося нагреванием до 800 К при 1 атм исходных смесей (H_2, a_o моль + CO_2, d_o моль), линия *1* на рис. 2 и 3

Table 1. **The parameters of water gas obtained by heating to 800 K at 1 atm of the initial mixtures (H_2 a_o mol + CO_2 d_o mol), line *1* on Fig. 2 and 3**

$\frac{a_o}{d_o}$	9/1	7/3	5/5	3/7	***1,4/8,6***	1/9	0,7/9,3	0,5/9,5
$x_{CO} = x_{H_2O}$	0,0724	0,142	0,1618	0,1420	***0,0920***	0,0724	0,0549	0,0417
x_{H_2}	0,8276	0,558	0,3382	0,1580	***0,0482***	0,0276	0,0151	0,00835
x_{CO_2}	0,0276	0,158	0,3382	0,5580	***0,7678***	0,8276	0,8751	0,908
$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	–1,058	–0,594	–0,320	–0,046	***+0,281***	+0.419	+0,561	+0,698
$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	–0,419	+0,046	+0,320	+0,594	***+0,921***	+1,058	+1,202	+1,338
$\lg\left(p_{O_2}, \text{атм}\right)$	–28,60	–27,67	–27,12	–26,58	***–25,92***	–25,64	–25,36	–25,09

Таблица 2

Возможные параметры равновесия водяного газа, 1093 К, линия *2* на рис. 2 и 3

Table 2. **Possible parameters of the equilibrium of water gas, 1093 K, line *2* on Fig. 2 and 3**

$\frac{a_o}{d_o}$	9/1	7/3	5/5	3/7	1/9
$x_{CO} = x_{H_2O}$	0,09	0,21	0,25	0,21	0,09
x_{H_2}	0,81	0,49	0,25	0,09	0,01
x_{CO_2}	0,01	0,09	0,25	0,49	0,81
$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	–0,954	–0,368	0	0,368	0,954
$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	–0,954	–0,368	0	0,368	0,954
$\lg\left(p_{O_2}, \text{атм}\right)$	–19,78	–18,60	–17,87	–17,13	–15,96

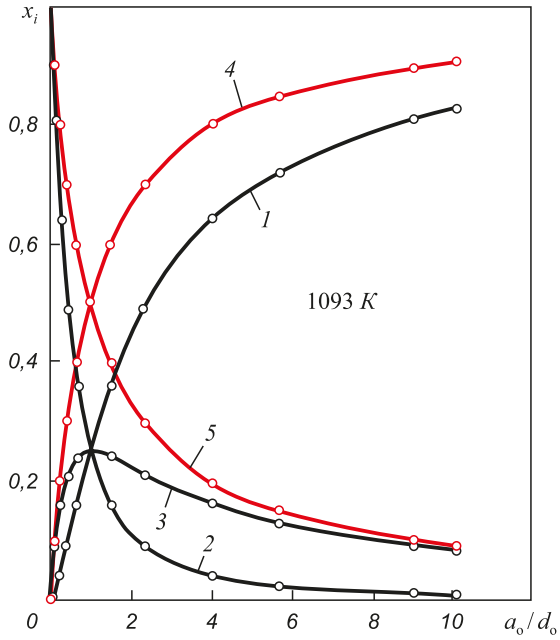


Рис. 5. Равновесные параметры водяного газа, полученного нагреванием исходной смеси (H_2, a_o моль + CO_2, d_o моль) до 1093 К: *1* – x_{H_2}; *2* – x_{CO_2}; *3* – x_{CO}, x_{H_2O}; *4* – ($x_{H_2} + x_{CO}$); *5* – ($x_{H_2O} + x_{CO_2}$)

Fig. 5. Equilibrium parameters of water gas obtained by heating the initial mixture (H_2, a_o mol + CO_2, d_o mol) to 1093 K: *1* – x_{H_2}; *2* – x_{CO_2}; *3* – x_{CO}, x_{H_2O}; *4* – ($x_{H_2} + x_{CO}$); *5* – ($x_{H_2O} + x_{CO_2}$)

в координатах $\lg p_{O_2} - 1/T$ результаты расчетов для температур 800 – 2000 К представлены серией прямых линий, соответствующих разным отношениям $\frac{a_o}{d_o}$ (рис. 6).

В работе [1] *для реакции (?) водяного газа приводится лишь одна линия 6, положение которой к тому же определено неверно, так как не может равновесное давление кислорода в водяном газе быть близким к 1 атм.*

В водяном газе возможно выделение сажистого углерода при сочетаниях температуры и состава, определяемых линией *mn* на номограммах. Например, при нагревании смеси ($H_2 - CO_2$) до 800 К выделение углерода происходит, если соотношение $\left(\frac{a_o}{d_o}\right) > \frac{1,4}{8,6}$ (столбец отмечен жирным курсивом в табл. 1). Действительно, при 1 атм, в соответствии с уравнением (3), константа равновесия реакции диссоциации $K(III^*) = 90,7$ атм$^{-1}$ соответствует концентрациям CO и CO_2 $K(III^*) = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO}^2} = \frac{0,7678}{0,092^2} = 90,7$. На номограммах это состояние помечено точками *s′* (см. рис. 2, 3).

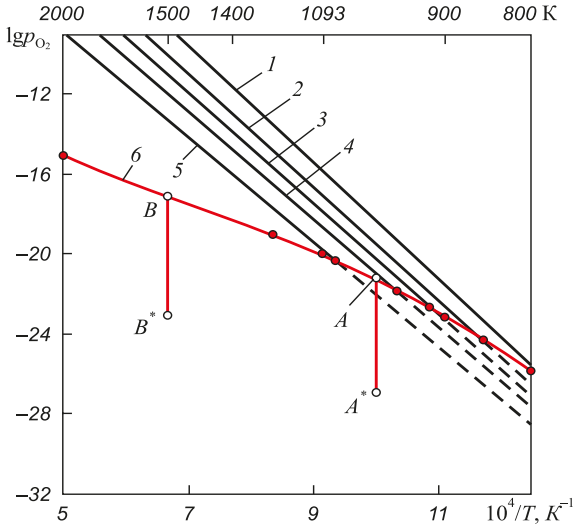


Рис. 6. Возможные значения lg(p_{O_2}, атм) газовой фазы ($H_2-H_2O-CO-CO_2$):
линия *1* – $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{исх}$ = 1/9, *2* – 3/7, *3* – 5/5, *4* – 7/3, *5* – 9/1;
линия *6* – предельные максимальные величины lgp_{O_2} в системах ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$): линия AA^* – 1000 К (см. табл. 3); линия BB^* – 1500 К (см. табл. 4)

Fig. 6. Possible values of lg(p_{O_2}, atm) of gas phase ($H_2-H_2O-CO-CO_2$):
line *1* – $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{исх}$ = 1/9, *2* – 3/7, *3* – 5/5, *4* – 7/3, *5* – 9/1; line *6* – the maximum limit value lgp_{O_2} in the systems ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$): the line AA^* – 1000 K, tabl. 3; BB^* – 1500 K, tabl. 4

4. Последние возможные системы «$H_2-H_2O-CO-CO_2-C$» с весьма малыми концентрациями кислорода получаются при большом избытке углерода. Для определения равновесных параметров рассчитывается совместное равновесие двух независимых реакций из трех возможных в системе [24]:

$$C + CO_2 = 2CO,$$
$$\Delta_r G_T^\circ(III) = 172\,140 - 177{,}7T; \qquad (III)$$
$$H_2 + CO_2 = H_2O + CO,$$
$$\Delta_r G_T^\circ(IV) = 36\,580 - 33{,}465T; \qquad (IV)$$
$$C + H_2O = CO + H_2,$$
$$\Delta_r G_T^\circ(V) = 135\,560 - 144{,}235T. \qquad (V)$$

Для примера в табл. 3 и 4 приведены результаты расчетов для двух температур.

Для водяного газа в присутствии углерода кривые Будуара *mn* присутствуют на обеих номограммах (см. рис. 2, 3). Возможные равновесные параметры систем «$H_2-H_2O-CO-CO_2$» в отсутствии углерода в качестве самостоятельной фазы зависят от температуры и состава газа и определяются множеством точек правее и выше линии *mn*, например правые фрагменты изотермических линий *1* и *2*. Множество точек левее и ниже линий *mn* определяют возможные параметры водяного газа в присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы, например линии *3* определяют параметры систем «$H_2-H_2O-CO-CO_2-C$» при 1000 К. На рис. 6 эти параметры представляются вертикальной линией AA^*.

Линии *mn* на рис. 2 и 3 (а также соответствующие им линия *7* на рис. 1, линия *12* на рис. 4, линия *6* на рис. 6) определяют предельные максимальные величины lgp_{O_2} в системах ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$), либо предельные минимальные величины lgp_{O_2} в системах ($H_2-H_2O-CO-CO_2$). Это свидетельствует о существенной роли реакций газификации углерода (*III*) и (*V*) в получении газовых атмосфер с очень высоким восстановительным потенциалом.

В заключение обсудим предложение авторов работы [19] по представлению параметров состояния систем «$C-O_2-H_2$» пространственной диаграммой, пост-

Таблица 3

Параметры системы «$H_2-H_2O-CO-CO_2-C$», 1000 К, 1 атм, линия *3* на рис. 2 и 3, точки *A* и A^* на рис. 6

Table 3. **Settings of "$H_2-H_2O-CO-CO_2-C$" system, 1000 K, 1 atm, line *3* on Fig. 2 and 3, points *A* and A^* on Fig. 6**

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg(p_{O_2}$, атм$)$
0	0	0	1	–	–	–∞
0,001	$5{,}123\cdot10^{-7}$	$3{,}70\cdot10^{-3}$	0,9986	***–2,4260***	***–3,2900***	***–26,96 т. A^****
0,10	$5{,}120\cdot10^{-3}$	$3{,}05\cdot10^{-2}$	0,8644	***–1,4529***	***–1,2905***	***–22,96***
0,20	0,0205	0,0513	0,7282	***–1,1520***	***–0,9892***	***–22.36***
0,30	0,0461	0,0625	0,5914	***–0,9757***	***–0,8134***	***–22,01***
0,40	0,0819	0,0639	0,4542	***–0,8516***	***–0,6888***	***–21,76***
0,50	0,1281	0,0557	0,3162	***–0,7538***	***–0,5914***	***–21,56***
0,60	0,1840	0,0376	0,1784	***–0,6752***	***–0,5133***	***–21,41***
0,7283	0,2717	0	0	–	***–0,4325***	***–21,24 т. A***

Таблица 4

Параметры системы «$H_2-H_2O-CO-CO_2-C$», 1500 К, 1 атм, *B* и *B на рис. 6**

Table 4. **Settings of "$H_2-H_2O-CO-CO_2-C$" system, 1500 K, 1 atm, and *B* and *B** on Fig. 6**

x_{CO}	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{H_2}	$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)$	$\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)$	$\lg\left(p_{O_2}, \text{атм}\right)$
0	0	0	1	–	–	–∞
0,05	$1{,}3\cdot10^{-6}$	$7{,}3\cdot10^{-5}$	0,95	–4,1144	–4,5865	–19,71 ***m. B****
0,10	$5{,}1\cdot10^{-6}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	0,90	–3,8081	–4,2915	–19,12
0,30	$4{,}6\cdot10^{-5}$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	0,70	–3,3399	–3,8165	–18,17
0,50	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$3{,}8\cdot10^{-4}$	0,50	–3,1192	–3,5864	–17,71
0,70	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	0,30	–2,9720	–3,4465	–17,43
0,90	$4{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	0,10	–2,8539	–3,3415	–17,22
0,9995	$5{,}0\cdot10^{-4}$	0	0	–	–	–17,14 ***m. B***

роенной на концентрационном треугольнике. На рис. 7 пространственная диаграмма разбита на три области, представляющие собой разные призмы:

– трехгранная призма на треугольнике $H_2O-CO_2-O_2$ (область *I*);

– трехгранная призма на треугольнике H_2-CO-C (область *II*);

– четырехгранная призма на четырехугольнике $H_2O-CO_2-CO-H_2$ (*III*).

Проще всего описывается область *II* – газовая смесь H_2 и CO любого состава в контакте с избытком углерода. Она характеризуется отсутствием газообразного кислорода и максимальной восстановительной способностью при любой температуре $\lg(p_{O_2}, \text{атм}) = -\infty$ (рис. 8).

Характеристики области *I* (газовая смесь H_2O, CO_2 и O_2) также достаточно просты. В этой газовой смеси кислородный потенциал определяется одинаковыми линиями при любой температуре. На рис. 7 и 8 показаны $\lg(p_{O_2}, \text{атм})$ для смесей с концентрациями кислорода 25, 50 и 75 % (мол). Восстановительная способность таких смесей весьма низкая и определяется соотношением упругостей диссоциации оксидов металлов и парциального давления кислорода.

В присутствии углерода параметры системы не могут определяться точками области I, поэтому

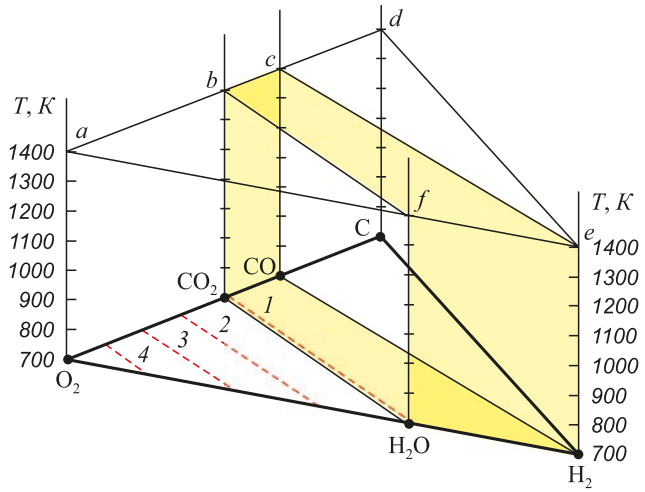


Рис. 7. Пространственная диаграмма системы $C-O_2-H_2$:
1 – $\lg(p_{O_2})$ определяется диссоциацией H_2O и CO_2;
2, 3, 4 – $\lg(p_{O_2}) = -0{,}602, -0{,}301, -0{,}125$

Fig. 7. Spatial diagram of the system $C-O_2-H_2$:
1 – $\lg(p_{O_2})$ is determined by dissociation of H_2O and CO_2;
2, 3 and *4* – $\lg(p_{O_2}) = -0.602, -0.301, -0.125$

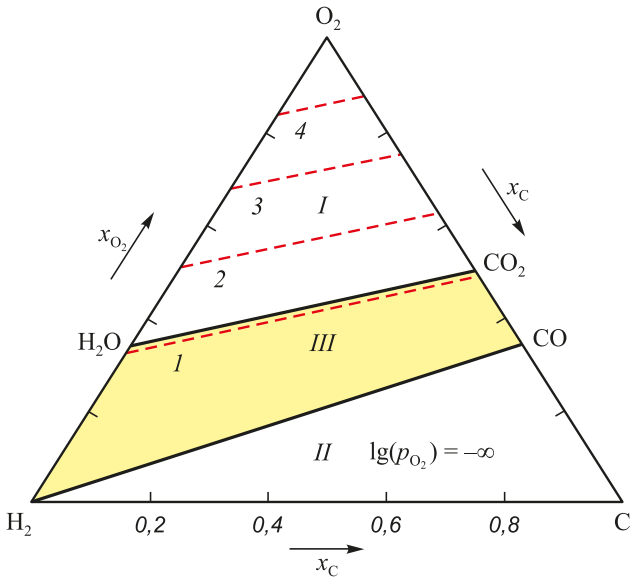


Рис. 8. Кислородные потенциалы газовых смесей $H_2O-CO_2-O_2$ (область *I*) и систем H_2-CO-C (*II*):
1 – $\lg(p_{O_2}, \text{атм})$ определяется диссоциацией H_2O и CO_2;
2, 3, 4 – $\lg(p_{O_2}, \text{атм}) = -0{,}602, -0{,}301, -0{,}125$ при любых *T*

Fig. 8. Oxygen potentials of gas mixtures ($H_2O-CO_2-O_2$) (region *I*) and (H_2-CO-C) (*II*):
1 – $\lg(p_{O_2}, \text{atm})$ is determined by dissociation of H_2O and CO_2;
2, 3 and *4* – $\lg(p_{O_2}, \text{atm}) = -0.602, -0.301$ and -0.125 at any *T*

авторами работы [19] *на четвертом рисунке приведена принципиально неверная информация.*

Сложнее определяются параметры области *III*, характеризующие возможные состояния водяного газа ($H_2-H_2O-CO-CO_2$). Они зависят от состава газовой фазы, температуры и наличия углерода в качестве самостоятельной фазы.

В отсутствии углерода в качестве самостоятельной фазы возможные параметры водяного газа определяются точками области, ограниченной двумя криволинейными поверхностями. Одна из них определяется диссоциацией оксидов газовой смеси H_2O-CO_2. Эта криволинейная поверхность практически совпадает с вертикальной плоскостью *bknf* (рис. 7, 9), так как при 700 – 1500 К из-за диссоциации оксидов присутствуют незначительные количества CO и H_2. Другая криволинейная поверхность, ограничивающая возможные параметры водяного газа, определяется присутствием избытка углерода. Эта поверхность *ckme* рассчитывается (см. табл. 3 и 4) и показана на рис. 9 с изотермическими сечениями. Проекции изотермических сечений этой поверхности на концентрационный треугольник (рис. 10) характеризуются линиями, соединяющими точку H_2 с точками, определяющими составы равновесного газа в системах ($CO-CO_2-C$). Например, точка *t* пересечения изотермы 1000 К с проекцией *hk* линии Будуара *ktc* определяет параметры системы ($C-CO-CO_2$): x_{CO} = 0,7283, x_{CO_2} = 0,2717, $\lg(p_{O_2}$, атм) = –21,24 (последняя строка табл. 3).

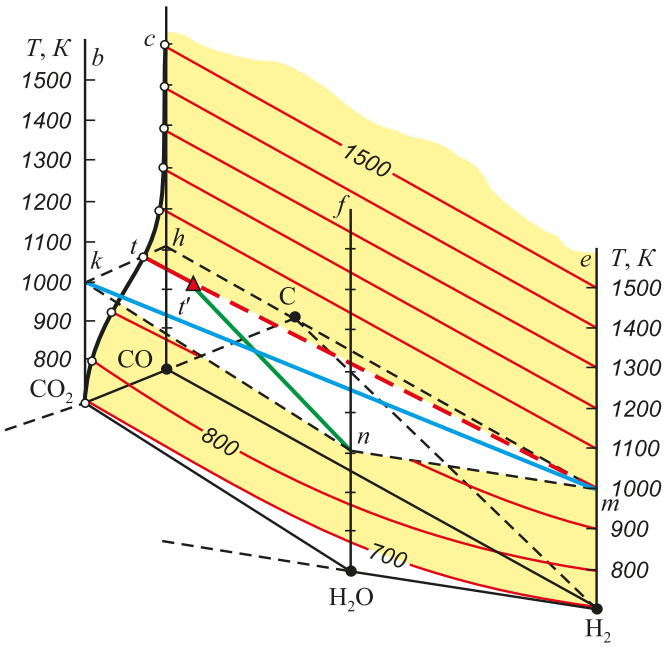


Рис. 9. Поверхность параметров системы ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$) и изотермическое (1000 К) сечение *tmnk* области возможных составов водяного газа в отсутствии углерода

Fig. 9. The surface of the system ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$) and isothermal (1000 K) cross section *tmnk* of the region of possible compositions of water gas in the absence of carbon

Параметры газа, равновесного с углеродом при 1000 К, изменяются в пределах:

$$x_{CO} = 0{,}7283 \to 0,\ x_{CO_2} = 0{,}2717 \to 0,$$
$$x_{H_2} = 0 \to 1,\ x_{H_2O} = 0 \to \sim 0{,}0639 \to 0,$$
$$\lg(p_{O_2}, \text{атм}) = -21{,}24 \to -\infty \text{ (см. табл. 3).}$$

Многообразие возможных составов и кислородных потенциалов газовой фазы определяется тем, что она может быть получена нагреванием разных по составу исходных бинарных и тройных смесей системы ($H_2-H_2O-CO-CO_2$). Каждый случай характеризуется своей поверхностью в области *III*. Рассмотрим здесь два примера.

На рис. 9 показана плоскость *hknm* изотермического 1000 К сечения области *III*, а на рис. 11 – проекция этого сечения на концентрационный треугольник. Множество точек части этой плоскости *tknm* определяют возможные параметры водяного газа. В частности, линия *mk* определяет параметры водяного газа, получающегося нагреванием до 1000 К исходной смеси (H_2-CO_2) разного состава. Совокупность линий *mk* для разных температур образует криволинейную поверхность, определяющую параметры водяного газа, который получается при нагревании исходных газовых смесей (H_2-CO_2) разного состава. Линия *mk* не пересекает линию *tm* (рис. 11), которая определяет составы газа системы «$H_2-H_2O-CO-CO_2-C$» при 1000 К (см. табл. 3). Следовательно, в водяном газе не образуется сажистый углерод. Это характерно для температур выше ~940 К. Положение и вид линии *tm* зависит от температуры нагрева. Если температура выше 1000 К, линия *tm* остается практически прямой и смещается «вниз» вплоть до совмещения с линией квазибинарного

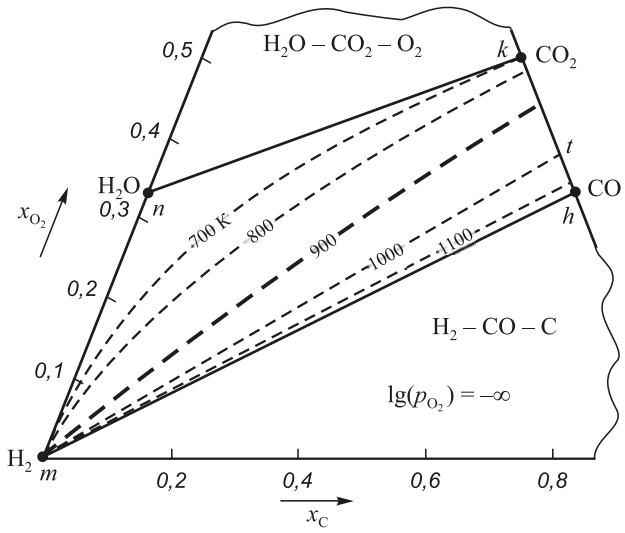


Рис. 10. Возможные параметры водяного газа, равновесного с углеродом

Fig. 10. Possible parameters of the water gas in equilibrium with carbon

сечения H_2-CO (рис. 10). Если температура нагревания исходной смеси (H_2-CO_2) ниже ~940 К, линия *tm* искривляется, смещается «вверх» и пересекает линию *mk* (рис. 10, 12). Следовательно, в водяном газе образуется сажистый углерод. На рис. 12 показаны результаты расчетов параметров газа при изотермической выдержке 800 К (см. табл. 1). Точка *s′* определяет состав газа, в котором появляется сажистый углерод.

При нагревании смеси ($CO-H_2O$) до любой температуры возможно образование сажистого углерода при определенном составе исходной смеси: при 1000 К $\left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}}\right)_{исх}$ = 0,7575/0,2425, при 800 К $\left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}}\right)_{исх}$ = = 0,353/0,647. Это показано на рис. 11 и 12. Так, при нагревании до 800 К смеси ($CO-H_2O$) с отношением $\left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}}\right)_{исх}$ < 0,353/0,647 образуется водяной газ, параметры которого определяются линией *nt′* и в котором не выделяется сажистый углерод. Если же до 800 К нагревать смеси (H_2O-CO) с отношением $\left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}}\right)_{исх}$ > 0,353/0,647, то образуется метастабильный газ, параметры которого определяются линией *t′h*. Можно предположить, что это происходит из-за существенно большей скорости газовой реакции по сравнению со скоростью реакций образования сажистого углерода (*III**) и (*V**).

Выводы. Количественно оценивать кислородным потенциалом ($\lg p_{O_2}$) следует газовую фазу, а не реакции. Газовая фаза, получающаяся из различных исходных систем в результате протекания нескольких реакций, имеет разный состав, а кислородный потенциал газовой фазы изменяется в широких пределах. Исключение составляет система «$CO-CO_2-C$», кислородный потенциал которой зависит только от температуры и, следовательно, можно условно говорить о кислородном потенциале реакции $CO_2 + C = 2CO$. Изложенный материал по содержанию расходится с некоторыми результатами работы [19], что можно объяснить общепринятым в металлургии железа игнорированием образования метана. Это связано с сильным смещением вправо при температурах выше 900 К реакций конверсии метана

$$CH_4 = C + 2H_2,\ CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO,$$
$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2.$$

Кислородный потенциал сложных газовых смесей, содержащих CO_2 и H_2O, в зависимости от состава и температуры можно определять по достаточно простым номограммам:

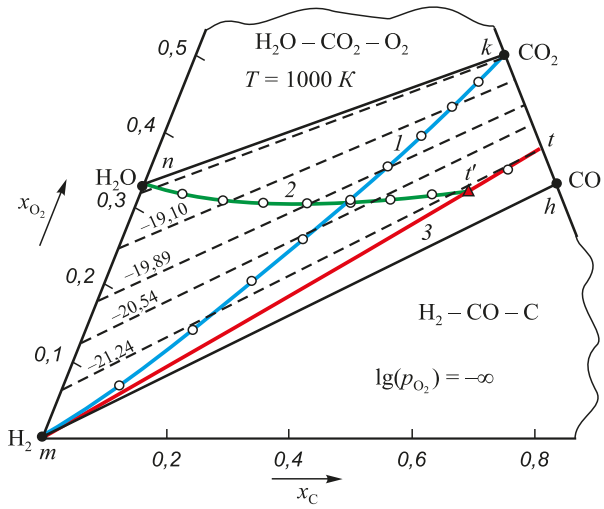


Рис. 11. Примеры возможных параметров водяного газа при 1000 К: линия *mk* – нагревание исходных смесей (H_2-CO_2), $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{исх}$ = 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 2/8, 1/9; линия *nt′* – нагревание исходных смесей ($CO-H_2O$), $\left(\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}\right)_{исх}$ = 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 0,2425/0,7575; цифры у пунктирных линий – величины $\lg(p_{O_2}$, атм)

Fig. 11. Examples of possible parameters of the water gas at 1000 K: line *mk* – heating of the initial mixtures (H_2-CO_2), $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{исх}$ = 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 2/8, 1/9; line *nt′* – heating of the initial mixtures ($CO-H_2O$), $\left(\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}}\right)_{исх}$ = 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 0,2425/0,7575; the figures dashed lines are the values $\lg(p_{O_2}$, atm)

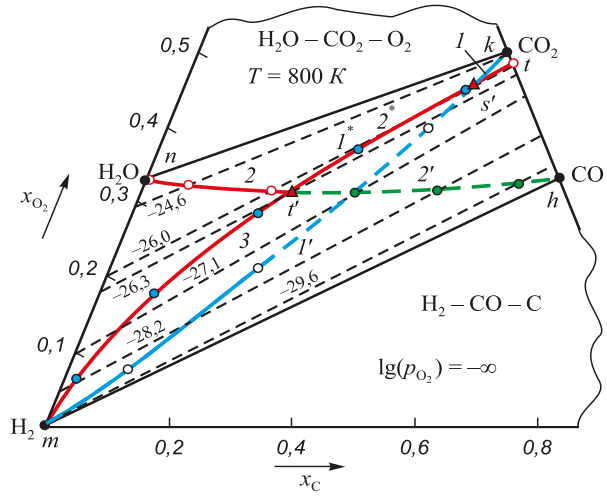


Рис. 12. Параметры водяного газа, образующегося при нагревании до 800 К газовых смесей (H_2-CO_2) и ($CO-H_2O$): точки *t′* $\left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}}\right)_{исх}$ = 0,353/0,647 и *s′* $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{исх}$ = 1,4/8,6 – выделение сажистого углерода; цифры у штриховых линий – величины $\lg(p_{O_2}$, атм)

Fig. 12. Parameters of water gas, produced by heating to 800 K of gas mixtures (H_2-CO_2) and ($CO-H_2O$): point *t′* $\left(\frac{n_{CO}}{n_{H_2O}}\right)_{исх}$ = 0,353/0,647 and point *s′* $\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}}\right)_{исх}$ = 1,4/8,6 – separation of soot carbon; the numbers at the dashed lines – the values $\lg(p_{O_2}$, atm)

$$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - p_{O_2} - T;\ \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - p_{O_2} - T.$$

Для оценки возможных взаимодействий металлов и оксидов с газовыми смесями, содержащими CO_2 и H_2O, следует на номограммы нанести линии, характеризующие реакции диссоциации или восстановления оксидов металлов [25, 26].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Грачев В.А. Термодинамическая характеристика взаимодействия фаз при плавке чугуна в условиях температурных флуктуаций // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 5. С. 391 – 397.
2. Калистов С.В., Андреев И.А., Плохов С.В. Физико-химическая модель процесса науглероживания металлического расплава при получении синтетического чугуна // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 5. С. 27 – 30.
3. Донсков Е.Г., Лялюк В.П., Донсков Д.Е. Некоторые особенности влияния условий доменной плавки на степень прямого восстановления железа // Сталь. 2014. № 2. С. 9 – 11.
4. Шакиров М.К., Жибинова И.А., Шакиров К.М., Протопопов Е.В. Термодинамический анализ реакций восстановления оксидов железа и марганца в условиях сталеплавильных процессов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 6. С. 3 – 8.
5. Физико-химические и теплофизические основы производства железорудных окатышей / В.М. Абзалов, В.А. Горбачев, С.Н. Евстюгин и др. – Екатеринбург: МИЦ, 2015. – 335 с.
6. Страхов В.М., Аникин А.Е., Строкина И.В и др. Получение металлизованных окатышей с использованием буроугольного полукокса // Кокс и химия. 2015. № 1. С. 20 – 25.
7. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А., Ходосов И.Е. Разработка основ энергоэффективных процессов металлизации с использованием термодинамического моделирования // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 4. С. 237 – 244.
8. Амдур А.М., Лхамсурэн М., Благин Д.В., Павлов В.В. Поведение серы при металлизации железорудных концентратов углем // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 8. С. 8 – 11.
9. Меламуд С.Г., Юрьев Б.П., Гольцев В.А. Изучение процессов окисления в железорудных материалах при низких температурах // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 474 – 480.
10. Матюхин В.И., Дудко В.А., Журавлев С.Я. Исследование особенностей обжига сидеритов в шахтной печи // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2017. № 4 (1408). С. 26 – 33.
11. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в восстановлении оксидов металлов твердым углеродом // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 11(79). С. 45 – 55.
12. Дигонский С.В. Карботермическое восстановление оксидного сырья в неравновесных химических системах // Технология металлов. 2008. № 8. С. 3 – 7.
13. Пат. 2111271 С1 РФ. Способ получения металлов из их сульфидов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов; заявл. 22.10.96, опубл. 20.05.98. Бюл. изобретений. 1998. № 14.
14. Пат. 2033431 С1 РФ. Способ получения металлов / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, В.Е. Горбовский; заявл. 02.04.91, опубл. 20.04.95. Бюл. изобретений. 1991. № 11.
15. Теплов О.А. Кинетика низкотемпературного восстановления магнетитовых концентратов водородом // Металлы. 2012. № 1. С. 14 – 30.
16. Дубинин А.М., Маврин С.П. Оптимальные параметры паровой газификации углей в газогенераторе с заторможенным циркуляционным псевдоожиженным слоем // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 11. С. 773 – 780.
17. Подгородецкий Г.С., Третяк А.А., Горбунов В.Б., Полулях Л.А. Перспективы использования политопливного газогенератора в практике работы доменных цехов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 12. С. 879 – 885.
18. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам реакций газификации углерода H_2O и CO_2 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 7. С. 64 – 67.
19. Строкина И.В., Якушевич Н.Ф. Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы $C - O_2 - H_2$ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6. С. 3 – 5.
20. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. Определение параметров окислительно-восстановительных процессов в системе $Fe - C - O_2 - H_2$ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 13 – 18.
21. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
22. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
23. MuanA., Osborn E.F. Phase eqilibria among oxides in steelmaking. – New York: Pergamon Press Limited, 1965.
24. Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Равновесие водяного газа с углеродом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2015. Т. 14. № 2. С. 5 – 11.
25. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии углерода // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2012.Т. 18. № 15. С. 53 – 59.
26. Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа // Металлы. 2014. № 2. С. 10 –15.

Поступила 2 октября 2015 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 69–79.

REDOX PROPERTIES OF THE GAS PHASE

(On the article of Strokina I.V., Yakushevich N.F.

Changes in redox properties of gaseous phase of $C - O_2 - H_2$ system.

Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2011, no. 6, pp. 3–5)

Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. ($H_2 - H_2O - CO - CO_2$) gas mixture is produced in the $H_2 - O_2 - C$ system at elevated temperatures in the common case by the result of the occurrence of two reversible reactions of carbon gasification and water gas reaction. In the mixture, very low concentrations of oxygen from dissociation of H_2O and CO_2, are determined by $\lg(p_{O_2}$, atm). In any gas mixture containing H_2O and (or) CO_2, this value is calculated according to the equations:

$$\lg[p_{O_2}, \text{атм}] = 2\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right) - \frac{25\ 708}{T} + 5{,}563;$$

$$\lg[p_{O_2}, \text{атм}] = 2\lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29\ 529}{T} + 9{,}149.$$

In the work, thermodynamic analysis was performed for the possible compositions of the system H_2-O_2-C: (H_2-H_2O), ($CO-CO_2$), ($CO-CO_2-C$), ($H_2O-CO_2-O_2$), (H_2-CO-C), ($H_2-H_2O-CO-CO_2$) and ($H_2-H_2O-CO-CO_2-C$) at the temperature of 700 – 1500 K and at a total pressure of 1 atm. The results of the analysis are represented in two nomograms in coordinates:

$$\lg\left(\frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}}\right)-\lg p_{O_2}-T \text{ and } \lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right)-\lg p_{O_2}-T.$$

With the use of nomograms and reference information on the pressure of dissociation of metal oxides it is possible to assess the redox ability of gas mixtures relative to these oxides. In systems ($CO-CO_2$) with no hydrogen, resulting by CO combustion, the formation of sooty carbon is possible. This explains the existence on nomogram of a limited range of compositions of the gas phase and the values of $\lg p_{O_2}$, and therefore limits the reduction of oxides of some metals in ($CO-CO_2-C$) systems. An introduction of hydrogen to the system allows to obtain a gas mixture with any arbitrarily low oxygen pressure, and therefore makes it thermodynamically possible to reduce the oxide of any metal. There are various (by economic feasibility) methods of hydrogen introduction into the systems – from the use of pure hydrogen to obtaining a gas mixture by the interaction of water vapor with carbon. In the first case, in ($MeO-C-H_2$) system the oxide reduction by hydrogen activates the gasification reaction of carbon with water vapor, water gas reaction, reduction reaction by carbon monoxide and the gasification reaction with carbon dioxide. In the second case, it is possible to obtain substantially pure gas mixture of (H_2-CO) at temperatures higher than 1300 K. The feasibility of information presentation as the in a three-dimensional diagram based on a concentration triangle H_2-O_2-C was analyzed. Consideration of the reactions of methane formation leads to noticeable changes in the equilibrium parameters of gaseous mixtures only at temperatures below about 900 K.

Keywords: hydrogen, oxygen, carbon oxides, hydrogen oxide, carbon, water gas, iron oxides, dissociation of water vapor and carbon dioxide, oxygen potential, soot carbon.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-69-79

REFERENCES

1. Grachev V.A. Thermodynamic characteristics of phase interaction during melting of cast iron under conditions of temperature fluctuations. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 5, pp. 391–397. (In Russ.).
2. Kalistov S.V., Andreev I.A., Plokhov S.V. Physico-chemical model for metal melt carburization process at synthetic cast iron production. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 5, pp. 27–30. (In Russ.).
3. Donskov E.G., Lyalyuk V.P., Donskov D.E. Influence of blast-furnace conditions on the direct reduction of iron. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 2, pp. 132–135.
4. Shakirov M.K., Zhibinova I.A., Shakirov K.M., Protopopov E.V. Thermodynamic analysis of iron and manganese oxides reduction under conditions of steelmaking processes. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2009, no. 6, pp. 3–8. (In Russ.).
5. Abzalov V.M., Gorbachev V.A., Evstyugin S.N. etc. *Fiziko-khimicheskie i teplofizicheskie osnovy proizvodstva zhelezorudnykh okatyshei* [Physicochemical and thermophysical foundations for the production of iron ore pellets]. Ekaterinburg: MITs, 2015, 335 p. (In Russ.).
6. Strakhov V.M., Anikin A.E., Strokina I.V., Yakushevich N.F., Pheoktistov A.V. Production of reduced pellets from lignite semicoke. *Coke and Chemistry*. 2015, vol. 58, no. 1, pp. 18–22.
7. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A., Khodosov I.E. Development of the principles of energy efficient processes of metallization using thermodynamic modeling. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 4, pp. 237–244. (In Russ.).
8. Amdur A.M., Lkhamsuren M., Blagin D.V., Pavlov V.V. The behaviour of sulfur during metallization of iron-ore concentrates by coal. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 8, pp. 8–11. (In Russ.).
9. Melamud S.G., Yur'ev B.P., Gol'tsev V.A. Study of the oxidation process in iron–ore materials at temperate and high temperatures. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 474–480. (In Russ.).
10. Matyukhin V.I., Dudko V.A., Zhuravlev S.Ya. Study of siderites firing in a shaft furnace. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2017, no. 4 (1408), pp. 26–33. (In Russ.).
11. Digonskii S.V., Ten V.V. Role of hydrogen in the reduction of metal oxides by solid carbon. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya*. 2009, no. 11(79), pp. 45–55. (In Russ.).
12. Digonskii S.V. Carbothermic reduction of the oxide raw material in chemical nonequilibrium systems. *Tekhnologiya metallov*. 2008, no. 8, pp. 3–7. (In Russ.).
13. Digonskii S.V., Dubinin N.A., Kravtsov E.D. *Sposob polucheniya metallov iz ikh sul'fidov* [Method of obtaining metals from their sulphides]. Patent RF no. 2111271 S1. *Byulleten' izobretenii*. 1998, no. 14. (In Russ.).
14. Digonskii V.V., Digonskii S.V., Gorbovskii V.E. *Sposob polucheniya metallov* [Method of obtaining metals]. Patent RF no. 2033431 S1. *Byulleten' izobretenii*. 1991, no. 11. (In Russ.).
15. Teplov O.A. Kinetics of the low-temperature hydrogen reduction of magnetite concentrates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012, vol. 2012, no. 1, pp. 8-21.
16. Dubinin A.M., Mavrin S.P. Optimal parameters of the steam coal gasification in the gasifier with damped circulating fluidized bed. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 11, pp. 773–780. (In Russ.).
17. Podgorodetskii G.S., Tretyak A.A., Gorbunov V.B., Polulyakh L.A. Perspective use of poly-fuel gas generator in practice of blast-furnace shops. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 12, pp. 879–885. (In Russ.).
18. Grishin A.M., Simonov V.K., Shcheglova I.S. On the disparity of kinetic laws to thermodynamics preconditions of reactions of carbon gasification by H_2O and CO_2. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 7, pp. 64–67. (In Russ.).
19. Strokina I.V., Yakushevich N.F. Cnanges in redox properties of gaseous phase of $C-O_2-H_2$ system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 6, pp. 3–5. (In Russ.).
20. Yakushevich N.F., Strokina I.V., Polyakh O.A. Parameter determination of oxidation and reduction processes in $Fe-C-O_2-H_2$ system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 8, pp. 13–18. (In Russ.).
21. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i system* [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow: ID MISiS, 2009, 520 p. (In Russ.).
22. Kazachkov E.A. *Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov* [Calculations on the theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
23. Muan A., Osborn E.F. *Phase eqilibria among oxides in steelmaking*. New York: Pergamon Press Limited, 1965.
24. Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Equilibrium of water gas and carbon. *Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2015, vol. 14, no. 2, pp. 5–11. (In Russ.).
25. Vyatkin G.P., Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. System analysis of reduction processes of iron oxides in the water gas in the presence of carbon. *Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2012, vol. 18, no. 15, pp. 53–59. (In Russ.).
26. Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. System analysis of the reduction of iron oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, vol. 2014, no. 2, pp. 179–184.

Information about the authors:

Yu.S. Kuznetsov, *Cand. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Physical Chemistry* (kuznetcovys@susu.ac.ru)
O.I. Kachurina, *Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair" Inorganic Chemistry"* (oivk2013@mail.ru)

Received October 2, 2015

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., *главный редактор*

Ивани Е.А., *заместитель главного редактора*

Потапова Е.Ю., *заместитель главного редактора по развитию*

Долицкая О.А., *научный редактор*

Расенець В.В., *верстка, иллюстрации*

Кузнецов А.А., *системный администратор*

Острогорская Г.Ю., *менеджер по работе с клиентами*

Подписано в печать 07.02.2018. Формат 60×90 $^{1}/_{8}$. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5. Заказ 6541. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС.
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4.
Тел./факс: (499) 236-76-17, 236-76-35

Индекс 70383

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

Development of the method of gas molding with back pressure and creation of the equipment for its implementation

The use of physical modeling to determine temperature field in the billet

The concept of optimal bar roll design. Report 1. Basic provisions

Study of the behavior of current-carrying liquid in the bath of DC arc furnace by an external vertical magnetic field on a physical model

Account of joint effect of the complex of harmful factors and analysis of the influence of production factor of chemical nature on the level of professional risk

Manganese capacity and optical basicity of metallurgical slags

Oxygen solubility in carbon-containing Fe–Co melts

Ensemble of ions and their mobility in some slags for steel refining in ladle furnace

Simulation of slag skull formation on the wall of CCM mold

Redox properties of the gas phase