

ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО №10(50)
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА 2005

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 6

Редакционная коллегия:

Поволоцкий Д.Я. (отв. редактор серии), Дукмасов В.Г., Корягин Ю.Д.,
Кулаков Б.А., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г., Роцин В.Е., Смолко В.А.

СОДЕРЖАНИЕ

ГРУБА О.Н., РЯБУХИН А.Г. Стандартные теплоемкости и энтропии карбидов хрома переменного состава	3
РЯБУХИН А.Г., ГРУБА О.Н. Расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава	9
ГРУБА О.Н., РЯБУХИН А.Г. Стандартная свободная энергия Гиббса образования кристаллических оксидов хрома переменного состава	14
МИХАЙЛОВ Г.Г., ЧЕРНОВА Л.А. Термодинамика процессов взаимодействия кислорода с металлическими расплавами систем Fe-V-Cr-Mn-O-C	17
ВЛАСОВ В.Н., МАМОНТОВА Е.А. Высокотемпературные фазовые равновесия и термодинамические свойства расплавов в системе CaO-SiO ₂	21
РЯБУХИН А.Г., РОЦИН В.Е., РОЦИН А.В. Расчет структурных и термодинамических констант низших оксидов алюминия	27

Содержание

РЯБУХИН А.Г., НОВОСЕЛОВА Е.Г., САМАРИН И.И. Окисление никеля на воздухе с образованием тонких пленок	34
ПИСЬМЕНОВ С.А., ПОВОЛОЦКИЙ Д.Я., УСТЮГОВ А.А. Физическое моделирование гидродинамических эффектов в процессах обработки стали в ковше-печи	41
ШАБУРОВ Д.В., ТОКОВОЙ О.К., ЗОРИН А.И., ЗАХАРОВ В.Б., ФОМИНЫХ Е.А. Порционная вакуумная обработка недораскисленной легированной стали для производства крупных поковок	45
ЧУМАНОВ В.И., ПОТАПОВ В.И., ЧУМАНОВ И.В., ВОРОНА Е.А. О глубине пропитки расплавом засыпки из металлизированных окатышей при формовании расходоуемых электродов для электрошлакового переплава	48
НЕВЬЯНЦЕВ Г.И., ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г., ПАШКЕЕВ Ю.И. Исследование межфазного взаимодействия высокоуглеродистого феррохрома со шлаком его производства	51
РОЩИН А.В., РОЩИН В.Е., РЯБУХИН А.Г., ГОЙХЕНБЕРГ Ю.Н. Взаимодействие рудного и нерудного компонентов при твердофазной металлизации вкрапленных хромовых руд	56
ЗИНЧЕНКО В.Г., РОЩИН В.Е., МАЛЬКОВ Н.В. Повышение качества металла кузнечных слитков для крупнотоннажных поковок	65
КОВАЛЬ Г.И. Основы нового способа шаговой прокатки	72
ВЫДРИН А.В., БАРИЧКО Б.В., БАРИЧКО В.С. Иерархическая модель процесса волочения проволоки в смещенных парах роликов	77
МИРЗАЕВ Д.А., ОКИШЕВ К.Ю. О зависимости активационного объема при возврате в сплаве АМгб от напряжения	81
КОРЯГИН Ю.Д., ДЕМЕКЕ НИГУСЕ ТАДЕГЕ. Структура и свойства литых высокоуглеродистых хромованадиевых сплавов, обработанных на вторичную твердость	85
ЖУРАВЛЁВ Л.Г., ДЕМЕКЕ НИГУСЕ ТАДЕГЕ, КОРЯГИН Ю.Д. Износоустойчивость литых высокоуглеродистых сталей при абразивном изнашивании	89
СМИРНОВ М.А., КОРЯГИН Ю.Д., КУЗНЕЦОВ С.Л. Высокотемпературная термомеханическая обработка литого никелевого сплава	92
ФОМИНЫХ Е.А., ТОКОВОЙ О.К., МИРЗАЕВ Д.А., ВОРОБЬЕВ Н.И., ШАБУРОВ Д.В., ХЯККИНЕН В.И. Выделение водорода из стали 40ХГМ при комнатной температуре	94
ИВАНОВ М.А., ШВЕЦОВ В.И., КУЛАКОВ Б.А. Температурные поля изложницы при литье однотонных блоков цинка	99

СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТРОПИИ КАБИДОВ ХРОМА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

Введение

Теплоемкость и энтропия веществ и их изменение в тепловых процессах являются важнейшими термическими характеристиками. Зависимости энтальпии и энергии Гиббса от температуры определяются температурными зависимостями теплоемкости и энтропии.

Несостоятельность прямой аддитивности или их инкрементов при расчете теплоемкости или энтропии сложных веществ количественно показана в [1, 2].

Для бинарных систем AB_x , в которых компонент B при стандартных условиях является газом, разработаны корректные модели расчета C_p^0 и S^0 в зависимости от состава [1, 3–5].

Несомненный интерес и актуальность представляет создание моделей расчетов теплоемкости и энтропии бинарных кристаллических соединений Me_yA_x (MeA_{2y} , или MeA_x), в которых A является твердым веществом при стандартных условиях (C, Si, P, B и т.п.).

Теоретическое и практическое значение в первую очередь имеет создание такой модели для веществ, содержащих углерод, в частности, карбидов. В качестве объектов изучения взяты карбиды хрома.

Соединения CrC_x имеют большое практическое значение для производства металлического хрома, в металлургии хромистых сталей и ферросплавов с хромом. В справочной литературе приводятся данные для пяти кристаллических карбидов хрома: Cr_4C , $Cr_{23}C_6$, Cr_5C_2 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 . Кроме того, имеются неподтвержденные сведения о существовании Cr_6C и Cr_3C .

Карбиды хрома благодаря ряду ценных свойств, а именно: высокая твердость при комнатных и высоких температурах, высокое сопротивление окислению, стойкость против абразивного износа и коррозии, нашли весьма широкое применение при производстве металлокерамических сплавов и для других целей. Промышленное производство карбидов хрома (в виде порошков) осуществляется путем карбонизации смеси оксида хрома Cr_2O_3 с углеродом при высоких температурах в атмосфере водорода [6].

Среди разнообразных направлений использования хрома наибольший удельный вес занимает производство ферросплавов. Сортамент феррохрома очень разнообразен. Существует 17 марок феррохрома и 5 марок металлического хрома. Сплавы отличаются в основном по содержанию углерода, которое изменяется от 0,01 до 8,0 %

(масс.). Высокоуглеродистый феррохром имеет в своем составе углерод в основном виде $(Cr, Fe)_7C_3$, а рафинированный содержит углерод в виде $(Cr, Fe)_{23}C_6$ [7]. Изучение термодинамических условий восстановления Cr_2O_3 углеродом осложняется отсутствием термических характеристик для карбидов хрома произвольного состава.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Математическая модель

Математическая модель расчета теплоемкости кристаллических соединений обоснована и подтверждена многочисленными справочными данными на примерах оксидов s -, p - и d -элементов произвольного состава, а также на трехкомпонентных оксидных ферри- и хромшпинелях, ильменитах [1, 3, 8]. Эта модель успешно использована при расчетах теплоемкости кристаллических нитридов марганца произвольного состава [5].

Кислород и азот при стандартных условиях представляют собой газы и, следовательно, не могут быть кристаллообразующими. Иначе обстоит дело, когда в соединении MeA_x при стандартных условиях A находится в кристаллическом состоянии, то есть может само выступать в роли КО наряду с металлом или в противовес ему.

Основные положения математической модели для расчета теплоемкости бинарных оксидов и нитридов металлов, изложенные в [1, 3, 8] применимы и для карбидов.

1. Поле диаграммы «свойство–состав» делится на области твердых растворов (ОТР), в каждой из которых выделяется центральное кристаллообразующее (КО) вещество. Как правило, в роли КО выступает устойчивое соединение с известной структурой и термическими характеристиками. В первой ОТР (ОТР-1) в качестве кристаллообразующего выступает сам металл.

2. Аддитивностью обладают величины обратных теплоемкостей. Величина обратной теплоемкости твердого раствора имеет размерность моль·К·Дж⁻¹. Она складывается из обратной величины теплоемкости кристаллообразующего компонента и обратной величины суммы теплоемкостей составляющих элементов с учетом объемной структурной постоянной K , включающей линейные структурные константы компонентов k . Физический смысл этой величины – изменение температуры моля вещества при сообщении ему одного джоуля энергии. Все расчеты проводятся на 1 моль металла, то есть для соединений состава MeA_x .

Аналитическое выражение модели для любой ОТР имеет вид:

$$C_p^{-1}(MeA_x) = C_p^{-1}(KO) \pm \frac{x - x(KO)}{K[x_n C_p(A) + C_p(KO)]}, \quad (1)$$

где x_n – координата границы рассматриваемой ОТР.

Уравнение (1) можно привести к более удобному линейному виду:

$$C_p^{-1}(MeA_x) = a \pm bx.$$

В табл. 1 (колонка 3) приведены имеющиеся справочные данные [9–12] для карбидов, расположенных в порядке увеличения содержания углерода в расчете на 1 моль металла.

Из анализа этих данных (колонки 1 и 2) следует, что в системе Cr–C должны существовать две области твердых растворов.

ОТР-1: Cr(ОЦК-2) – Cr₄C(ГЦК-4, ОЦК-1) – Cr₂₃C₄(ГЦК-4) – Cr₅C₂(ГПУ-1);

ОТР-2: Cr₅C₂(ГПУ-1) – Cr₇C₃(ГПУ-8) – Cr₃C₂(ромб.-4).

Цифрами отмечены числа формульных единиц (координационные числа) структур.

В ОТР-1 объединяются карбиды с кубической структурой, в ОТР-2 – с более сложными структурами (ГПУ и ромбической). На границе областей расположен карбид Cr₅C₂ (ГПУ-1).

По мере увеличения содержания углерода изменяется характер атомно-молекулярного взаимодействия, что приводит к преобразованию просторанственного расположения частиц, то есть к

постепенному переходу от одной кристаллической формации к другой с изменением линейных структурных констант k_n . Поэтому в каждой ОТР объемные структурные постоянные K_n имеют свои численные значения.

ОТР-1 ($x = 0 \div 0,4$). КО – Cr

Переходу от Cr (ОЦК-2), $k_{ОЦК} = (\sqrt{3} - 1)$ к

Cr₅C₂ (ГПУ-1), $k_{ГПУ-1} = \frac{\sqrt{6}}{4}$ (координационное

число $k_{КЧ} = 4$) соответствует объемная структурная постоянная $K_1 = k_{ОЦК} \cdot k_{ГПУ-1} \cdot k_{КЧ} =$

$$= (\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot 4 = 1,79315.$$

Ур. (1) принимает вид:

$$C_p^{-1}(CrC_x) = C_p^{-1}(Cr) - \frac{x - 0}{K_1[x_1 C_p(C) + C_p(Cr)]} =$$

$$= 0,04246 - \frac{x}{1,79315(0,4 \cdot 8,554 + 23,550)};$$

$$C_p^{-1}(CrC_x) = 0,04246 - 0,02163x. \quad (2)$$

Результаты расчетов по уравнению (2) даны в табл. 1 и на рис. 1.

ОТР-2 ($x = 0,4 \div 0,66667$). КО – Cr₇C₃

В качестве кристаллообразующего выбран хорошо изученный карбид Cr₇C₃. переходу от структуры Cr₇C₃(ГПУ-8) $k_{ГПУ-8} = \frac{\sqrt{6}}{4}$ к ромби-

Таблица 1

Стандартная теплоемкость карбидов хрома

	Вещество	Структура	C_p^0 , [9–12]	C_p^{-1}	C_p^{-1} , ур. (2, 3)	C_p^0 , расч.
	1	2	3	4	5	6
1	C	ГПУ-4	8,554±0,167			
2	Cr	ОЦК-2 (α-Fe)	23,550±0,126	0,04246±0,00022	0,04246 (2)	23,552
3	Cr ₄ C CrC _{0,25}	ОЦК-1 ГЦК-4	107,816±0,418 26,954±0,105	0,03710±0,00014	0,03705 (2)	107,955 26,989
4	Cr ₂₃ C ₆ CrC _{0,26087}	ГЦК-4	624,253±2,929 27,141±0,128	0,03684±0,00018	0,03682 (2)	624,660 27,159
5	Cr ₅ C ₂ CrC _{0,4}	ГПУ-2	147,695±1,255 29,539±0,251	0,03385±0,00028	0,03381 (2) 0,03386 (3)	147,885 29,577 147,665 29,533
6	Cr ₇ C ₃ CrC _{0,42857}	ГПУ-8	208,865±0,837 29,838±0,119	0,03351±0,00013	0,03351 (3)	208,901 29,843
7	Cr ₃ C ₂ CrC _{0,66667}	ромб.-4	98,150±0,209 32,817±0,069	0,03047±0,00006	0,03053 (3)	98,264 32,755
8	Cr ₆ C CrC _{0,16667}				0,03886 (2)	154,398 25,733
9	Cr ₃ C CrC _{0,33333}				0,03525 (2)	85,107 28,369

ческой Cr_3C_2 с $k_{ромб.} = \frac{3\sqrt{3}}{8}$ (координационное число $k_{КЧ} = 6$) отвечает объемная структурная постоянная $K_2 = k_{ГПУ} \cdot k_{ромб.} \cdot k_{КЧ} = \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 6 = 2,38649$.

Для ОТР-2 ур. (1) принимает вид:

$$C_p^{-1}(CrC_x) = C_p^{-1}(CrC_{0,42857}) - \frac{x - 0,42857}{K_2 [x_2 C_p(C) + C_p(CrC_{0,42857})]};$$

$$C_p^{-1}(CrC_x) = 0,03351 - \frac{x - 0,42857}{2,38649(0,66667 \cdot 8,554 + 24,838)};$$

$$C_p^{-1}(CrC_x) = 0,03351 - 0,01251x. \quad (3)$$

Результаты расчетов по уравнению (3) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

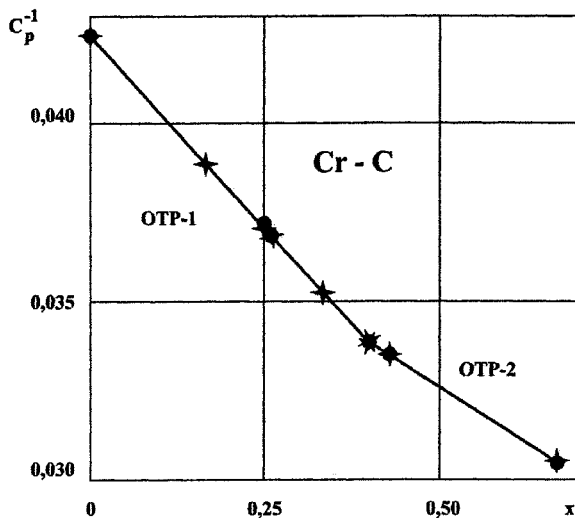


Рис. 1. Зависимость обратной теплоемкости от состава карбидов хрома (● – эксперимент, x – расчет)

Из сравнения расчетных (колонка 6) и справочных (колонка 3) величин C_p^0 карбидов хрома следует их хорошее согласие, не выходящее за пределы доверительных интервалов последних. Расчеты $C_p^0(Cr_5O_2)$ по уравнениям для ОТР-1 и ОТР-2 согласуются между собой $\overline{C_p^0(Cr_5O_2)} = 147,775 \pm 0,110$. Эта средняя расчетная величина больше справочной на 0,080. В табл. 1 (строки 8, 9) даны величины C_p^0 карбидов, о которых имеются упоминания в литературе, но отсутствуют величины теплоемкостей.

ЭНТРОПИЯ

Математическая модель

1. Энтропия вещества складывается из двух независимых величин: ΔS_m (от mass), связанной с массой и ΔS_{in} (от interaction), определяемой межчастичным взаимодействием.

$$S = \Delta S_m + \Delta S_{in}. \quad (4)$$

У частиц в кристаллическом веществе имеется только одна степень свободы поступательного движения (вдоль пути реакции), поэтому

$$\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M, \quad (5)$$

где M – относительная атомная, молекулярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

ΔS_{in} определяется из уравнения (4). В зависимости от условий она может иметь положительное или отрицательное значение, ΔS_m – только положительное.

2. Обратная величина ΔS_{in}^{-1} бинарного вещества (ΔS_{in}^{-1}) равна сумме обратных величин ΔS_{in}^{-1} компонентов с учетом состава и кристаллических структур. Бинарным является сложное вещество, если в нем можно выделить структурные составляющие. Все расчеты относятся к одному молю металла, то есть состав выражается как MeA_x , энтропия – в Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Физический смысл величины ΔS_{in}^{-1} – изменение температуры моля вещества при изменении энтропии взаимодействия на единицу [1].

3. В зависимости от кристаллических структур, определяемых составом и изменяющимся атомно-молекулярным взаимодействием, диаграмма $\Delta S_{in}^{-1} - x$ делится на области твердых растворов (ОТР). В каждой ОТР выделяется кристаллообразующий компонент (КО) – устойчивое вещество с известной энтропией и структурой. В ОТР-1 кристаллообразующим компонентом всегда является металл.

4. В общем виде расчетное уравнение зависимости ΔS_{in}^{-1} от x выглядит так:

$$\Delta S_{in}^{-1}(MeA_x) = \Delta S_{in}^{-1}(KO) \pm \frac{x - x(KO)}{K [x_n \Delta S_{in}(A) + \Delta S_{in}(KO)]}, \quad (6)$$

где K – объемная структурная постоянная, количественно характеризующая пространственное расположение взаимодействующих частиц и структурных составляющих. Величина K в каждой ОТР определяется сочетанием структурных компонентов [1], x_n – координата границы рассматриваемой ОТР.

Уравнение (6) можно привести к удобному виду

$$\Delta S_{in}^{-1}(MeA_x) = a \pm bx. \quad (7)$$

Эта модель была проверена на простых и сложных оксидах [4, 13–15]. Результаты расчетов энтропий стехиометрических и нестехиометрических оксидов согласуются со справочными данными в пределах точности экспериментов.

При образовании соединения AB_x из компонентов A и B , находящихся при стандартных условиях в кристаллическом состоянии, между ними возникает конкуренция за место кристаллообразующего компонента. Возможные варианты: A внедряется в B (например, уран в кристаллическую серу) или B в A (сера – в уран). По определению в ОТП-1 кристаллообразующим всегда является металл, поэтому в основном ур. (6) вклад в ΔS_m второго компонента учитывается его долей (x), приходящейся на 1 моль металла. В других ОТП учет аналогичен. В этом заключается принципиальное отличие от соединений типа AB_x , в которых компонент B при стандартных условиях находится в газообразном состоянии. Однако значительный интерес представляет выяснение пригодности модели для расчета энтропии веществ, в которых компонент A является при стандартных условиях кристаллическим, а не газовым. Это явилось одной из причин выбора в качестве объектов изучения карбидов хрома CrC_x .

В табл. 2 (колонки 1–3) приведены исходные справочные сведения о составе, структуре и энтропии карбидов. Все они являются бертоллидами. Из анализа данных колонки 2 следует, что в системе Cr–C должно быть две ОТП: первая включает соединения с кубической структурой, вторая – с более сложной.

ОТП-1 ($x = 0 \div 0,4$). КО – Cr

В этой ОТП по мере внедрения углерода происходит переход от структуры ОЦК (Cr) к структуре ГПУ (Cr_5C_2). Вероятно, это вещество находится на границе между областями твердых растворов. Для ОЦК структурная константа

$k_{ОЦК} = \frac{1}{2}$, для ГПУ $k_{ГПУ} = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Объемная структурная постоянная ОТП-1:

$$K_1 = k_{ОЦК} \cdot k_{ГПУ} \cdot \kappa_{КЧ} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 4 = 1,15470$$

(координационное число $\kappa_{КЧ} = 4$).

Ур. (6) принимает форму:

$$\Delta S_m^{-1}(CrC_x) = \Delta S_m^{-1}(Cr) - \frac{x - 0}{K_1 [x_1 \Delta S_m(C) + \Delta S_m(Cr)]};$$

$$\Delta S_m^{-1}(CrC_x) = 0,13933 - \frac{x}{1,15470[-4,594 \cdot 0,4 + 7,177]} \quad (8)$$

Решая уравнение (7), например, относительно $\Delta S_m(CrC_{0,26087})$ получим $b = 0,14484$ и уравнение (8) примет вид:

$$\Delta S_m^{-1}(CrC_x) = 0,13933 - 0,14484x \quad (9)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2 и на рис. 2. Расчетные величины хорошо согласуются с экспериментальными.

Таблица 2

Энтропия карбидов хрома

	Вещество	Структура	S , [9, 10, 16]	ΔS_m , ур. (2)	ΔS_m , ур. (1)	ΔS_m^{-1}	ΔS_m^{-1} , ур. (6, 8)	S , расч.
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	C	ГПУ	5,740±0,126	10,334	-4,594			
2	Cr	ОЦК (α-Fe)	23,640±0,209	16,426	7,219	0,13853	0,13933	23,603
3	Cr ₄ C CrC _{0,25}	ГЦК-4	105,855 26,464	16,659	9,795	0,10209	0,10312	105,426 26,356
4	Cr ₂₃ C ₆ CrC _{0,26087}	ГЦК-4	610,027±2,924 26,523	16,669	9,854	0,10148	0,10167	609,891 26,517
5	Cr ₅ C ₂ CrC _{0,4}	ГПУ-4	144,766±1,255 28,953	16,793	12,160	0,08224	0,08230	144,720 28,944
6	Cr ₇ C ₃ CrC _{0,42857}	ГПУ-8	202,087±1,255 28,870	16,818	12,052	0,08248	0,08297	202,097 28,871
7	Cr ₃ C ₂ CrC _{0,66667}	ромб.-4	84,935±0,412 28,3117	17,021	11,2907	0,08857	0,08854	84,945 28,315
8	Cr ₆ C CrC _{0,16667}			16,583			0,11519	151,585 25,264
9	Cr ₃ C CrC _{0,33333}			16,734			0,09105	83,151 27,717

ОТР-2 ($x = 0,4 \pm 0,66667$). КО – Cr₇C₃

В этой области переходу от структуры ГПУ ($k_{ГПУ} = \frac{1}{\sqrt{3}}$) к ромбической ($k_{ромб.} = \frac{\sqrt{6}}{2}$) отвечает объемная структурная постоянная

$$K_2 = k_{ГПУ} \cdot k_{ромб.} \cdot \kappa_{КЧ} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{6}}{2} \cdot 6 = 4,24264.$$

В качестве КО используем Cr₇C₃ как хорошо изученный. Ур. (6) примет вид:

$$\begin{aligned} \Delta S_{in}^{-1}(CrC_x) &= \Delta S_{in}^{-1}(CrC_{0,42857}) + \\ &+ \frac{x - 0,42857}{K_2 [x_2 \Delta S_{in}(C) + \Delta S_{in}(CrC_{0,42857})]}; \\ \Delta S_{in}^{-1}(CrC_x) &= 0,08297 + \\ &+ \frac{x - 0,42857}{4,24264[-4,594 \cdot 0,66667 + 7,177]}. \end{aligned} \quad (10)$$

Используя данные по Cr₃C₂, получим $b = 0,02338$. Уравнение (10) преобразуется:

$$\Delta S_{in}^{-1}(CrC_x) = 0,07295 - 0,02338x. \quad (11)$$

Вычисленные значения ΔS_{in}^{-1} и S помещены в табл. 2 и на рис. 2. Согласие расчетов и экспериментов хорошее.

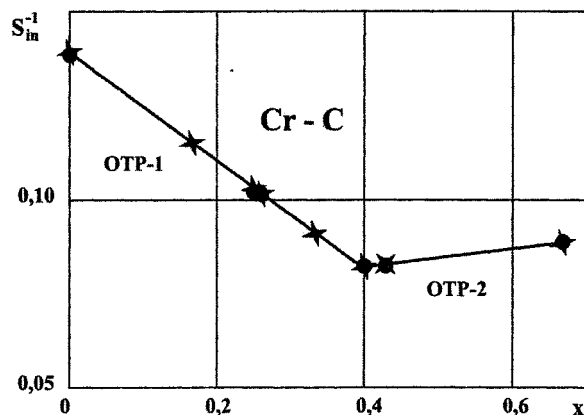


Рис. 2. Зависимость обратной энтропии взаимодействия карбидов хрома (CrC_x) от состава (• – эксперимент, x – расчет)

Совместное решение уравнений (9) и (11) дает $x = 0,395$, что практически совпадает с $x = 0,4$ (различие 1,25%). Этому соответствует $S(Cr_3C_2) = 144,810$, отличающееся от рассчитанного по ур. (11) на 0,090.

Полученные результаты подтверждают возможность использования разработанной модели для расчетов энтропии бинарных соединений, в частности, карбидов.

Выводы

1. Разработаны математические модели расчетов стандартной теплоемкости и энтропии бинарных кристаллических соединений металлов, содержащих компоненты, являющиеся кристаллическими в стандартных условиях.
2. Адекватность модели справочным данным подтверждена расчетами теплоемкости и энтропии карбидов хрома.
3. Математические уравнения модели позволяют рассчитать C_p^0 и S^0 карбидов хрома произвольного состава, что особенно важно для соединений с малым содержанием углерода.
4. Модель обладает предсказательностью.
5. Обоснована возможность использования модели для расчета C_p^0 и S^0 бинарных кристаллических соединений типа MeA_x , где A – В, Si, P, S, Ge, As, Sb, Bi, существующих при стандартных условиях в кристаллическом состоянии, что особенно важно для теории и практики легирования низкоуглеродистых сталей и сплавов.

Литература

1. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Теплоемкость кристаллических оксидов. Монография. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004. – 84 с.
2. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Сравнительный анализ приближенных методов расчета абсолютной энтропии на примере оксидов d-элементов IV периода // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 41–45.
3. Рябухин А.Г. Стандартные теплоемкости оксидов дальтонилов и бертоллидов s- и p-элементов // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 3(24). – С. 49–52.
4. Рябухин А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6(46). – С. 179–186.
5. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов триады марганца (Mn, Tc и Re) // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – Вып. 2(23). – С. 75–78.
6. Григорьева В.В., Клименко В.Н. Свойства карбидов хрома и металлокерамических сплавов на их основе. Исследования жаропрочных сплавов. – Т. IV. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – С. 79–82.
7. Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
8. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 4(11). – С. 38–42.
9. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. ВИНТИ, 1967–1977.
10. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов,

карбидов и нитридов. / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.

11. Матюшенко И.Н. Кристаллические структуры двойных соединений. – М.: Металлургия, 1969. – 303 с.

12. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали / Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1969. – 190 с.

13. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Энтропия кристаллических оксидов хрома // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 36–40.

14. Рябухин А.Г. Расчет энтропии кристаллических оксидов титана // Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия» (в печати).

15. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Энтропия взаимо-

действия и магнитная восприимчивость катионов в соединениях типа MeO // Высокие технологии, фундаментальные исследования, образование. Т. 5: Сборник трудов Второй Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 7–9 февраля 2006 г. С.–Петербург, Россия / Под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко, В.Ф. Самохина. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2006. – С. 285–287.

16. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. / Под ред. проф. К.В. Астахова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 400 с.

РАСЧЕТЫ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ И ЭНЕРГИЙ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ ХРОМА ПРОИЗВОЛЬНОГО СОСТАВА

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

Введение

В технической и теоретической термодинамике, наряду с теплоемкостью и энтропией, важнейшими характеристиками являются энтальпия и энергия Гиббса. В связи с этим необходимость создания математических моделей расчета стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ и стандартной энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ бинарных веществ произвольного состава очевидна.

Несостоятельность моделей, в которых используется прямая аддитивность свойств компонентов или их инкрементов, обоснована в работах [1, 2].

Любое бинарное соединение может быть представлено как AB_x . При стандартных условиях основной компонент A находится в кристаллическом состоянии, а компонент B – либо газ (O, N, H, Cl и др.), либо кристалл (C, Si, P, V и т.п.).

Для первого варианта разработана математическая модель расчета $\Delta_f H_{298}^0$, обоснованная согласием со справочными данными для оксидов [3, 4] и нитридов.

Во втором случае компонент B может сам выступать в роли кристаллообразующего, то есть – конкурента компонента A (металла). В связи с этим аналитические выражения модели отличаются от первого варианта. В качестве объектов изучения выбраны карбиды хрома.

Соединения CrC_x имеют большое практическое значение в металлургии, так как карбиды и карбонитриды (комплексные соединения на их основе) являются основными фазами-упрочнителями в сталях. Природа и свойства этих фаз во многом определяют их поведение в стали. Прочность связи между атомами металла и неметалла в соединении можно охарактеризовать стандартной энтальпией образования и свободной энергией Гиббса образования карбида, температурой плавления.

Диаграмма состояния Cr–C [5] показывает наличие трех прочных карбидов: $Cr_{23}C_6$ (содержащий 6,026 % (мас.) C), Cr_7C_3 (9,900 % (мас.) C) и Cr_3C_2 (15,400 % (мас.) C), имеющих температуру плавления 1520, 1780 и 1890 °C соответственно. По данным ряда исследователей [6] при температуре выше 2270 °C существует еще один карбид – CrC (18,765 % (мас.) C), разлагающийся при охлаждении на Cr_3C_2 и углерод, однако его существование экспериментально не подтверждено.

Температура начала восстановления оксида хрома углеродом до карбида равна 1130 °C, а до элементарного хрома 1240 °C, поэтому при восстановлении оксида хрома углеродом невозможно избежать науглероживания сплава вследствие образования карбидов.

Карбид хрома Cr_7C_3 образуется чаще всего в конструкционных сталях с относительно невысоким содержанием хрома (до 3–4 %). Этот карбид имеет сложную гексагональную решетку с 80 атомами на одну элементарную ячейку: 56 атомов металла и 24 атома углерода. Обычно такой карбид обозначают как $(Cr, Fe)_7C_3$ или Me_7C_3 .

Карбид $Cr_{23}C_6$ образуется в высоколегированных хромистых сталях при высоком содержании хрома (выше 5–8 %). Элементарная ячейка содержит 116 атомов: 92 атома металла и 24 атома углерода, выстроенных в сложную ГЦК решетку. В сталях данный карбид в чистом виде не встречается, а часть атомов металла замещается элементами, входящими в состав стали (Fe, Mo, W). В общем виде такой карбид в сталях принято обозначать формулой $(Cr, Fe)_{23}C_6$ или $Me_{23}C_6$.

Карбид Cr_3C_2 – основная составляющая смеси карбидов (~96,4 %), образующихся при карбонизации смеси оксида хрома углеродом при высоких температурах в атмосфере водорода [6]; кристаллизуется в орторомбической системе.

Модель расчета стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^0$

С начала прошлого века предпринимались многочисленные попытки связать те или иные свойства веществ с зарядами ядер атомов. При этом были получены эмпирические уравнения для решения различных частных задач. Обычно в уравнение вводится «эффективный» заряд ядра – порядковый номер элемента с переменной, как правило, не обоснованной, произвольной поправкой. Так или иначе, все сводится к энергии (энтальпии) взаимодействия частиц. При этом не учитываются атомно-молекулярные связи, которые определяют пространственное расположение взаимодействующих частиц [7–9]. Именно они определяют кристаллические сингонии с характерными параметрами.

В работе [3] предложена математическая модель расчета энтальпии образования кристаллических оксидов, адекватность которой подтверждается экспериментальными (справочными) данными стехиометрических и нестехиометрических оксидов титана (22 оксида), созданы предположения

для расчетов $\Delta_f H$ других оксидов, нитридов, карбидов и иных бинарных соединений d -элементов.

Согласно предложенной модели энтальпия образования $\Delta_f H(AB_x)$ выражается как удельная величина h (удельная энтальпия)

$$h = \frac{-\Delta_f H}{\Sigma z} \quad (1)$$

Коэффициент Σz равен сумме ядерных зарядов (порядковых номеров элементов) с учетом стехиометрического состава оксида:

$$\Sigma z = z(A) + xz(B) \quad (2)$$

h – эффективная величина, так как принимается, что на каждый ядерный заряд приходится одинаковая доля энтальпии.

Зависимость h от состава можно отобразить линейным уравнением

$$h = a + Kx \quad (3)$$

где K – объемная структурная постоянная, включающая в себя линейные структурные постоянные и координационное число ($\kappa_{КЧ}$) кристаллообразующего вещества.

Все поле диаграммы «свойство-состав» разбивается на области твердых растворов, в каждой из которых выделяются кристаллообразующие (КО) компоненты. В первой ОТР кристаллообразующим всегда является металл ($\Delta_f H = 0$ – по определению). В других ОТР в качестве КО может быть принят любой устойчивый оксид, для кото-

рого известны структура, состав, энтальпия образования, то есть h .

Для любой системы зависимость $h-x$ начинается с нуля (первая ОТР). Так как для каждой ОТР объемная структурная постоянная K имеет свое численное значение, определяемое сочетанием структурных констант веществ на границах ОТР, то координаты самих границ определяются совместным решением соответствующих уравнений (3) для областей. Во всех случаях $\Delta_f H$ измеряется в кДж·моль⁻¹.

В ур. (3) K выражается в единицах удельной энтальпии h [кДж·моль⁻¹]. Коэффициент a определяется для каждой ОТР экстраполяцией зависимости $h-x$ на $x=0$, либо аналитически.

Анализ зависимостей $C_p^{-1}-x$ и $\Delta S_{in}^{-1}-x$ [10] показывает, что в системе Cr–C существует две ОТР, граница между которыми проходит через состав Cr₅C₂ (CrC_{0,4}). Это соответствует переходу от кубических структур к более сложным (ГПУ и ромбической).

Для случая, когда свойство – это энтальпия образования, диаграмма так же должна содержать две ОТР с той же границей или близкой к ней. В табл. 1 приведены справочные значения [11–15] стандартных энтальпий образования для трех карбидов.

ОТР-1 ($x=0-0,4$). КО – Cr

В этой ОТР по мере внедрения углерода происходит переход от структуры ОЦК (Cr) к струк-

Таблица 1

Зависимость энтальпии образования карбидов хрома CrC_x от состава

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H$, [11–15]	Σz	h , ур. (1)	h , ур. (3, 4)	$-\Delta_f H$, ур. (1)
	1	2	3	4	5	6	7
1	C	ГПУ	0	6	0	0	0
2	Cr	ОЦК (α -Fe)	0	24	0	0	0
3	Cr ₄ C CrC _{0,25}	ГЦК-4		25,5		4,0585 (4)	103,491
4	Cr ₂₃ C ₆ CrC _{0,26087}	ГЦК-4	108,000±8,368	25,565	4,224±0,327	4,2349 (4)	108,266
5	Cr ₅ C ₂ CrC _{0,4}	ГПУ-4		26,400		6,4935 (4) 7,4284 (5)	171,429 196,110
6	Cr ₇ C ₃ CrC _{0,42857}	ГПУ-8	185,770±8,368	26,571	6,991±0,315	6,9573 (4) 6,9830 (5)	184,866 185,550
7	Cr ₃ C ₂ CrC _{0,66667}	ромб.-4	91,000±3,138	28,000	3,250±0,112	3,2714 (5)	91,600
8	Cr ₆ C CrC _{0,16667}			25,000		2,7057 (4)	67,642
9	Cr ₃ C CrC _{0,33333}			26,000		5,4112 (4)	140,691
10	CrC			30		-1,9247 (5)	-57,741

туре ГПУ (Cr_5C_2). Для ОЦК структурная константа $k_{\text{ОЦК}} = \sqrt{2} - 1$, для ГПУ $k_{\text{ГПУ}} = 4\sqrt{6}$, координационное число $k_{\text{КЧ}} = 4$. Объемная структурная постоянная ОТР-1:

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{КЧ}} = (\sqrt{2} - 1) \cdot 4\sqrt{6} \cdot 4 = 16,2338.$$

По определению эта область начинается с $x = 0$, следовательно, ур. (3) упрощается:

$$h = 16,2338x. \quad (4)$$

Расчеты по ур. (4) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

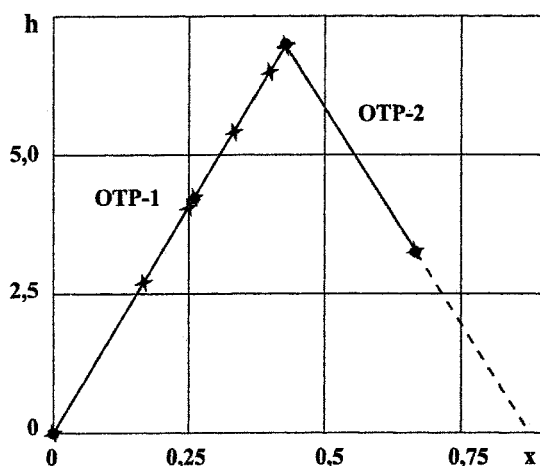


Рис. 1. Зависимость удельной энтальпии образования от состава карбидов хрома (• — эксперимент, х — расчет)

ОТР-2 ($x = 0,4 \pm 0,66667$). КО — Cr_7C_3

В этой области в качестве КО используем Cr_7C_3 как хорошо изученный. При переходе от структуры ГПУ ($k_{\text{ГПУ}} = 3\sqrt{2}$) к ромбической

($k_{\text{ромб.}} = \frac{\sqrt{6}}{4}$) объемная структурная постоянная второй области $K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{ромб.}} \cdot k_{\text{КЧ}} =$

$$= 3\sqrt{2} \cdot \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot 6 = 15,5885 \quad (\text{координационное число } k_{\text{КЧ}} = 6).$$

Ур. (3) принимает вид:

$$h = a - 15,5885x.$$

Используя справочную величину $\Delta_f H$ для соединения Cr_3C_2 , располагающегося в ОТР-2 ($h = 3,250 \pm 0,112$), экстраполицией на $x = 0$ определим значение коэффициента $a = 13,6638$.

Таким образом, для ОТР-2 ур. (3) окончательно примет следующий вид:

$$h = 13,6638 - 15,5885x. \quad (5)$$

Расчеты по ур. (5) также представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Совместное решение ур. (4) и (5), позволяет определить границу между областями ОТР-1 и

ОТР-2: $x = 0,4294$. Граница областей смещена в сторону большего содержания углерода — от соединения Cr_5C_2 к Cr_7C_3 ; различие между реальным составом карбида ($\text{CrC}_{0,42857}$) и расчетным ($\text{CrC}_{0,4294}$) составляет 0,19 %. Средняя рассчитанная величина $\Delta_f H (\text{Cr}_7\text{C}_3) = 185,208 \pm 0,342$. Полученный результат согласуется со справочным, но доверительный интервал существенно сужен.

Модель расчета энтропии образования $\Delta_f S^0$

В термодинамических расчетах большая роль отводится согласованию числовых значений величин. Одним из способов внутреннего (термические константы индивидуального вещества) и внешнего (термические константы различных веществ) согласований является использования свойств P -потенциала.

Впервые понятие о P -потенциале и примеры использования его свойств было введено проф. А.Г. Рябухиным в 1977 г. [17]. По определению — это разность между стандартной энтропией образования и абсолютной энтропией вещества

$$P = \Delta_f S^0 - S^0.$$

Отсюда стандартную энтропию образования можно выразить как

$$\Delta_f S^0 = P + S^0. \quad (6)$$

Для простых веществ ур. (6) переходит в

$$P = -S^0.$$

В последующих работах [18, 19] автором были проанализированы его свойства.

1. Аддитивность (P -потенциал сложного вещества равен сумме P -потенциалов элементов с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\begin{aligned} P(B_y A_x) &= yP(B) + xP(A) = \\ &= -yS(B) - xS(A). \end{aligned} \quad (7)$$

2. P -потенциал процесса равен нулю.

3. P -потенциал не является функцией структуры, то есть не зависит от агрегатного состояния вещества.

Использование ур. (6) для определения $\Delta_f S$ позволяет согласовать величины $\Delta_f H$ и $\Delta_f G$ данного вещества. Так как наиболее точно известны энтропии простых веществ (особенно газов), а величина P -потенциала не зависит от агрегатного состояния, то это позволяет рассчитывать $\Delta_f S$ с точностью экспериментальных данных S .

Таким образом, предложенная методика может использоваться для согласования термических постоянных простых и сложных веществ независимо от их агрегатного состояния.

Результаты расчетов P -потенциалов карбидов хрома и их $\Delta_f S$ приведены в табл. 2.

Зависимость энергии Гиббса образования карбидов хрома CrC_x от состава

№	Вещество	$\Delta_f G^0$, [12, 13]	$-P$, ур. (7)	S , [10]	$\Delta_f S^0$ ур. (6)	$-\Delta_f H^0$, табл. 1	$g = -\frac{\Delta_f G}{\Sigma z}$	$\Delta_f G^0$, ур. (8)
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	C		5,740	5,740±0,126	0	0	0	0
2	Cr		23,603	23,603±0,209	0	0	0	0
3	Cr ₄ C CrC _{0,25}		100,152	105,426	5,274	103,491	4,1201	-105,063
4	Cr ₂₃ C ₆ CrC _{0,26087}	-119,441	577,309	609,891±2,924	32,582	108,266	4,6114	-117,891
5	Cr ₅ C ₂ CrC _{0,4}		129,495	144,72±1,255	15,225	171,429	6,6654	-175,966
6	Cr ₇ C ₃ CrC _{0,42857}	-189,501	182,441	202,097	19,656	185,550	7,2035	-191,408
7	Cr ₃ C ₂ CrC _{0,66667}	-87,585	82,289	84,945±0,412	2,656	91,600	3,3000	-92,391
8	Cr ₆ C CrC _{0,16667}		147,358	151,585	4,227	67,642	2,7561	-68,902
9	Cr ₃ C CrC _{0,33333}		76,549	83,151	6,602	140,691	5,4869	-42,658
10	CrC		29,343	37,463	8,12	-57,741	-1,8440	+55,321

Модель расчета стандартной энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$

Энергия Гиббса (свободная энергия) ΔG является одной из важнейших термодинамических характеристик. Особая роль ей отводится в химической термодинамике, так как величина и знак ΔG позволяют судить о состоянии системы – о ее положении относительно равновесия. Изменение интенсивных параметров системы позволяет управлять химическими процессами.

Созданные математические модели расчета S , $\Delta_f H$ позволяют определить $\Delta_f G$ веществ, а C_p – температурные зависимости этих термодинамических характеристик.

В физической химии часто используется соотношение

$$\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S.$$

Применительно к стандартным условиям образования сложного вещества:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T_0 \Delta_f S^0. \quad (8)$$

По этому уравнению с использованием полученных S и $\Delta_f H$ рассчитаны $\Delta_f G$ карбидов хрома, приведенные в табл. 2.

Совершенно естественно, что удельная энергия Гиббса $g = -\frac{\Delta_f G}{\Sigma z}$, как и удельная энтальпия h , образует две ОТР в функции состава x . Так как $h(x)$, $\Delta S_m^{-1}(x)$ внутри ОТР являются линейными

функциями состава, следовательно, и зависимость $g(x)$ должна иметь аналогичный характер. В табл. 2 даны величины удельной энергии Гиббса g , а на рис. 2 представлена ее зависимость от состава $g-x$.

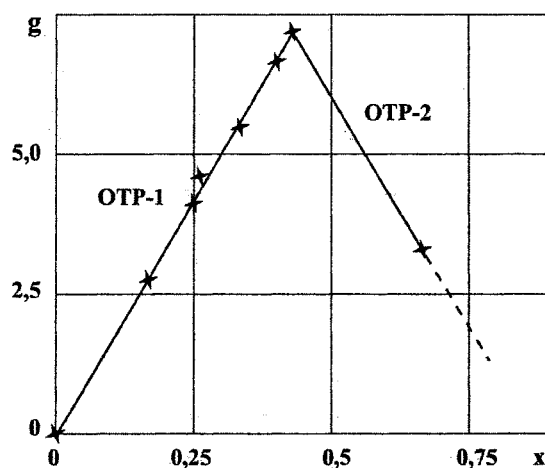


Рис. 2. Зависимость удельной энергии Гиббса от состава карбидов хрома (CrO_x)

Расчетные точки ложатся на соответствующие пересекающиеся прямые. Однако в зависимости $h-x$ во второй ОТР объемная структурная постоянная K имеет физическое обоснование. K как геометрическая величина не является функцией температуры. В зависимости $g-x$ тангенс угла наклона, являясь комбинацией $K_h(h-x)$ и

$K_s T (\Delta S_{in}^{-1} - x)$, фактически представляет собой полуэмпирический коэффициент, так как включает температуру. Таким образом, для каждой температуры необходимо рассчитывать $K_h - K_s T$.

С другой стороны, если известно, что вещество, для которого имеется зависимость $\Delta_f G$, расположено в ОТР-1, то могут быть рассчитаны $\Delta_f G$ для любых веществ, лежащих по составу в этой области. Важным следствием является линейная зависимость удельной энергии Гиббса от состава.

Выводы

1. Разработаны математические модели расчетов стандартной энтальпии образования и стандартной энергии Гиббса образования для бинарных кристаллических соединений металлов с компонентами, являющимися кристаллическими в стандартных условиях (С, В, Si, Р, S, Ge, As, Sb, Bi и др.).

2. Адекватность модели справочным данным подтверждена расчетами энтальпии и свободной энергии Гиббса карбидов хрома.

3. Математические уравнения модели позволяют рассчитать стандартные величины энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования соединений произвольного состава

4. Модель обладает предсказательностью. С помощью модели доказана невозможность образования карбида хрома CrC при стандартных условиях, так как расчетное значение $\Delta_f G (\text{CrC}) = +55,321 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ – величина положительная.

Литература

1. Рябухин А.Г., Стенников М.А. *Теплоемкость кристаллических оксидов. Монография.* – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004. – 84 с.

2. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Сравнительный анализ приближенных методов расчета абсолютной энтропии на примере оксидов d-элементов IV периода // *Изв. ЧНЦ УрО РАН.* – 2005. – Вып. 4(30). – С. 41–45.

3. Рябухин А.Г. Математическая модель расчета энтальпии образования оксидов // *Изв. ЧНЦ УрО РАН.* – 2005. – Вып. 4(30). – С. 31–35.

4. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Расчет стандартной энтальпии кристаллических оксидов хрома. // *Изв. ЧНЦ УрО РАН (в печати).*

5. Хансен М., Андерко К. *Структура двойных сплавов.* – М.: Металлургияиздат, 1962. – 217 с.

6. Григорьева В.В., Клименко В.Н. *Свойства карбидов хрома и металлокерамических сплавов на их основе. Исследования жаропрочных сплавов.* – Т. IV. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – С. 79–82.

7. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах.* – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

8. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. О возможности согласования стандартных энтальпий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем. // *Доклады РАН,* 1999. – Т.2.; 367/2. – С. 208–214.

9. Моисеев Г.К., Ивановский А.Л. *Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл – бор* // *Изв. ЧНЦ УрО РАН.* – 2005. – Вып. 3(29). – С. 5–9.

10. Груба О.Н., Рябухин А.Г. *Стандартные теплоемкости и энтропии карбидов хрома переменного состава* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия».* – 2005. – Вып. 6. – № 10(50). – С. 3–8.

11. *Химическая энциклопедия в 5 т.* – М.: БРЭ, 1998. – Т.5. – 783 с.

12. *Термические константы веществ: Справочник в 10 вып.* / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. ВИНТИ, 1967–1977.

13. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. *Металлургия хрома.* – М.: Металлургия, 1965. – 183 с.

14. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. *Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов / Пер. с англ.* – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.

15. Киреев В.А. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.* – М.: Химия, 1970. – 519 с.

16. Латимер В.М. *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.* Пер. с англ. / Под ред. проф. К.В. Астахова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 400 с.

17. Рябухин А.Г. *Стандартная энтропия электрона в водном растворе.* // *ЖФХ.* – 1977. – Т. 11. – № 4. – С. 968–969.

18. Рябухин А.Г. *P-потенциал.* // *Изв. ЧНЦ УрО РАН.* – 1999. – Вып. 3. – С. 23–25.

19. Рябухин А.Г. *Способ согласования термических свойств веществ.* // *Изв. ЧНЦ УрО РАН.* – 2000. – Вып. 2. – С. 29–31.

СТАНДАРТНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ХРОМА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

В термодинамических расчетах большая роль отводится согласованию числовых значений величин. Одним из способов внутреннего (термические константы индивидуального вещества) и внешнего (термические константы различных веществ) согласований является использования свойств P -потенциала. По определению – это разность между стандартной энтропией образования и абсолютной энтропией вещества [1–4].

$$P = \Delta_f S^0 - S^0. \quad (1)$$

Для простых веществ уравнение (1) переходит в

$$P = -S^0.$$

P -потенциал обладает рядом специфических свойств.

1. Аддитивность (P -потенциал сложного вещества равен сумме P -потенциалов элементов с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$P(K_y A_x) = yP(K) + xP(A) = -yS(K) - xS(A). \quad (2)$$

2. P -потенциал процесса равен нулю.

3. P -потенциал не является функцией структуры, то есть не зависит от агрегатного состояния вещества.

Использование уравнения (2) для определения $\Delta_f S$ позволяет согласовать величины $\Delta_f H$ и $\Delta_f G$ данного вещества. Так как наиболее точно известны энтропии простых веществ (особенно газов), а величина P -потенциала не зависит от агрегатного состояния, то это позволяет рассчитывать $\Delta_f S$ с точностью экспериментальных данных абсолютной энтропии S .

Таким образом, предложенная методика может использоваться для согласования термических постоянных простых и сложных веществ независимо от их агрегатного состояния.

Результаты расчетов P -потенциалов оксидов хрома и их $\Delta_f S$ приведены в табл. 1.

Энергия Гиббса (свободная энергия) ΔG является одной из важнейших термодинамических характеристик. Особая роль ей отводится в химической термодинамике, так как величина и знак ΔG позволяют судить о состоянии системы – о ее положении относительно равновесия.

Созданные математические модели расчета S , $\Delta_f H$ позволяют определить $\Delta_f G$ веществ, а C_p – температурные зависимости этих термодинамических характеристик. Изменение интенсивных параметров системы позволяет управлять химическими процессами.

В физической химии часто используется соотношение

$$\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S.$$

Применительно к стандартным условиям образования сложного вещества:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T_0 \Delta_f S^0. \quad (3)$$

По этому уравнению с использованием полученных S [5] и $\Delta_f H$ [6] рассчитаны $\Delta_f G$ оксидов хрома, представленные в табл. 2.

Удельная энергия Гиббса, определяемая из выражения

$$g = -\frac{\Delta_f G}{\Sigma z}, \quad (4)$$

где коэффициент Σz – сумма ядерных зарядов (порядковых номеров элементов) с учетом стехиометрического состава оксида, как и удельная энтальпия h [6], образует три области твердых растворов (ОТР) в функции от состава x . Границы областей по составу x остаются неизменными: $0 \div 1,0$ (Cr–CrO); $1,0 \div 1,5$ (CrO–Cr₂O₃); $1,5 \div 3,0$ (Cr₂O₃–CrO₃). Так как зависимости $h(x)$, $\Delta S_{in}^{-1}(x)$ внутри каждой ОТР являются линейными функциями состава, следовательно, и зависимость $g(x)$ также должна иметь аналогичный характер. В табл. 2 приведены величины удельной энергии Гиббса g , а на рисунке графически представлена ее зависимость от состава.

Расчетные точки ложатся на соответствующие пересекающиеся прямые зависимостей $g(x)$. Определение вида зависимостей $g(x)$ для каждой из трех выделенных ОТР, позволяет рассчитать $\Delta_f G$ для любых соединений, лежащих по составу в этой области. Кроме того, важным следствием является линейная зависимость удельной энергии Гиббса от состава.

Выводы

1. На основании ранее разработанных математических моделей расчета S , $\Delta_f H$ и в их развитие определены стандартные энергии Гиббса образования для бинарных кристаллических соединений металлов (оксидов).

2. Адекватность модели справочным данным подтверждена расчетами свободной энергии Гиббса оксидов хрома.

3. Математические уравнения моделей позволяют рассчитывать величины стандартных энергий Гиббса образования для соединений произвольного состава.

Таблица 1

Стандартные энтропии образования $\Delta_f S$
кристаллических оксидов хрома переменного состава

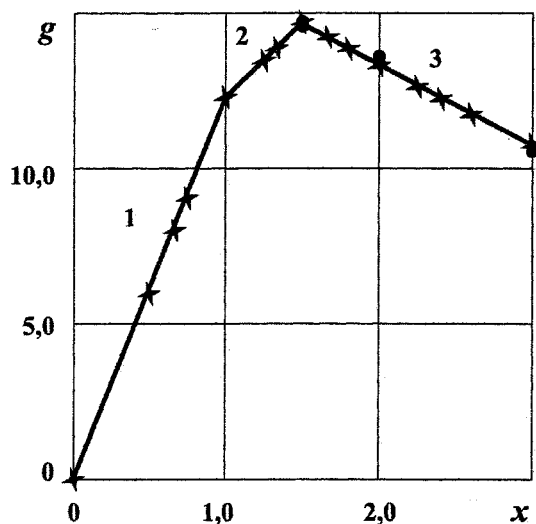
№	Вещество	Структура	S , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ [5]	$-P$, ур. (2)	$\Delta_f S$, ур. (1)
1.	Cr	ОЦК (α Fe)	23,64	23,64	0
2.	Cr ₂ O CrO _{0,5}		29,337	149,798 74,899	91,124 45,562
3.	Cr ₃ O ₂ CrO _{0,667}		33,327	276,058 92,019	176,077 58,692
4.	Cr ₃ O ₄ CrO _{0,75}		36,343	301,584 100,528	192,555 64,185
5.	CrO	ГЦК NaCl	59,611	126,158	66,545 66,547
6.	Cr ₄ O ₅ CrO _{1,25}		47,134	607,148 151,787	418,612 104,653
7.	Cr ₃ O ₄ CrO _{1,333}	шпинель (MgAl ₂ O ₄)	44,471	480,887 160,296	347,474 115,824
8.	Cr ₂ O ₃ CrO _{1,5}	ГПУ	40,480	354,833 177,416	273,873 136,936
9.	Cr ₃ O ₅ CrO _{1,667}		42,319	583,61 194,537	456,653 152,218
10.	Cr ₅ O ₉ CrO _{1,8}	тетрагон.	43,977	1040,86 208,172	820,973 164,195
11.	CrO ₂	тетрагон.	46,878	228,675	181,797
12.	Cr ₄ O ₉ CrO _{2,25}		51,440	1017,22 254,304	811,456 202,864
13.	Cr ₅ O ₁₂ CrO _{2,4}	ромбич.	54,884	1348,41 269,682	1073,99 214,798
14.	Cr ₂ O ₅ CrO _{2,5}	монокл.	57,580	559,868 279,934	444,708 222,354
15.	Cr ₅ O ₁₃ CrO _{2,6}		60,686	1450,93 290,186	1147,498 229,500
16.	CrO ₃	ромбич.	80,008	331,193	251,185

Таблица 2

Зависимость стандартной энергии Гиббса образования кристаллических оксидов хрома CrO_x от состава

№	Вещество	Σz	$-\Delta_f G$, кДж·моль ⁻¹ [7-10]	$-\Delta_f H$, кДж·моль ⁻¹ [6]	$-\Delta_f S$	g , ур. (4)	$-\Delta_f G$, кДж·моль ⁻¹ ур. (3)
	1	2	3	4	5	6	7
1.	Cr	24		0	0	0	0
2.	Cr ₂ O CrO _{0,5}	28		361,564 180,782	91,124 45,562	5,97	334,41 167,20
3.	Cr ₃ O ₂ CrO _{0,667}	29,336		757,563 252,521	176,077 58,692	8,01	705,09 235,03
4.	Cr ₃ O ₄ CrO _{0,75}	30		1162,200 290,550	192,555 64,185	9,05	814,27 271,42
5.	CrO	32		413,210	66,545	12,29	393,38

	1	2	3	4	5	6	7
6.	Cr ₄ O ₅ CrO _{1,25}	34		1956,788 489,197	418,612 104,653	13,47	1832,04 458,01
7.	Cr ₃ O ₄ CrO _{1,333}	34,664		1546,0±3,5 515,333±1,167	347,474 115,824	13,87	1442,41 480,80
8.	Cr ₂ O ₃ CrO _{1,5}	36	1058,96 [7] 1059,89 [8] 1046,84 [9] 1049,21 [10]	1140,558±1,674 570,279	273,873 136,936	14,71	1058,94 529,47
9.	Cr ₃ O ₅ CrO _{1,667}	37,336		1730,436 576,812	456,653 152,218	14,23	1594,35 531,45
10.	Cr ₅ O ₉ CrO _{1,8}	38,4		2906,480 581,296	820,973 164,195	13,86	2661,83 532,37
11.	CrO ₂	40	544,28 [8] 535,91 [10]	586,772	181,797	13,31	532,60
12.	Cr ₄ O ₉ CrO _{2,25}	42		2336,032 591,508	811,456 202,864	12,64	2124,22 531,05
13.	Cr ₅ O ₁₂ CrO _{2,4}	43,2		2966,125 593,225	1073,99 214,798	12,25	2646,08 529,22
14.	Cr ₂ O ₅ CrO _{2,5}	44		1187,802 593,901	444,708 222,354	11,99	1055,28 527,64
15.	Cr ₅ O ₁₃ CrO _{2,6}	44,8		2970,952 594,190	1147,498 229,500	11,74	2629,00 525,80
16.	CrO ₃	48	513,45 [7] 506,25 [8] 503,25 [10]	590,362±3,347	251,185	10,77	516,81



Зависимость удельной энергии Гиббса образования от состава оксидов хрома: 1 – ОТР-1; 2 – ОТР-2; 3 – ОТР-3 (x – расчет, • – эксперимент)

Литература

1. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия электрона в водном растворе // Журнал физической химии. – 1977. – Т. LI. – №4. – С. 968–969.
2. Рябухин А.Г. Р-потенциал. // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 1999. – Вып. 3. – С. 23–25.

3. Рябухин А.Г. Способ согласования термических свойств веществ // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2000. – Вып. 2. – С. 29–31.

4. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: Монография. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.

5. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Энтропия кристаллических оксидов хрома // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 36–40.

6. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Расчет стандартной энтальпии кристаллических оксидов хрома. // Изв. ЧНЦ УрО РАН (в печати).

7. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР. – ВИНТИ. – 1974. – Вып. VII (Т.2). – 343 с.

8. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.

9. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. / Под ред. проф. К.В. Астахова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 400 с.

10. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ СИСТЕМ Fe–V–Cr–Mn–O–C

Г.Г. Михайлов, Л.А. Чернова

Ванадий – элемент, существенно улучшающий эксплуатационные и технологические свойства сталей. Он используется при производстве стали различного назначения: от низкоуглеродистых конструкционных до быстрорежущих и жаропрочных. В основной сортамент машиностроительных, строительных инструментальных, теплоустойчивых и нержавеющих сталей ванадий вводится на десятки доли процента. В настоящей работе проведен термодинамический анализ процессов образования неметаллических фаз с ванадием в процессе выплавки и легирования ванадийсодержащих сталей.

На основании изучения бинарных и тройных диаграмм состояния выполнен термодинамический анализ процессов взаимодействия кислорода, хрома, ванадия, марганца и углерода жидком железе. Установлено, что в равновесии с жидким металлом могут находиться следующие оксидные фазы: оксидный расплав, содержащий FeO, Cr₂O₃, V₂O₃, MnO, CrO, VO (О.р.), твердые растворы оксидов [Cr₂O₃, V₂O₃] (Тв.р.ок.1) и [FeO, MnO] (Тв.р.ок.2), твердые растворы шпинелей [FeV₂O₄, FeCr₂O₄, MnV₂O₄, MnCr₂O₄] (Тв.р.шп.), а также твердые VO и Cr₃O₄. В присутствии углерода возможно образование газовой фазы, состоящей из CO, CO₂. Химические реакции образования этих фаз и соответствующие константы равновесия имеют вид:

$$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}], \quad K_1 = [\text{Fe}]a_{[\text{O}]} / a_{(\text{FeO})}, \quad (1)$$

$$(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}], \quad K_2 = a_{[\text{Cr}]^2}^2 a_{[\text{O}]^3}^3 / a_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}, \quad (2)$$

$$(\text{V}_2\text{O}_3) = 2[\text{V}] + 3[\text{O}], \quad K_3 = a_{[\text{V}]^2}^2 a_{[\text{O}]^3}^3 / a_{(\text{V}_2\text{O}_3)}, \quad (3)$$

$$(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}], \quad K_4 = a_{[\text{Mn}]} a_{[\text{O}]} / a_{(\text{MnO})}, \quad (4)$$

$$(\text{CrO}) = [\text{Cr}] + [\text{O}], \quad K_5 = a_{[\text{Cr}]} a_{[\text{O}]} / a_{(\text{CrO})}, \quad (5)$$

$$(\text{VO}) = [\text{V}] + [\text{O}], \quad K_6 = a_{[\text{V}]} a_{[\text{O}]} / a_{(\text{VO})}, \quad (6)$$

$$|\text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}} = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}], \quad K_7 = a_{[\text{Cr}]^2}^2 a_{[\text{O}]^3}^3 / a_{|\text{Cr}_2\text{O}_3|}, \quad (7)$$

$$|\text{V}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}} = 2[\text{V}] + 3[\text{O}], \quad K_8 = a_{[\text{V}]^2}^2 a_{[\text{O}]^3}^3 / a_{|\text{V}_2\text{O}_3|}, \quad (8)$$

$$|\text{FeO}|_{\text{тв.р.}} = [\text{Fe}] + [\text{O}], \quad K_9 = a_{[\text{Fe}]} a_{[\text{O}]} / a_{|\text{FeO}|}, \quad (9)$$

$$|\text{MnO}|_{\text{тв.р.}} = [\text{Mn}] + [\text{O}], \quad K_{10} = a_{[\text{Mn}]} a_{[\text{O}]} / a_{|\text{MnO}|}, \quad (10)$$

$$|\text{Cr}_3\text{O}_4| = 3[\text{Cr}] + 4[\text{O}], \quad K_{11} = a_{[\text{Cr}]^3}^3 a_{[\text{O}]^4}^4, \quad (11)$$

$$|\text{VO}| = [\text{V}] + [\text{O}], \quad K_{12} = a_{[\text{V}]} a_{[\text{O}]}, \quad (12)$$

$$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}], \quad K_{13} = a_{[\text{C}]} a_{[\text{O}]} / P_{\{\text{CO}\}}; \quad (13)$$

$$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}], \quad K_{14} = a_{[\text{C}]} a_{[\text{O}]^2}^2 / P_{\{\text{CO}_2\}}. \quad (14)$$

Температурные зависимости констант равновесия приведены в табл. 1.

Активности компонентов твердого раствора оксидов [Cr₂O₃, V₂O₃] рассчитывали по теории регулярных растворов ($Q_{12} = 16740$ Дж/моль). Активности компонентов твердых растворов оксидов [FeO, MnO] и шпинелей приравнивали их мольным долям. Активности компонентов оксидного расплава (FeO, Cr₂O₃, V₂O₃, MnO) рассчитывали по теории субрегулярных ионных растворов. Общая формула для расчета активности компонента s в оксидном расплаве имеет вид [1]:

$$RT \ln a_s = v_s \left[RT \ln x_s + \sum_{i=1}^{s-1} (x_i^3 Q_{iis} + 2x_i^2 x_s Q_{iiss} + 3x_i x_s^2 Q_{iss}) + \sum_{j=s+1}^m (3x_s^2 x_j Q_{sssj} + 2x_s x_j^2 Q_{ssjj} + x_j^3 Q_{sjjj}) - 3 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^3 x_j Q_{ijij} + x_i^2 x_j^2 Q_{ijij} + x_i x_j^3 Q_{ijij}) + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} (x_i^2 x_j Q_{ijjs} + x_i x_j^2 Q_{ijjs} + 2x_i x_j x_s Q_{ijss}) + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m (x_i^2 x_k Q_{iisk} + 2x_i x_s x_k Q_{iissk} + x_i x_k^2 Q_{isk}) + \sum_{j=s+1}^{m-1} \sum_{k=s+2}^m (2x_s x_j x_k Q_{sjjk} + x_j^2 x_k Q_{sjjk} + x_j x_k^2 Q_{sjjk}) - 3 \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=i+2}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{ijk} + x_i x_j^2 x_k Q_{ijk} + x_i x_j x_k^2 Q_{ijk}) + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m x_i x_j x_k Q_{ijks} + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_k x_l Q_{iskl} + \sum_{j=s+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_j x_k x_l Q_{sjkl} - \sum_{i=1}^{m-3} \sum_{j=i+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_j x_k x_l Q_{ijkl} \right].$$

Зависимость констант равновесия от температуры

Условные обозначения:

() – оксидный расплав; [] – жидкая металлическая фаза;

| | – кристаллическое состояние; { } – газовая фаза.

Реакция	$\lg K = -A/T + B$	
	A	B
(FeO) = [Fe] + [O]	6320	4,734
(Cr ₂ O ₃) = 2[Cr] + 3[O]	33460	14,85
(V ₂ O ₃) = 2[V] + 3[O]	39303	15,90
(MnO) = [Mn] + [O]	12175	5,45
(CrO) = [Cr] + [O]	8203	4,51
(VO) = [V] + [O]	11760	5,06
FeO = [Fe] + [O]	8069	5,80
MnO = [Mn] + [O]	15017	6,77
FeV ₂ O ₄ = [Fe] + 2[V] + 4[O]	58522	26,48
MnV ₂ O ₄ = [Mn] + 2[V] + 4[O]	66087	27,76
FeCr ₂ O ₄ = [Fe] + 2[Cr] + 4[O]	51870	24,48
MnCr ₂ O ₄ = [Mn] + 2[Cr] + 4[O]	55600	24,19
Cr ₂ O ₃ = 2[Cr] + 3[O]	40014	17,37
V ₂ O ₃ = 2[V] + 3[O]	45430	18,617
Cr ₃ O ₄ = 3[Cr] + 4[O]	53352	23,51
VO = [V] + [O]	15040	6,453
{CO} = [C] + [O]	1168	-2,07
{CO ₂ } = [C] + 2[O]	9616	2,51

Здесь x_i — ионные доли катионов компонентов шлакового расплава; Q_{ijk} — энергетические параметры теории.

Подобранные энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов оксидного расплава FeO–V₂O₃–Cr₂O₃–MnO приведены для в табл. 2.

В связи с отсутствием надежных литературных данных по диаграммам состояния с CrO и VO их активности приравнивали ионным долям (по теории совершенных ионных растворов).

Активности компонентов металлического расплава рассчитывали по теории Вагнера с использованием параметров взаимодействия, численные значения которых приведены в табл. 3.

Построены поверхности растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM) системы Fe–V–Cr–Mn–O. Изучено влияние температуры, содержания углерода и марганца на строение ПРKM. На рис. 1–3 приведены изотермические изосоставные сечения ПРKM системы Fe–V–Cr–Mn–O–C. В областях I и VII заданы составы жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом, в области II –

Таблица 2

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для оксидного расплава FeO–V₂O₃–Cr₂O₃–MnO

Система	Q_{ijk} , Дж/моль		
FeO–V ₂ O ₃	$Q_{1112} = 14650$	$Q_{1122} = 25100$	$Q_{1222} = 23000$
FeO–Cr ₂ O ₃	$Q_{1113} = 4360$	$Q_{1133} = 26700$	$Q_{1333} = 5400$
FeO–MnO	$Q_{1114} = 0$	$Q_{1144} = 0$	$Q_{1444} = 0$
V ₂ O ₃ –Cr ₂ O ₃	$Q_{2223} = 17150$	$Q_{2233} = 34300$	$Q_{2333} = 17150$
V ₂ O ₃ –MnO	$Q_{2224} = 0$	$Q_{2244} = 0$	$Q_{2444} = 0$
Cr ₂ O ₃ –MnO	$Q_{3334} = 0$	$Q_{3344} = 0$	$Q_{3444} = 0$
FeO–V ₂ O ₃ –Cr ₂ O ₃	$Q_{1123} = 62800$	$Q_{1223} = 79500$	$Q_{1233} = 77600$
FeO–V ₂ O ₃ –MnO	$Q_{1124} = 0$	$Q_{1224} = 0$	$Q_{1244} = 0$
FeO–Cr ₂ O ₃ –MnO	$Q_{1134} = 0$	$Q_{1334} = 0$	$Q_{1344} = 0$
V ₂ O ₃ –Cr ₂ O ₃ –MnO	$Q_{2234} = 0$	$Q_{2334} = 0$	$Q_{2344} = 0$

Таблица 3

Параметры взаимодействия компонентов e_i^j в жидком металле при $T = 1873 \text{ K}$

Элемент i	Элемент j				
	Mn	V	Cr	O	C
Mn	0	0,0057	0,0039	-0,072	-0,055
V	0,0053	0,015	0	-0,534	-0,327
Cr	0,0037	0	-0,0003	-0,133	-0,104
O	-0,021	-0,168	-0,041	-0,2	-0,45
C	-0,012	-0,077	-0,024	-0,34	0,14

с твердыми растворами ванадия и хрома трехвалентных, в области III – с твердыми растворами шпинелей, в области IV – с твердым Cr_3O_4 , в области V – с твердыми растворами оксидов железа и марганца, в области VI – с твердым оксидом ва-

надия двухвалентным, в области VIII – с газовой фазой, состоящей из CO и CO_2 . Тонкими линиями нанесены изокислородные сечения ПРKM.

На рис. 1 б приведены экспериментальные данные работы [4]. Авторы этой работы исследо-

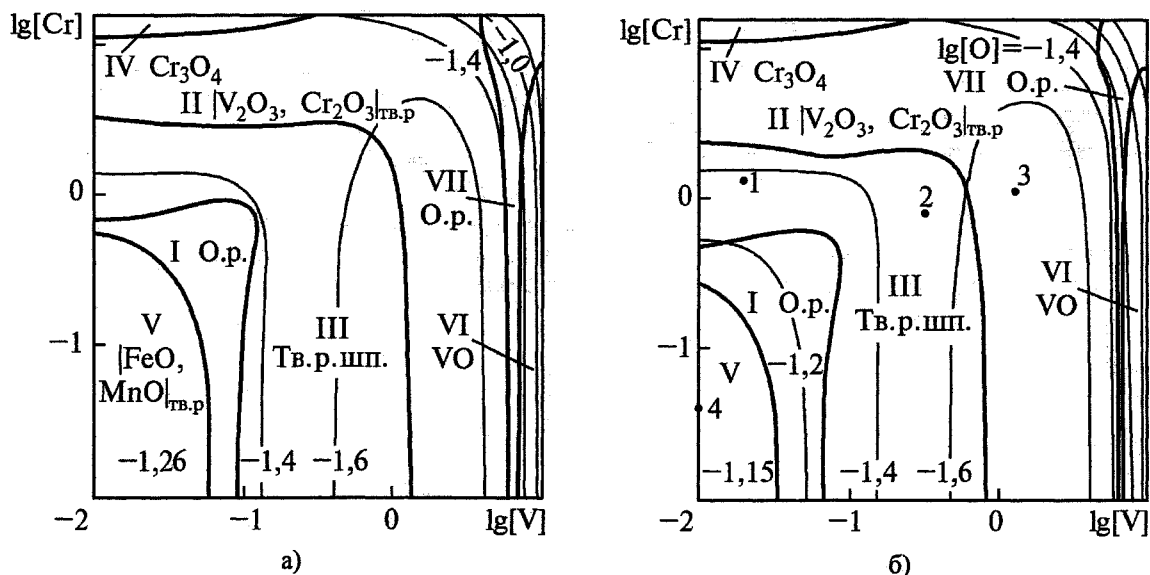


Рис. 1. Сечение ПРKM системы Fe-V-Cr-Mn-O при $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$
а) $[\text{Mn}] = 1 \text{ мас. \%}$; б) $[\text{Mn}] = 0,7 \text{ мас. \%}$

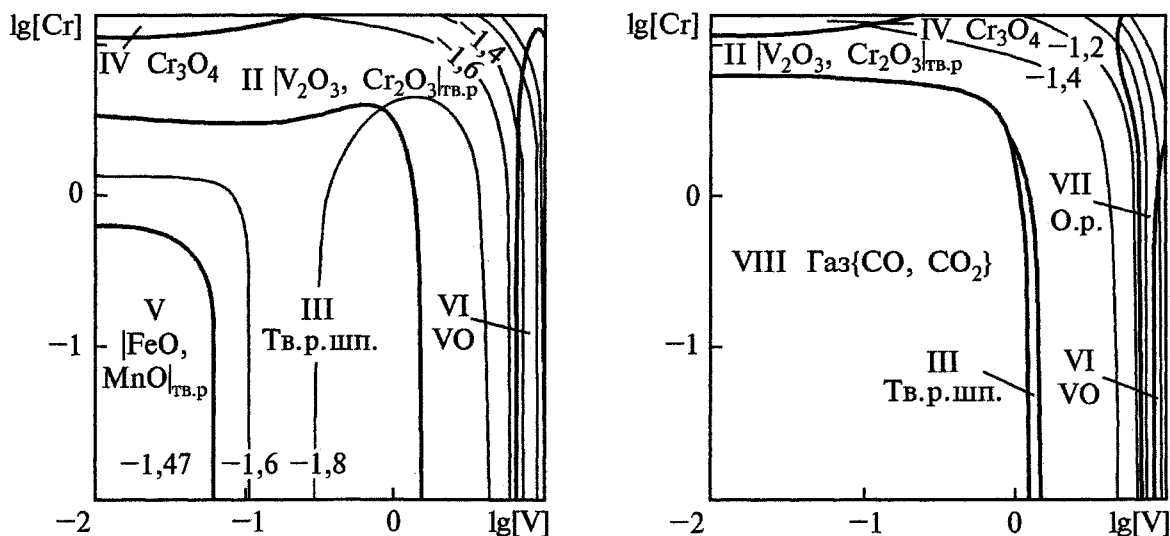


Рис. 2. Сечение ПРKM системы Fe-V-Cr-Mn-O при $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Mn}] = 1 \text{ мас. \%}$

Рис. 3. Сечение ПРKM системы Fe-V-Cr-Mn-O-C при $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Mn}] = 1 \text{ мас. \%}$, $[\text{C}] = 0,2 \text{ мас. \%}$, $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$

вали образование неметаллических включений в стали, легированной ванадием, хромом и марганцем. Для составов, заданных т. 1 и 2 они установили в качестве равновесных образование шпинельных твердых Растворов. Для составов, обозначенных т. 3, было установлено образование твердых растворов $V_2O_3-Cr_2O_3$. Для т. 4 характерно образование твердых растворов FeO-MnO. Данные работы [4] соответствуют результатам нашего расчета.

Ванадий вводят в сталь обычно на десятые доли процента, марганец – около 1 мас. %, а хрома во многих конструкционных марках стали содержится около 1,5 мас. %. При этих концентрациях наиболее вероятно образование в равновесии с жидким металлом твердого раствора шпинелей. При содержании хрома в жидком металле выше 10 мас. % возможно образование Cr_3O_4 , а при содержании ванадия в металле выше 8 мас. % – VO.

Предложенный в работе метод анализа равновесий жидкого металла с неметаллическими фазами позволяет проектировать процессы рафинирования жидких металлов от кислорода и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

Выводы

Методом термодинамического моделирования построена диаграмма растворимости компонентов

в жидком металле системы Fe-V-Cr-Mn-O-C. Результаты расчетов сопоставлены с результатами экспериментальных данных, приведенных в литературе. Получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Литература

1. Вильгельм Е.М., Михайлов Г.Г. К термодинамике ионных растворов // Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. науч. тр. (УПИ). Свердловск: Изд-во УПИ, 1978. – С. 63–69.
2. Михайлов Г.Г., Чернова Л.А. Термодинамический анализ процессов раскисления коррозионно-стойкой стали X18H10T кальцием и барием // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1991. – № 12. – С. 37–40.
3. Михайлов Г.Г., Чернова Л.А. Термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных и тройных оксидных систем, содержащих V_2O_3 // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VII Российского семинара. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2004. – С. 1–43.
4. Лопатко Н.Н., Михайлов Г.Г. Фазовые равновесия в расплавах на основе железа при взаимодействии кислорода с марганцем, ванадием и хромом // Известия АН. Металлы. – 1991. – № 2. – С. 11–15.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ CaO–SiO₂

В.Н. Власов, Е.А. Мамонтова

Система CaO–SiO₂ является основой для подавляющего числа шлаков черной и цветной металлургии, цементов, огнеупоров и ряда других важных материалов. Несмотря на практическую значимость этой системы, информация о строении ее фазовой диаграммы и термодинамических свойствах фаз до настоящего времени остается недостаточно полной.

Ориентировочные представления о фазовых равновесиях в системе CaO–SiO₂ были описаны в 1903 году Фостом. Первое относительно подробное исследование диаграммы состояния выполнено Дзем, Шефердом и Райтом в 1906 году. Внесение исправлений и исследование отдельных деталей диаграммы производилось в работах Шеферда, Ранкина и Райта (1911–1915 г.), Грейга (1927 г.), Карлсона (1931 г.), Ли и Дема (1935 г.), Эйтеля (1938 г.), Колобовой (1941 г.), Муана и Осборна (1951 г.), Ольшанского (1952 г.), Делла и Роя (1958 г.), Уэлча и Гатта (1951 г.) и др. исследователей [1, 2, 9].

К настоящему времени в системе CaO–SiO₂ идентифицировано наличие четырех сложных химических соединений: CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂. Для некоторых из них температурные области существования и характеристики плавления недостаточно ясны [2, 9].

Материалы исследований фазовых равновесий в системе CaO–SiO₂ подробно рассмотрены и обсуждены в работах [1, 2]. На рис. 1 показан обобщенный вид диаграммы состояния системы CaO–SiO₂ по данным справочников [1, 2]. Пунктирными линиями на диаграмме изображены линии фазовых равновесий ход которых недостаточно ясен или вызывает сомнения. Из рисунка следует, что наиболее надежными являются сведения о фазовых равновесиях: «SiO₂–расплав», «CaO·SiO₂ (псевдоволластонит) – расплав», «3CaO·SiO₂ (ранкинит)–расплав», «2CaO·SiO₂–расплав». Практически неисследованными являются фазовые равновесия «CaO–расплав», «3CaO·SiO₂–расплав».

Область существования в системе жидкой фазы исследована недостаточно полно. Известно, что при температуре порядка 1700 С в интервале концентраций SiO₂ от 72 до 99 мас. % в системе наблюдается расслоение жидкой фазы на две несмешивающиеся жидкости. Экспериментальное исследование этой области системы проводилось в работах Грейга [4] и Ольшанского [3]. Результаты указанных исследований отражены на рис. 2. Приведенные данные констатируют наличие на диа-

грамме состояния системы области расслаивания, но не позволяют с необходимой точностью отразить ход линии расслоения.

Термодинамические свойства расплавов исследованы в незначительной степени. Зависимости активностей компонентов от состава расплава экспериментально изучались Картером и Макфарлайном [6], Бэрдом и Тейлором [7]. Построенные по результатам этих исследований концентрационные зависимости считаются достаточно надежными и приводятся в справочнике [5].

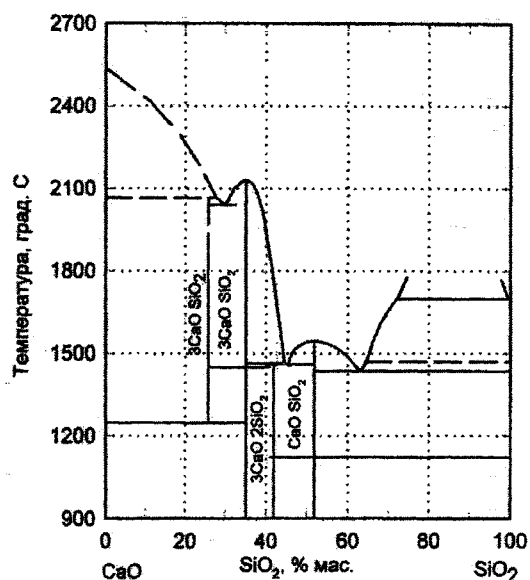


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO–SiO₂ по данным [1, 2]

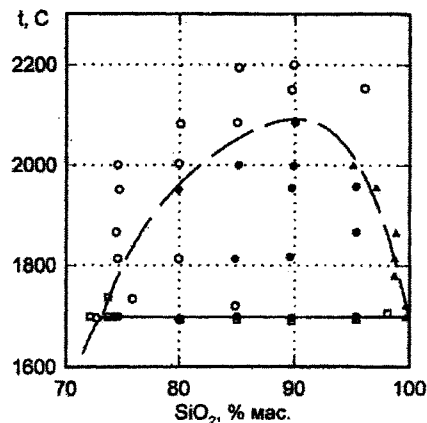
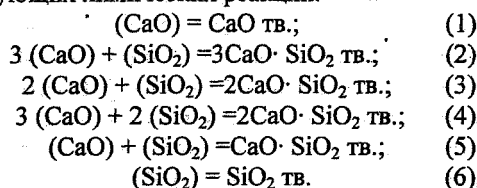


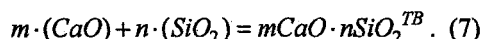
Рис. 2. Область расслаивания жидкой фазы по данным Грейга и Ольшанского

Цели настоящей работы состояли: 1) в проведении комплексного термодинамического анализа высокотемпературных фазовых равновесий в системе CaO–SiO₂ с использованием сведений о термодинамических характеристиках сложных химических соединений; 2) в получении на основе согласованных термодинамических данных расчетной фазовой диаграммы системы; 3) в определении основных термодинамических характеристик расплавов CaO–SiO₂ на основе полученных в ходе термодинамического анализа модельных уравнений.

Анализ равновесий «расплав–твердая фаза» в системе CaO–SiO₂ возможен на основе рассмотрения следующих химических реакций:



В обобщенном виде эти реакции можно выразить уравнением



в котором, m и n являются стехиометрическими коэффициентами, показывающими числа молекул простых оксидов, входящих в молекулу твердой фазы.

Условием равновесия реакции (7) является соотношение

$$m\mu_{11} + n\mu_{21} = \mu_{m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2}^0, \quad (8)$$

в котором μ_{11} – химический потенциал CaO в расплаве, μ_{21} – химический потенциал SiO₂ в расплаве, $\mu_{m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2}^0$ – химический потенциал чистого твердого химического соединения $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$.

В соответствии с обобщенной термодинамической моделью жидкого шлага [8] термодинамические характеристики расплава системы CaO–SiO₂ характеризуются следующими зависимостями.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см}}^{\text{МОН}} &= \frac{\left(\sum_{p=1}^2 v_{pl}^+ \cdot m_{pl} \right)}{\left(\sum_{p=1}^2 m_{pl} \right)} \cdot x_1 x_2 \left[Q_{12} + q_{12} (z_{11}^+ - z_{21}^+) \cdot (x_1 - x_2) \right], \quad (9) \\ \Delta S_{\text{см}}^{\text{МОН}} &= \frac{\left(\sum_{p=1}^2 v_{pl}^+ \cdot m_{pl} \right)}{\left(\sum_{p=1}^2 m_{pl} \right)} \left\{ x_1 x_2 \left[\alpha_{12} + \beta_{12} (z_{11}^+ - z_{21}^+) \cdot (x_1 - x_2) \right] - \right. \\ &\quad \left. - R \cdot \sum_{p=1}^2 x_p \ln(x_p) \right\}. \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{11} &= \mu_{11}^0 + v_{11}^+ \cdot RT \ln(x_1) + v_{11}^+ \cdot \left\{ x_2^2 \cdot (Q_{12} - T\alpha_{12}) - \right. \\ &\quad \left. - [x_1(x_1 - 2x_2) + 2x_1 x_2(x_2 - x_1)] \cdot (z_{11}^+ - z_{21}^+) \cdot (q_{12} - T\beta_{12}) \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{21} &= \mu_{21}^0 + v_{21}^+ \cdot RT \ln(x_2) + v_{21}^+ \cdot \left\{ x_1^2 \cdot (Q_{12} - T\alpha_{12}) - \right. \\ &\quad \left. - [x_1(x_1 - 2x_2) + 2x_1 x_2(x_2 - x_1)] \cdot (z_{11}^+ - z_{21}^+) \cdot (q_{12} - T\alpha_{12}) \right\}. \quad (12) \end{aligned}$$

Здесь $\Delta H_{\text{см}}^{\text{МОН}}$, $\Delta S_{\text{см}}^{\text{МОН}}$ – молярная энтальпия и молярная энтропия образования расплава из жидких оксидов; μ_{11} , μ_{21} , μ_{11}^0 , μ_{21}^0 – химические потенциалы оксидов в расплаве и химические потенциалы чистых жидких оксидов; v_{11}^+ , v_{21}^+ – числа катионов в молекулах CaO и SiO₂, соответственно; m_{pl} – числа молей различных сортов оксидов в расплаве; z_{11}^+ , z_{21}^+ – координационные числа катионов в чистых жидких оксидах; x_1 , x_2 – ионные доли катионов кальция и кремния в расплаве; Q_{12} , q_{12} и α_{12} , β_{12} – энтальпийные и энтропийные параметры модели; T – температура расплава.

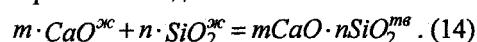
После подстановки выражений (11) и (12) в соотношение (8) и проведения несложных преобразований, условие равновесия реакции (7) запишем в виде

$$a_1 \cdot Q_{12} + a_2 \cdot \alpha_{12} + a_3 \cdot q'_{12} + a_4 \cdot \beta'_{12} = Y. \quad (13)$$

В уравнении (13) параметрами a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , β'_{12} , Y являются величины, определяемые уравнениями:

$$\begin{aligned} a_1 &= m \cdot x_2^2 + n \cdot x_1^2, \quad a_2 = -a_1 \cdot T, \\ a_3 &= -m [x_2(x_2 - 2x_1) + 2x_1 x_2(x_1 - x_2)] + \\ &\quad + n [x_1(x_1 - 2x_2) + 2x_1 x_2(x_2 - x_1)], \\ a_4 &= -a_3 \cdot T, \quad q'_{12} = q_{12}(z_{11}^+ - z_{21}^+), \quad \beta'_{12} = \beta_{12}(z_{11}^+ - z_{21}^+), \\ Y &= \Delta G_T^{00} - RT \left[m \cdot \ln(x_1) - n \cdot \ln(x_2) \right]. \end{aligned}$$

Входящая в последнее уравнение величина ΔG_T^{00} характеризует стандартное изменение энергии Гиббса для реакции образования твердой фазы из жидких простых оксидов.



Численные значения ΔG_T^{00} для конкретных температур могут быть рассчитаны на основе справочных данных, характеризующих термодинамические свойства участников реакции (14).

Полученное в общем виде уравнение равновесия «твердая фаза–расплав» (13) позволяет решать две важные задачи. Первую – определять на основе экспериментальных данных, о строение высокотемпературной области диаграммы состояния и справочных данных о температурных функциях ΔG_T^{00} численные значения параметров модели оксидного расплава, а следовательно, выявлять таким образом термодинамические характеристики жидкой фазы. Вторую – на основе известных термодинамических характеристик твердых и жидких фаз рассчитывать координаты точек линий фазо-

вых равновесий на диаграмме состояния исследуемой системы, определяя их наиболее вероятный ход.

В математической формулировке первая задача при известных температурных функциях ΔG_T^0 сводится к формированию и решению переопределенной системы линейных уравнений в которой известными параметрами являются координаты точек на линиях фазовых равновесий, а неизвестными – параметры термодинамической модели. Вторая задача при заданных температурах и известных термодинамических параметрах твердых и жидких фаз представляет собой решение конкретных уравнений фазовых равновесий относительно неизвестного параметра – концентрационной координаты точки на линии рассматриваемого фазового равновесия.

Последовательное решение указанных задач представляется весьма плодотворным и практически значимым. Решение первой задачи на основе совместного использования разнородных, непосредственно не связанных друг с другом экспериментальных данных, полученных различными методами и с различными целями, делает процесс комплексного моделирования более объективным. В силу практической направленности эту задачу можно рассматривать как разновидность косвенного метода исследования термодинамических характеристик оксидных расплавов. Последующее решение второй задачи позволяет расчетным путем получить внутренне согласованную равновесную фазовую диаграмму исследуемой системы надежность, которой (с учетом сложностей проведения высокотемпературных исследований) может превосходить надежность экспериментальной диаграммы.

В данной работе в качестве экспериментальной основы при проведении комплексного моделирования высокотемпературных фазовых равновесий использовались координаты точек наиболее изученных линий фазовых равновесий «расплав – SiO₂», «расплав– CaO·SiO₂», «расплав – 3CaO·2SiO₂», «расплав – 2CaO·SiO₂», изображенных четкими линиями на обобщенной фазовой диаграмме системы, приведенной в справочниках [1, 2] (см. рис. 1).

Термодинамические характеристики твердых фаз, способных находиться в исследуемой системе в равновесии с расплавом, в фрагментарном виде содержатся в справочниках [2–5, 10–17], сводка данных из них приведена в таблице. При получении уравнений температурных зависимостей ΔG_T^0 для реакций образования твердых фаз из жидких оксидов в данной работе использовались характеристики, выделенные в таблице курсивным шрифтом. Эти характеристики близки к данным из указанных литературных источников и являются полностью согласованными друг с другом. Выделенные термодинамические значения были установ-

лены ранее в результате физико-химического моделирования термодинамических характеристик широкого круга веществ, являющихся компонентами твердых металлургических шлаков.

На основе указанных выше данных в соответствии с рассмотренной методикой был проведен расчет параметров термодинамической модели расплава CaO–SiO₂. Ввиду отсутствия надежных данных о термодинамических характеристиках высокотемпературной модификации соединения 2CaO·SiO₂ при моделировании фазовых равновесий была выполнена также оценка значений параметров A и B , передающих температурную зависимость

$$\Delta G_T^0 = A + B \cdot \frac{T}{1000} \quad (15)$$

реакции образования этого соединения из жидких оксидов. Расчетные значения всех названных параметров приведены ниже.

$$\begin{aligned} Q_{12} &= -249,0 \pm 1,1 \text{ кДж/ моль;} \\ q'_{12} &= -331,46 \pm 2,8 \text{ кДж/ моль;} \\ \alpha_{12} &= -26,71 \pm 0,6 \text{ Дж/моль град;} \\ \beta'_{12} &= -95,55 \pm 1,6 \text{ Дж/моль град;} \\ A &= -217,98 \pm 1,1 \text{ кДж/ моль;} \\ B &= 41,96 \pm 0,3 \text{ Дж/моль град.} \end{aligned}$$

Проверка пригодности теоретических соотношений (9)–(12) с найденными значениями параметров Q_{12} , q'_{12} , α_{12} , β'_{12} для расчета фазовых равновесий и описания термодинамических характеристик расплава проводилась путем сопоставления результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными. На основании расчетных координат точек линий фазовых равновесий построена диаграмма состояния системы, показанная на рис. 3. На рис. 4 изображены расчетные зависимости активностей компонентов от состава расплава при температурах 1500 °С (1773 К) и 1550 °С (1823 К). На этом же рисунке показаны результаты экспериментальных определений активностей компонентов при соответствующих температурах, полученные в исследованиях Картера и Макфарлайна [6], Бэрда и Тейлора [7]. Сопоставления расчетной фазовой диаграммы с экспериментальной диаграммой (рис. 1), а также расчетных и экспериментальных данных, отображенных на рис. 4, позволяют сделать вывод о том, что результаты расчетов практически совпадают с экспериментальными результатами. Это дает основание полагать, что модельные термодинамические соотношения с достаточной степенью достоверности отражают свойства исследуемой системы.

Теоретические соотношения (9)–(12) с найденными в работе значениями параметров модели Q_{12} , q'_{12} , α_{12} , β'_{12} дают возможность рассчитать концентрационные и температурные зависимости основных термодинамических характеристик расплавов системы CaO–SiO₂ определение которых, экспериментальным путем представляется крайне

Термодинамические характеристики твердых фаз системы CaO-SiO₂

Вещества	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$S_r = a + b \cdot T + c / T^2$ Дж/моль·К			Температ. интервал, град К	Ист.	S_r расплава, Дж/моль·К	$T_{пл}$ град К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль
			a	b 10 ³	c 10 ⁻⁵					
CaO	635,51 [16]	41,45 [16]	49,65	4,52	-6,95	298-2888	[16]	62,8 [16]	2888 [16]	79,5 [16]
	635,54 [11, 12]	41,74 [11, 12]	48,86	4,52	6,53	298-2000	[11, 2]	-	2873 [11]	50,24 [11]
	635,59 [2]	41,66 [5]						-	2873 [5]	79,55 [5]
	634,75 [17]	39,78 [17]	49,66	4,52	-6,95	288-1177	[17]	-	2888 [17]	79,55 [17, 12]
	635,09 [10]	38,074 [10]	49,180	4,436	-6,694	298-T _{пл.}		61,25	2900 [10]	52,3 [10]
	635,120	41,585						61,25	2888	79,48
3CaO·2SiO ₂ (ранкинит)	3963,6 [16]	210,93 [16]	267,96	37,89	-69,5	-	[16]	-	Разл.	-
	3959,27 [12, 17]	211,02 [12]						-	Разл.	-
	3959,1 [11]	211,02 [11]	267,96	37,89	-65,5	298-1000	[11]	-	Разл.	-
	3959,2 [2]	211,02 [2]	(267,96)	(37,89)	(-65,5)	-	[2]	-	Разл.	-
	3956,31 [19]	210,02 [10]						-	Разл.	-
	3959,159	213,341	262,979	40,717	-53,288	298-1746		358,58	Разл.	-
α CaO·SiO ₂ (псевдо- волястонит)	1629,5 [16]	87,42 [16]	108,23	16,50	-23,656	298-1700	[16]	150,7 [16]	1813 [16]	-
	1632,76 [11]	87,51 [11]	108,23	16,50	-23,656	298-1700	[11, 2]	-	1813 [17]	-
	1629,12 [12]	87,51 [12]						-	1813 [12]	-
	1629,16 [2]	87,51 [2]						-	1817 [2]	-
	1627,58 [10]	86,44 [10]						-	1817 [10]	-
	1631,729	87,097	106,737	18,665	-22,682	298-1817		148,38	1817	-
SiO ₂ (христобалит)	908,87 [16]	42,7 [16]	60,29	8,54	-	523-2000	[2]	85,83 [16]	2001 [16]	7,70 [16]
	908,91 [11]	43,42 [11]	60,29	8,54	-	523-2000	[11, 2]	83,5 [14]	2001 [11]	7,704 [11]
	911,93 [17]	41,49 [17]	72,81	1,30	-41,45	523-1995	[17]	86,25 [17]	1995 [17]	10,87 [17]
	910,13 [12]	42,707 [12]						-		
		911,398	41,873	56,758	15,326	-14,970	298-T _{пл.}		85,97	2001

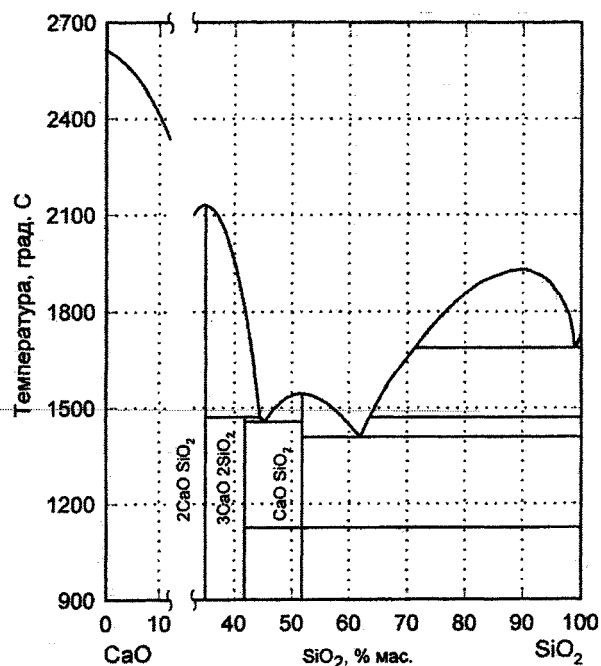


Рис. 3. Расчетная диаграмма состояния системы CaO-SiO₂

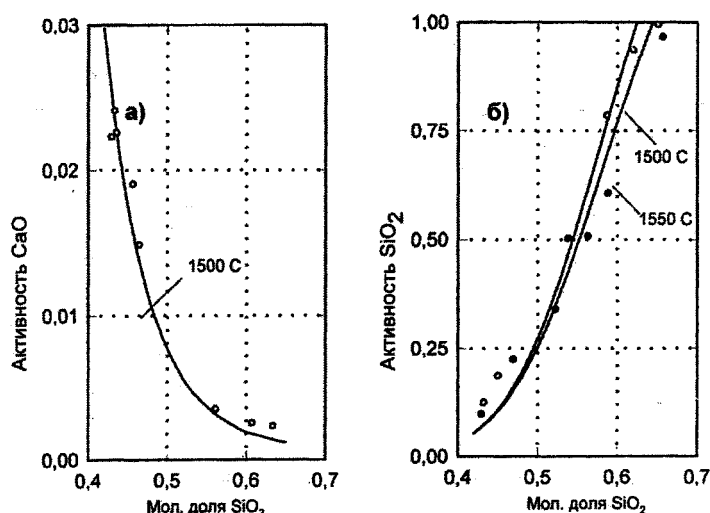


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные активности CaO (а) и SiO₂ (б) в расплавах системы CaO-SiO₂.

Стандартные состояния: CaO – чистый твердый оксид кальция; SiO₂ – чистый кристобалит.

○ – данные Картера и Макфарлайна; ● – данные Бэрда и Тэйлора;

----- – результаты расчета

сложным. На рис. 5 и 6 изображены концентрационные зависимости молярной энтальпии и молярной энтропии смешения жидких оксидов от состава образующегося расплава. Ход построенных кривых говорит о том, что процесс образование расплаов с относительно невысокими концентрациями SiO₂ сопровождается существенными тепловыми эффектами, что свидетельствует о наличии в расплаве сильных межчастичных взаимодействий. Наличие значительных межчастичных взаимодействий в указанной области составов системы наглядно подтверждается образованием в

ней целого ряда сложных химических соединений. По мере дальнейшего увеличения в системе концентрации SiO₂ межчастичные взаимодействия в расплаве начинают существенно ослабевать, что приводит в области, богатой SiO₂, к распаду расплава на две несмешивающиеся жидкости. Концентрационная зависимость энтропии смешения жидких компонентов качественно согласуется с кривой энтальпии смешения жидких оксидов и свидетельствует о том, что в расплавах рассматриваемой системы имеют место существенные значокопеременные отклонения от кривой, отвечающей

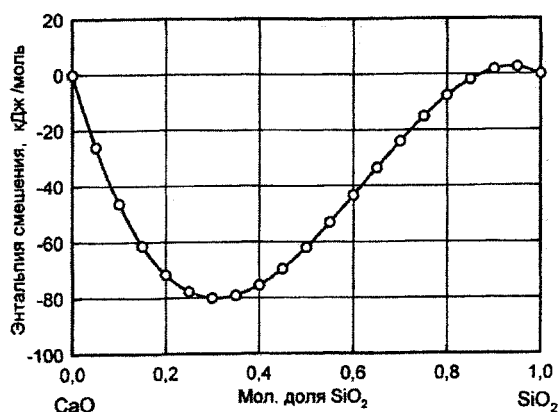


Рис. 5. Концентрационная зависимость энтальпии смешения жидких компонентов

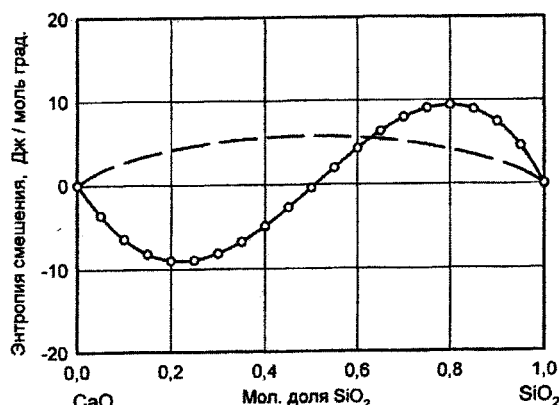


Рис. 5. Концентрационная зависимость энтропии смешения жидких компонентов

модели совершенного ионного раствора (показанной на рис. 6 пунктирной линией).

Выводы

На основе совместного рассмотрения экспериментальных данных о строении высокотемпературной области диаграммы состояния системы CaO–SiO₂ и данных о термодинамических свойствах твердых фаз проведен комплексный термодинамический анализ фазовых равновесий и определены параметры термодинамической модели для оксидного расплава исследуемой системы.

С использованием полученного набора термодинамических параметров, характеризующих свойства твердых и жидких фаз, выполнен расчет высокотемпературной области диаграммы состояния системы CaO–SiO₂ и зависимостей активностей компонентов оксидного расплава от состава расплава. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о их хорошем согласии.

Определены концентрационные зависимости молярной энтальпии и молярной энтропии смешения жидких оксидов от состава образующегося расплава, согласующиеся с данными о строении фазовой диаграммы.

Литература

1. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева – Вып. 1, М.: Металлургия, 1969. – 323 с.
2. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова Думка, 1970. – 544 с.
3. Ольшанский Я.И. ДАН СССР, том 76, № 1, 1951. – С. 93.
4. Greig J.W., Amer. Journ. Sci. 1927, v. 13, № 73, p.1.
5. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.

6. Carter P.H., Macfarlane T.G. Thermodynamics of slag system. Part 2. – The thermodynamic properties of CaO–SiO₂ slags. // J. Iron and Steel Inst. – 1957. – v. 185, № 1. P. 62–66.

7. Bard J. D., Tayler J. Reaction between Silica and Carbon and Activity of Silica in Slag Solution. // Transactions of the Faraday Society. – 1958. – v.54, №4. – P. 526–539.

8. Власов В.Н. К термодинамике жидких металлургических шлаков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2004. – Вып. 4. – № 8 [37]. – С. 3–8.

9. Атлас шлаков. Справ. изд.: пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

10. База данных «Термодинамические константы веществ» (Интернет Версия). – МГУ, 2004. <http://w.w.w.chel.msu.su>.

11. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.

12. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 520 с.

13. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильмных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 229 с.

14. Электронная база данных индивидуальных веществ INFO-2.

15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – М.: Наука, 1982.

16. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 389 с.

17. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термохимия: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 390 с.

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ НИЗШИХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

А.Г. Рябухин, В.Е. Роцин, А.В. Роцин

Разработанная ранее математическая модель расчета эффективных ионных радиусов [1] позволила создать их систему [2], согласующуюся с рентгеновскими измерениями параметров кристаллических решеток бинарных и сложных соединений. Модель позволяет определять эффективные радиусы простых и сложных ионов, нейтральных аддендов, структурных фрагментов, параметров кристаллических решеток соединений, формирующихся в кубической сингонии. Адекватность модели экспериментальным (справочным) данным подтверждена согласием с параметрами решеток многочисленных сложных соединений – нормальных и обращенных оксидных, сульфидных, смешанных шпинелей типа 2–3 и 2–4, перовскитов типа 2–4, комплексных аммиакатов с простыми и сложными анионами, комплексов типа K_2PtCl_6 – всего 164 вещества [3–12].

В модели принято и обосновано деление сложных веществ на фрагменты. В частности, оксидные шпинели типа 2–3 представляются в виде $Me^{2+}[Me^{3+}_2O_4]$ для нормальных и $Me^{3+}[Me^{2+}Me^{3+}O_4]$ – для обращенных. Это дает возможность, используя известные значения радиуса иона Al^{3+} и параметры решетки шпинели Al_2O_3 , по предложенной методике рассчитать радиус иона Al^{2+} . Для получения достоверных результатов расчета необходимо использовать надежные данные о параметре решетки шпинели.

В литературе [13, 14] для шпинели Al_2O_3 , полученной восстановлением смеси $Al + Al_2O_3$ углеродом, приводятся значения параметра $d = 7,93$ и $d = 7,915$. В то же время путем восстановления корунда монооксидом углерода и последующей конденсации газообразных продуктов восстановления нами получено достаточное количество кристаллического конденсата для проведения разнообразных исследований [15, 16]. В составе конденсата выделены и надежно идентифицированы низшие оксиды алюминия Al_2O , AlO и Al_3O_4 , а также оксиды переменного состава. В частности, анализ изотропных кристаллов с коэффициентом преломления $N = 1,7300 \pm 0,0005$ показал, что это шпинель (структурный тип $MgAl_2O_4$ – Fd3m–8) состава Al_3O_4 . По последним 5 линиям рентгенограммы рассчитан параметр кристаллической решетки шпинели $d = 8,0827 \pm 0,0029$. Учитывая, что для восстановления был использован газ, а конденсация из газовой фазы позволяет получать наиболее чистые вещества, считаем эти данные более точными и в расчетах использовали величину $d(Al_3O_4) = 8,0827 \pm 0,0029$.

В расчетах линейные размеры (d, r_p, r_i) выражаются в ангстремах (10^{-8} см), термические характеристики ($\Delta_p H, \Delta_f H, h$) – в кДж.

Согласно [5, 12] межструктурное расстояние r_p (расстояние между центрами фрагментов) шпинели определяется по формуле

$$r_p = \alpha d, \quad (1)$$

где α – геометрическая константа, которая включает в себя структурные константы, характерные для октаэдрической ($1/4$) и тетраэдрической ($8/3\sqrt{3}$) структур.

$$\text{Поэтому } r_p = \alpha \cdot d = \frac{1}{4} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot d = 0,3849 \cdot d.$$

Принимая $d = 8,0827 \pm 0,0029$, получаем

$$r_p = \alpha d = 0,3849 \cdot (8,0827 \pm 0,0029) = 3,11103 \pm 0,00112.$$

С другой стороны, согласно модели [6]

$$r_p = r_k + \frac{r_{Dk} \cdot r_k \cdot r_a}{r_{Dk} \cdot r_k - r_a^2} = r_{Al^{2+}} + \frac{r_{DAI^{2+}} \cdot r_{Al^{2+}} \cdot r_{[Al_2O_4]^{2-}}}{r_{DAI^{2+}} \cdot r_{Al^{2+}} - r_{[Al_2O_4]^{2-}}^2}, \quad (2)$$

причем для нормальной шпинели минимальный радиус комплексного иона $[Al^{3+}_2O_4]^{2-}$ равен 2,17897 [5, 12]. Дебаевский радиус экранирования наружного иона Me^{2+} в шпинели $r_{Dн}$

$$r_{Dн} = r_{DZнс} \cdot 3\sqrt{2} = 17,581767 \cdot 3\sqrt{2} = 74,59312.$$

Подставляя в уравнение (2) численные значения $r_{[Al_2O_4]^{2-}}$, $r_{DAI^{2+}}$, r_p и решая его относительно $r_{Al^{2+}}$, получим

$$3,11103 = r_{Al^{2+}} + \frac{74,59312 \cdot r_{Al^{2+}} \cdot 2,17897}{74,59312 \cdot r_{Al^{2+}} - 4,74791},$$

откуда $r_{Al^{2+}} = 0,72110 \pm 0,00112$.

Таким образом, исходя из уточненного параметра кристаллической решетки нормальной шпинели $d(Al_3O_4) = 8,0827 \pm 0,0029$ радиус иона $r_{Al^{2+}} = 0,72110 \pm 0,00112$.

Радиус Al^{2+} может быть рассчитан также, исходя из параметра решетки монооксида AlO . В [17] приведен параметр кубической решетки AlO $d = 5,67$. Согласно [11, 12] радиус катиона Al^{2+} в оксиде с кубической решеткой можно определить из уравнения

$$r_k = \frac{r_p - r_a^0 + (r_a^0)^2 r_D^{-1}}{2} + \left\{ \left[\frac{r_p - r_a^0 + (r_a^0)^2 r_D^{-1}}{2} \right]^2 - r_p \cdot (r_a^0)^2 \cdot r_D^{-1} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

Здесь r_a^0 – минимальный радиус аниона $O^{2-} = 1,35806$ [1, 2, 12].

Структурная константа α для AlO включает в себя тетраэдрическую константу $\frac{8}{3\sqrt{3}}$, что позволяет предположить формирование оксида в структурном типе ZnS (сфалерит). В этом случае структурная константа $\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} = 0,375$; дебаевский радиус экранирования

$$r_D = r_{DZnS} \cdot 2\sqrt{2} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 17,581767 \cdot 2\sqrt{2} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 76,56241,$$

$$a \quad r_p = \alpha \cdot d = 0,375 \cdot 5,67 = 2,12625.$$

После подстановки в уравнение (3) численных величин и решения его относительно r_k получим $r_{Al^{2+}} = 0,72127$.

Таким образом, определенная из разных исходных данных величина $r_{Al^{2+}}$ хорошо согласуется – разница составляет 0,00017 или 0,02%, однако предпочтение следует отдать значению, полученному из параметра решетки шпинели как более надежно определенной исходной величины. По этому значению $r_{Al^{2+}}$ и используя уравнение (2) можно скорректировать параметр решетки AlO .

$$r_p = 0,72110 + \frac{0,72110 \cdot 76,56241 \cdot 1,35806}{0,72110 \cdot 76,56241 - 1,844327} = 2,12610.$$

Отсюда параметр решетки AlO $d = 2,12610 / 0,375 = 5,66960$.

Зная величину радиуса Al^{2+} и определив размер аниона $[Al^{2+}Al^{3+}O_4]^{3-}$ из выражения

$$r_{[Al^{2+}Al^{3+}O_4]^{3-}} = r_{cp} + \frac{(r_{D_{вн}} - r_{D_{н}}) \cdot r_{cp} \cdot r_a^0}{(r_{D_{вн}} - r_{D_{н}}) \cdot r_{cp} - (r_a^0)^2} \quad (4)$$

можно рассчитать [5,6] параметр решетки обращенной шпинели $Al^{3+}[Al^{2+}Al^{3+}O_4]$.

Радиус иона Al^{3+} равен 0,58917 [12]. Для внутренней сферы $[Al^{2+}Al^{3+}O_4]$ [5, 6, 12]:

$$r_{cp} = \frac{1}{2} \cdot (r_{Al^{2+}} + r_{Al^{3+}}) = \frac{1}{2} \cdot (0,72110 + 0,58917) = 0,65514.$$

Заряд комплексного иона $Z_{cp} = \frac{1}{2} \cdot (2 + 3) = 2,5$; поэтому

$$r_{D_{вн}} = r_{DZnS} \cdot \frac{3}{4} \cdot (3 + \sqrt{3}) \cdot \sqrt{2,5} = 98,66047.$$

Для наружного катиона

$$r_{D_{н}} = r_{DZnS} \cdot 3 \cdot 2(\sqrt{3} - 1) = 77,22448.$$

Подставляя в уравнение (4) численные значения r_{cp} , $r_{D_{вн}}$, $r_{D_{н}}$ и r_a^0 определим $r_{[Al^{2+}Al^{3+}O_4]^{3-}}$

$$r_{[Al^{2+}Al^{3+}O_4]^{3-}} = 0,65514 + \frac{(98,66047 - 77,22448) \cdot 0,65514 \cdot 1,35806}{(98,66047 - 77,22448) \cdot 0,65514 - 1,35806^2} = 2,21852.$$

Межструктурное расстояние r_p согласно уравнению (2)

$$r_p = r_{Al^{3+}} + \frac{r_{D_{н}} \cdot r_{Al^{3+}} \cdot r_{[Al^{2+}Al^{3+}O_4]^{3-}}}{r_{D_{н}} \cdot r_{Al^{3+}} - r_{[Al^{2+}Al^{3+}O_4]^{3-}}^2} = 0,58917 + \frac{77,22448 \cdot 0,58917 \cdot 2,21852}{77,22448 \cdot 0,58917 - 2,21852^2} = 3,07679. \quad (5)$$

Отсюда $d = r_p / \alpha = 3,07679 / 0,375 = 7,99374$.

Полученный для обращенной шпинели Al_2O_3 параметр $d = 7,99374$ также больше приводимого в литературе ($d = 7,93$ и $d = 7,915$ [17]). Это, возможно, свидетельствует о том, что в шпинели, полученной восстановлением смеси $Al + Al_2O_3$ углеродом, присутствовали примеси, сходные по структуре, но с меньшими параметрами решетки, например AlO .

Результаты расчета геометрических констант кристаллических структур позволяют определить энтальпию образования кристаллических оксидов $\Delta_f H^0$ и энтальпию их кристаллических решеток $\Delta_p H$. В работе [12] изложена методика расчета, подтвержденная экспериментальными (справочными) данными для 98 соединений (галиды, оксиды, халькогениды, нитраты металлов различных зарядов и кристаллических структур). Согласно этой модели энтальпия образования кристаллических решеток $\Delta_p H$

$$\Delta_p H(Me_n A_m) = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}. \quad (6)$$

Здесь ΔH_0 – энтальпия нулевого уровня, от которого идет отсчет. Величина ΔH_0 постоянна для данного типа кристаллической структуры, зарядов частиц и их электронного строения. $\Delta H_{вз}$ – энтальпия взаимодействия, которая учитывает взаимодействие частиц, их заряд, строение и структуру кристаллической решетки.

Примем, что отсчет ведется от простейших атомов водорода. Тогда

$$\Delta H_0 = N_A \cdot \frac{e^2}{a_0} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot f_1(Z).$$

где $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, $e = 4,803242 \cdot 10^{-10}$ CGSE ($r^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{c}^{-1}$), 10^{-8} и 10^{-3} – численные коэффициенты перевода единиц в систему СИ, $a_0 = 0,52912 \cdot 10^{-8}$ см – боровский радиус атома водорода, $f_1(Z)$ – функция структуры и заря-

да, которая включает в себя структурную константу $\frac{1}{\sqrt{3}-1}$ и произведение $Z_k^2 \cdot Z_a^2$, Z_k и Z_a – величина зарядов катиона и аниона соответственно.

После подстановки численных значений получим $\Delta H_0 = 114,174$.

Энтальпия взаимодействия

$$\Delta H_{вз} = N_A \cdot \frac{e^2}{\pi \cdot r_p} \cdot A_M \cdot KЧ \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot f_2(Z),$$

где $r_p = \alpha \cdot d$ – межъядерное расстояние, α – геометрическая константа, d – параметр кристаллической решетки, A_M – число Моделунга, $KЧ$ – координационное число ($KЧ = 6$), $f_2(Z)$ – функция структуры и зарядов, которая включает в себя структурную константу $\frac{3}{2}(\sqrt{3}+1)$ и произведение $Z_k \cdot Z_a$.

После подстановки численных величин для одно-одно зарядного соединения получим

$$\Delta_p H = 114,174 \cdot f_1(Z) + \frac{1087,4125}{r_p} \cdot A_M \cdot f_2(Z). \quad (7)$$

В то же время по определению

$$\Delta_p H^0(\text{Me}_n\text{A}_m) = n \cdot \Delta_p H^0(\text{Me}^{m+}) + m \cdot \Delta_p H^0(\text{A}^{n-}) - \Delta_p H^0(\text{Me}_n\text{A}_m \text{ кр}). \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) можно использовать для расчета различных величин. Используем их для определения $\Delta_p H^0(\text{AlO}_{кр})$.

Как уже отмечалось, AlO кристаллизуется по типу ZnS (сфалерит). Следовательно, приведенное число Моделунга для этой структуры $A_M = 1,63806$ [18]; $r_p = 2,12625$. Уравнение (7) в этом случае принимает форму:

$$\Delta_p H^0(\text{AlO}) = 114,174 \cdot 3 \cdot \left(2 \cdot 2 \cdot \frac{2}{3\sqrt{3}}\right)^2 + \frac{1087,4125}{r_p} \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 2 = 811,9032 + \frac{7124,9877}{r_p}. \quad (9)$$

После подстановки это дает

$$\Delta_p H^0(\text{AlO}) = 811,9032 + 3350,9642 = 4162,8674.$$

Известно, что $\Delta_p H^0(\text{Al}^{2+}) = 2728,683 \pm 4,184$ [19]; $\Delta_p H^0(\text{O}^{2-}) = 1069,128 \pm 0,116$ [12]. После подстановки в уравнение (8) численных величин $\Delta_p H^0(\text{Me}_n\text{A}_m)$, $\Delta_p H^0(\text{Me}^{m+})$ и $\Delta_p H^0(\text{A}^{n-})$ получаем

$$\Delta_p H^0(\text{AlO}_{кр}) = 2728,683 + 1069,128 - 4162,867 = -365,056.$$

Возможен и другой метод расчета энтальпии образования кристаллических соединений [20]. При разработке этой модели расчета стандартной энтальпии образования оксидов из работ [21–23] заимствована идея ее зависимости от удельной (на единицу величины заряда ядра) энтальпии h и от состава, а из оправдавших себя моделей расчета теплоемкости и энтропии [24–25] – идеи о делении поля «состав–свойство» на области твердых растворов, о введении понятия кристаллообразующего компонента и объемной структурной постоянной K .

В модели принимается, что на каждый ядерный заряд кристаллического вещества приходится одинаковая энтальпия. Поэтому удельная энтальпия является эффективной величиной и определяется как

$$h = \frac{-\Delta_f H}{\Sigma Z}, \quad (10)$$

где ΣZ – сумма ядерных зарядов (порядковых номеров элементов) с учетом состава оксида. Это уравнение используется для расчета h анализируемых веществ.

Зависимость h от состава x (x – мольная доля кислорода, приходящаяся на 1 моль металла) можно отобразить линейным уравнением [20]:

$$h = a + K \cdot KЧ \cdot x. \quad (11)$$

Все поле диаграммы состав – свойство разбивается на области твердых растворов, в которых выделяются кристаллообразующие компоненты. В первой области твердых растворов кристаллообразующим всегда является металл. Поскольку для металла $\Delta_f H = 0$, то для любой системы зависимость $h = f(x)$ начинается с нуля. В других областях твердых растворов кристаллообразующим может быть принят любой устойчивый оксид, для которого известны состав, структура, энтальпия образования. Поскольку в каждой области K имеет разное численное значение, определяемое сочетанием структурных констант и координационных чисел сопрягаемых на границе областей решеток, то координаты самих границ определяются совместным решением уравнений (11) для соответствующих областей.

В работах [24–25] показано, что в системе Al–O существуют две области твердых растворов, на границе которых находится монооксид алюминия AlO. Это подтверждается и результатами анализа кристаллических структур оксидов алюминия. Алюминий кристаллизуется в структуре ГЦК (типа Cu), Al₂O – антифлюорит (анти-CaF₂), AlO имеет кубическую структуру (типа ZnS), Al₂O₄ – типичная 2–3 шпинель (типа MgAl₂O₄), Al₂O₃ имеет ромбическую (типа α -Al₂O₃ – корунд) или ГПУ упаковку. Граница должна проходить при перестройке структур ZnS в более сложные упаковки, то есть по AlO.

Анализ зависимостей h – x целесообразно начать со второй области твердых растворов, так как ее внешней границей является хорошо изученный корунд. В работе [25] показано, что в объемную структурную постоянную K входят структурные константы k ГЦК, тетраэдрической и примитивной структур.

В рассматриваемом случае

$$K_2 = (k_{\text{ОЦК}} + 1) \cdot (k_{\text{ГПУ}} - k_{\text{прим}}) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} + 1\right) \cdot (\sqrt{6} - 1) = 2,7048.$$

Координационное число рассматриваемой структуры $KЧ = 12$. Поэтому во второй области

твердых растворов (при $x = 1 \dots 1,5$) уравнение (11) принимает вид:

$$h_2 = a_2 + K_2 \cdot 12 \cdot x = a_2 + 32,4576 \cdot x.$$

Учитывая, что $h(\text{Al}_2\text{O}_3) = 33,5138 \pm 0,0251$, из последнего уравнения следует, что $a_2 = -15,1726 \pm 0,0251$. И тогда окончательно уравнение (11) можно записать в виде

$$h_2 = -15,1726 + 32,4576 \cdot x. \quad (12)$$

Результаты расчетов по этому уравнению приведены в табл. 1 и на рисунке.

Определение энтальпии AlO по уравнению (12) позволяет представить уравнение (11) в области твердых растворов $x = 0 \dots 1,0$ в виде уравнения

$$h_1 = 17,285 \cdot x. \quad (13)$$

Отсюда $\Delta_f H^0(\text{AlO}_{\text{кр}}) = -362,985$.

Таким образом, двумя независимыми методами расчета получены практически одинаковые значения энтальпии образования монооксида AlO: $-362,985$ кДж/моль и $-362,606$ кДж/моль. Поэтому можно принять $\Delta_f H^0(\text{AlO}_{\text{кр}}) = -362,796$.

Зная $\Delta_f H^0(\text{AlO}_{\text{кр}})$, можно определить $\Delta_p H^0(\text{AlO}_{\text{кр}})$ по уравнению (8), которое в этом случае принимает вид:

$$\Delta_p H^0(\text{AlO}_{\text{кр}}) = \Delta_f H^0(\text{Al}^{2+}) + \Delta_f H^0(\text{O}^{2-}) - \Delta_f H^0(\text{AlO}_{\text{кр}}).$$

После подстановки численных значений получим

$$\Delta_p H^0(\text{AlO}_{\text{кр}}) = 2728,683 + 1069,128 + 362,796 = 4160,796.$$

Хорошее согласие величины $\Delta_f H^0(\text{AlO}_{\text{кр}})$, полученной из независимых моделей, позволяет рассчитать $r_p(\text{AlO}_{\text{кр}})$ и $d(\text{AlO}_{\text{кр}})$, решая совместно уравнения (8) и (9):

$$\Delta_p H^0(\text{AlO}_{\text{кр}}) = 817,151 + 7108,6202 / r_p,$$

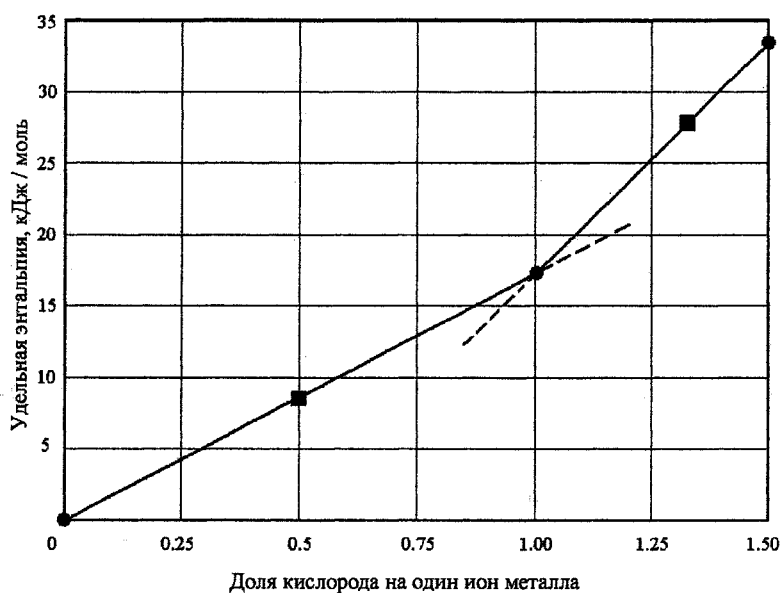
откуда $r_p = 2,12613$ и $d = 5,66968$. Отличие рассчитанного параметра кристаллической решетки AlO от приведенного в [17] составляет 0,00032.

Расчет радиуса Al^{2+} по уравнению (3) с использованием уточненной величины r_p дает $r_{\text{Al}^{2+}} = 0,72114$. Исходя из вычисленных независимыми способами трех значений $r_{\text{Al}^{2+}}$ 0,72110; 0,72127 и 0,72114, можно считать, что $r_{\text{Al}^{2+}} = 0,72117 \pm 0,00011$; а $d(\text{AlO}_{\text{кр}}) = 5,66976 \pm 0,00011$. Численные значения $\Delta_f H^0(\text{AlO}_{\text{кр}})$, $d(\text{AlO}_{\text{кр}})$ и $r_{\text{Al}^{2+}}$ можно использовать в качестве справочных, поскольку они взаимно согласованы.

Таблица 1

Стандартные энтальпии образования кристаллических оксидов алюминия (кДж/моль)

Вещество	Структура	Известные значения $-\Delta_f H^0$	ΣZ	Результаты расчета	
				h	$-\Delta_f H^0$
Al	ГЦК (Cu)	0 по определению	13	0	0
Al ₂ O AlO _{0,5}	Анти-СаF ₂	Отсутствуют	34	8,6425	293,845
AlO	ZnS (сфалерит)	364 [26]	21	17,285	362,985
Al ₃ O ₄ AlO _{1,333}	2-3 шпинель (MgAl ₂ O ₄)	Отсутствуют	71	28,1042	1995,398
Al ₂ O ₃ AlO _{1,5}	ГПУ (корунд)	1675,692 ± 1,255 [19]	50	33,5138	1675,690



Удельная энтальпия h образования кристаллических оксидов алюминия:

● – справочные данные, ■ – результаты расчета

Таблица 2

Результаты расчета ионных радиусов (r) и параметров (d) кристаллических решеток (А),
энтальпии образования оксидов и их кристаллических решеток (кДж/моль)

Вещество	r, d	$-\Delta_f H(\text{Me}^{Z+}_r),$ $-\Delta_f H(\text{AlO}_x \text{кр})$ (справочные данные)	$-\Delta_f H(\text{AlO}_x \text{кр})$	$-\Delta_p H$
Al	1,43175 [12]	—	—	—
Al ⁺	0,93036±0,00126 ур.(3) 0,93014±0,00396 ур.(3)	911,991±4,184 [19]	—	—
Al ²⁺	0,72110±0,00012, ур.(2) 0,72127, ур. (3) 0,72114, ур.(3)	2728,683±4,184 [19]	—	—
Al ³⁺	0,58917 ±0,00001 [12]	5473,387±4,184 [19]	—	—
Al ₂ O	4,9894±0,00784 ур(1) 4,9798 ур.(1) 4,98 [14]	Отсутствуют	293,845 ур.(14)	3185,955 ±4,184 ур.(9) 3191,2309 ур.(17)
AlO	5,66960±0,00090 ур.(4) 5,67 [17]	364 [26]	365,056 ур.(9) 362,985 ур.(14)	4161,811 ±4,300 [26] 4160,796 Ур(9 и 13) 4162,867 ур.(10)
Al ₃ O ₄	8,08264 ±0,00019 7,93 [13] 7,915[14]	Отсутствуют	1995,398 2004,884 ур.(9)	19947,367 ±4,532 ур.(14) 19956,853 ур.(7)
Al ₂ O ₃		1675,692±0,209 [19]	1675,692	15829,850 ±8,816

Полученная величина $r_{\text{Al}^{2+}}$ позволяет уточнить параметр кристаллической решетки Al₃O₄. Решение по уравнению (2) дает $d = 8,08264$; что практически совпадает с экспериментальным значением, но существенно сужает доверительный интервал, доводя его до ±0,00019 вместо ±0,00029.

Помимо этого, величины $r_{\text{Al}^{2+}}$ и $\Delta_f H^0(\text{Al}_3\text{O}_4 \text{кр})$ позволяют уточнить и величину энтальпии образования решетки шпинели $\Delta_p H^0(\text{Al}_3\text{O}_4)$. Исходя из уравнения (8) можно записать

$$\Delta_p H^0(\text{Al}_3\text{O}_4) = \Delta_f H^0(\text{Al}^{2+}_r) + 2\Delta_f H^0(\text{Al}^{3+}_r) + 4\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}_r) - \Delta_f H^0(\text{Al}_3\text{O}_4 \text{кр}) \quad (14)$$

или после подстановки численных значений $\Delta_p H^0(\text{Al}_3\text{O}_4) = 2728,683 + 2 \cdot 5473,387 + 4 \cdot 1069,128 - \Delta_f H^0(\text{Al}_3\text{O}_4 \text{кр}) = 17951,969 - \Delta_f H^0(\text{Al}_3\text{O}_4 \text{кр})$.

Из уравнения (12) $\Delta_f H^0(\text{Al}_3\text{O}_4 \text{кр}) = -1995,398$ (см. табл. 1).

Тогда $\Delta_p H^0(\text{Al}_3\text{O}_4) = 17951,969 - (-1995,398) = 19947,367$.

С другой стороны, энтальпию образования решетки шпинели Al₃O₄ [Al²⁺(Al³⁺₂O²⁻₄)] можно определить, используя уравнение (7). В соответствии с моделью [12] объемная структурная посто-

янная K шпинели 2–3 складывается из координационного числа $KЧ = 6$, структурных констант ZnS

$k_1 = \frac{\sqrt{3}}{4}$, NaCl $k_2 = \sqrt{2}$, и примитивной $k_3 = 1$. Она

численно равна $K = (k_1 + 1)(k_2 - 1)^{-1} \cdot 1/3 \cdot KЧ = = 6,91920$. Тогда по уравнению (8)

$$\Delta_p H^0(\text{Al}_3\text{O}_4) = 114,174 \cdot 9 \cdot 4 + \frac{1087,4125 \cdot 1,63806 \cdot 4}{3,11103} \cdot 6,91920 =$$

$$= 4110,264 + 15846,599 = 19956,853.$$

Расхождение величин $\Delta_p H^0(\text{Al}_3\text{O}_4)$, полученных по уравнениям (14) и (7), составляет менее 0,05%, что свидетельствует об их достаточно высокой надежности.

Из значения $\Delta_p H$ получаем $\Delta_f H^0(\text{Al}_3\text{O}_4 \text{кр}) = = 17951,969 - 19956,853 = -2004,884$. Полученная величина $\Delta_f H^0(\text{Al}_3\text{O}_4 \text{кр})$ отличается от рассчитанной по другой методике величины $\Delta_f H^0(\text{Al}_3\text{O}_4 \text{кр})$ менее чем на 0,5%.

Используем изложенную методику и для расчета геометрических и термодимических констант оксида Al₂O. Оксид Al₂O кристаллизуется с образованием решетки типа антифлюорит и парамет-

ром $d = 4,98$ [17]. Отсюда межъядерное расстояние $r_p = \alpha \cdot d = \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot 4,98 = 2,34759$. Дебаевский радиус экранирования для структуры флюорита $r_D = r_{DCaF_2} \cdot 2 \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} = 15,418081 \cdot 3,0792 = 47,475377$ [12].

После подстановки соответствующих численных величин в уравнение 3 получаем $r_{Al^{3+}} = 0,93036$. Если принять, что параметр $d(Al_2O)$ экспериментально определен с точностью $\pm 0,0025$, то $r_{Al^{3+}} = 0,93036 \pm 0,00126$.

Межъядерное расстояние $r_p(Al_2O)$ может быть рассчитано и по уравнениям модели энтальпии кристаллической решетки $\Delta_p H$ [12]. По уравнению (8) рассчитаем $\Delta_p H^0(Al_2O)$
 $\Delta_p H^0(Al_2O) = 2\Delta_f H^0(Al^{3+}) + \Delta_f H^0(O^{2-}) - \Delta_f H^0(Al_2O_{кр})$
 или после подстановки численных значений из [19, 12, 26]

$$\Delta_p H^0(Al_2O) = 2 \cdot 911,991 + 1068,128 + 293,845 = 3185,954.$$

Уравнение (7) с учетом $A_M(CaF_2) = 1,259695$ и $f_2(Z) = 2 \cdot 2 - 2\sqrt{2} = 1,171573$ принимает форму

$$\Delta_p H = 114,174 \cdot 1,4 + \frac{1087,4125 \cdot 1,259695 \cdot 4}{r_p} \cdot 1,171573 = 456,696 + 6419,3207 / r_p. \quad (16)$$

Отсюда с учетом доверительных интервалов определения компонентов для $\Delta_p H^0(Al_2O)$ $\Delta = \pm 4,300$ получаем $r_p(Al_2O) = 2,35204 \pm 0,00370$. Следовательно, в соответствии с уравнением (1) $d(Al_2O) = 4,9894 \pm 0,00784$, а из уравнения (3) $r_{Al^{3+}} = 0,93014 \pm 0,00396$.

Из двух значений $r_{Al^{3+}} = 0,93036 \pm 0,00126$ и $r_{Al^{3+}} = 0,93014 \pm 0,00396$, полученных независимыми расчетами, получаем $r_{Al^{3+}} = 0,93025 \pm 0,00043$. Используя эту величину, из уравнения (2) получим $r_p(Al_2O) = 2,3475$, следовательно, $d(Al_2O) = 4,9798$.

Эти данные позволяют уточнить $\Delta_p H(Al_2O)$:

$$\Delta_p H(Al_2O) = 456,696 + 6419,3207 / 2,3475 = 3191,2309.$$

Отличие от $\Delta_p H(Al_2O)$, полученной из $\Delta_f H$ компонентов, менее 0,2%.

Выводы

1. Использование уравнений математических моделей расчета эффективных ионных радиусов и энтальпии кристаллической решетки позволили уточнить и согласовать между собой рентгеновские и термодимические данные кристаллического оксида Al_2O , рассчитать эффективный радиус катиона Al^{3+} .

2. Вычисления по разработанным ранее моделям расчета эффективных ионных радиусов, энтальпии кристаллической решетки и стандарт-

ной энтальпии образования кристаллических соединений позволили определить эти характеристики оксидов алюминия Al_2O , AlO и Al_3O_4 . Полученные данные взаимно согласованы.

3. Совпадение результатов расчета одних и тех же характеристик по разным методикам и из различных исходных данных свидетельствует об их надежности и достоверности.

Литература

1. Ryabukchin A.G. *Effective ionic radii // Высокотемпературные расплавы. – Челябинск: ЧНЦ УрО РАН. ЧГТУ. – 1996. – №1. – С. 33–38.*
2. Рябухин А.Г. Система эффективных ионных радиусов // *Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2000. – Вып. 4. – С. 74–76.*
3. Рябухин А.Г., Стерлигова И.В. Эффективные ионные радиусы аммиакатных катионов // *Известия ЧНЦ УрО РАН. – 1998. – Вып. 1. – С. 34–38.*
4. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы сложных анионов // *Известия ЧНЦ УрО РАН. – 1998. – Вып. 1. – С. 23–26.*
5. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей // *Высокотемпературные расплавы. ЧНЦ УрО РАН–ЧГТУ. – 1996. – № 1. – С. 39–41.*
6. Рябухин А.Г. Нормальные и обращенные шпинели // *Материалы XI международной конференции. 2001 г. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – С. 55–58.*
7. Рябухин А.Г. Оксид-шпинели типа 2–4 // *Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – Вып. 1(14). – С. 26–28.*
8. Рябухин А.Г. Смешанные оксид-шпинели (тип 2–3) // *Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – Вып. 1(14). – С. 29–31.*
9. Рябухин А.Г. Сульфид-шпинели типа 2–3 // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2002. №2. С. 39–41.*
10. Рябухин А.Г. Сульфид-шпинели типа 2–3 // *Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – Вып. 2(15). – С. 23–27.*
11. Рябухин А.Г. Перовскиты (типа 2–4) // *Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – Вып. 2(15). – С. 28–31.*
12. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
13. Филоненко Н.Е., Лавров И.В., Андреева С.В., Певзнер Р.Л. О глиноземистой шпинели $AlO \cdot Al_2O_3$. // *Докл. АН СССР. – 1957. – 115. №3. – С. 583–584.*
14. Верт Ж.Л., Каманцев М.В., Кудрявцев В.И., Сохор М.И. К вопросу о восстановлении Al_2O_3 углеродом // *Докл. АН СССР. – 1957. – 116. №5. – С. 834–836.*
15. Об образовании субоксидов алюминия и кремния при раскислении расплава железа /

В.Е. Роцин, Д.Я. Поволоцкий, А.В. Речкалова и др. // Известия АН. Металлы. – 1974. – №6. – С. 5–10.

16. Роцин А.В., Гойхенберг Ю.Н., Рябухин А.Г. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве // Известия вузов. Черная металлургия (в печати).

17. Диаграммы состояния силикатных систем. Спр. / Под ред. Н.А. Торопова. – Ленинград: Наука, 1970. – Вып. 2. – 372 с.

18. Мельвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. В 2 кн. – М.: ИЛ, 1962. – Кн. 1. – 519 с.

19. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, 1974. – Вып. V. – 530 с.

20. Рябухин А.Г. Математическая модель расчета энтальпии образования оксидов // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 31–35.

21. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

22. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. О возможности согласования стандартных энтальпий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем // Доклады РАН. Том 367. – 1999. – №2. – С. 206–214.

23. Моисеев Г.К., Ивановский А.Л. Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл–бор // Известия ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2005. – Вып.3 (29). – С. 5–9.

24. Рябухин А.Г., Роцин А.В. Расчет стандартной теплоемкости кристаллических оксидов алюминия Al_2O , AlO и Al_3O_4 // Известия вузов. Черная металлургия. – 2005. – №12. – С. 3–4.

25. Рябухин А.Г., Роцин А.В. Расчет стандартной энтропии кристаллических оксидов алюминия Al_2O , AlO и Al_3O_4 // Известия вузов. Черная металлургия (в печати).

26. Реми Г. Курс неорганической химии в 2 томах. – М.: ИЛ, 1963. – Т. 1. – 920 с.

ОКИСЛЕНИЕ НИКЕЛЯ НА ВОЗДУХЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК

А.Г. Рябухин, Е.Г. Новоселова, И.И. Самарин

Введение

Процессы окисления привлекают внимание, как исследователей, так и практиков. Это обусловлено тем, что они имеют место в наиболее массовых технологических операциях.

Никель является одним из важных конструкционных материалов, он применяется для производства специальных сталей и сплавов (с Fe, Cr, Cu и др.), отличающихся жаропрочностью, высокими механическими, антикоррозионными, магнитными, электрическими и термоэлектрическими свойствами. Металлический никель является конструкционным материалом для химической аппаратуры и ядерных реакторов, для аккумуляторных электродов, материалом покрытий на стали, чугуне, алюминии и др. металлах. Широко применяются хромоникелевые нержавеющие стали, электротехнические сплавы (нихром, никелин, хромель), сплавы с высокой магнитной проницаемостью. Оксид никеля II (NiO) и некоторые другие соединения обладают ценными полупроводниковыми свойствами.

Начальная стадия окисления определяет весь дальнейший процесс газовой коррозии металла с одной стороны, а с другой – даже тонкие оксидные пленки такие, как «цвета побежалости», обладают высокими защитными свойствами, как при высоких температурах в агрессивных газовых средах и при умеренных температурах в водных растворах. Вследствие этого, знание основных кинетических закономерностей получения защитных оксидных пленок имеет большое практическое значение.

Для проведения исследований по этим вопросам используются различные физические, химические, физико-химические и другие методы. Однако большинство из них применяется для исследования достаточно толстых или хорошо сформированных кристаллических пленок – продуктов взаимодействия металла с агрессивной средой.

Для изучения тонких пленок (начальные стадии процесса окисления поверхности металла) хорошо подходит метод интерференционной индикации [1] так как, не измеряя непосредственно толщину оксидной пленки можно определить кинетические характеристики процесса.

В литературе [1–4] достаточно подробно описаны процессы высокотемпературного окисления никеля (500–1400°C). В то же время подобная информация по исследованию кинетики окисления никеля в области температур 500–700 °C практически отсутствует.

Никель образует две модификации: α -никель с гексагональной решеткой (ниже 250 °C) и β -никель с гранцентрированной кубической решеткой. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при нагревании до 250–300°C. Никель в виде компактного обработанного металла существует обычно в β -форме между 0 и 1200 °C. Никель, как кобальт и железо, ферромагнитен; теряет ферромагнитные свойства при 358°C (точка Кюри). Все сплавы никеля с другими ферромагнетиками также ферромагнитны. В сплавах с парамагнетиками ферромагнитные свойства, как правило, исчезают лишь при малых концентрациях никеля.

Из оксидов никеля наибольший практический интерес представляет монооксид – нестехиометрическое кристаллическое соединение NiO_x. Его структура, при комнатной температуре, соответствующая ромбоэдрической сингонии, становится кубической (типа поваренной соли) при температурах свыше 200 °C [5]. Имеются сообщения о получении оксидов никеля состава NiO_{1,33–2,0}. Предполагают, что механизм образования подобных фаз сводится к диффузии атомов Ni из объема к поверхности и связыванию их с кислородом в неупорядоченные фазы NiO_x ($x > 1,0$). Но на основании рентгеновского анализа и измерения электропроводности предполагается, что в решетке NiO может растворяться избыток кислорода с заполнением не занятых никелем узлов или междоузлий.

Для изучения процессов образования тонких пленок химических соединений на металлах (начальная стадия окисления поверхности металла) наиболее подходящим является метод интерференционной индикации [3, 4] В его основе лежит линейная оптика.

Для данной величины волны λ электромагнитного излучения наблюдается погасание (по явление) при условии [4]:

$$2nh = k \frac{\lambda}{2}, \quad (1)$$

где n – коэффициент преломления среды пленкой; h – толщина слоя пленки; k – ряд нечетных чисел (1, 3, 5...), определяющих порядок серий (полос). Наблюдается полная аналогия с сериями излучения атома водорода (Лаймана, Больмера, Пашена...), состоящими из индивидуальных линий. Линии серии первого порядка лежат в ультрафиолетовой области, и длины определены с достаточной точностью различными инструментальными методами.

С другой стороны толщины пленок, характеризующие связь цветности линии l порядка λ_l с

наблюдаемыми визуально, определяется соотношением:

$$h = 4n\lambda_1 \quad (2)$$

В случае пленок NiO $n=2,37$ [6] и $h=9,48\lambda_1$ (ур. 2). В табл. 1 приведены данные, необходимые для расчетов.

с точностью $\pm 0,1$ с. В пределах 30 с инструментальное отклонение нулевое.

При каждой фиксированной температуре измерение времени появления определенного цвета производилось на 9–11 образцах. Измеренные величины усреднялись ($\Delta=\pm 0,1$ с).

Таблица 1

Характеристика цветов побежалости на никеле

1	Длина волны 1 порядка $\lambda \cdot 10^{-8}$, см [3]	480	525	570	600	660	760
2	Толщина пленки NiO $h \cdot 10^{-8}$, см	4550	4980	5400	5690	6260	7200
3	Цвета побежалости	Бледно-коричневый	Кирпично-коричневый	Пурпурный	Фиолетовый	Голубой	Синий

Толщины пленок NiO (строка 2) лежат в пределах длин волн видимой части спектра – $(3800-7600) \cdot 10^{-8}$ см. Эта пленка с изменяющейся толщиной представляет собой дифракционную решетку.

Данная методика (как и любая другая) обладает достоинствами и недостатками.

Достоинства: простота эксперимента и оборудования; возможность получения большого набора кинетических данных в изотермических условиях.

Недостатки: Узкий интервал температур.

1. Методика проведения эксперимента

В качестве образцов использовались полоски из спектрально чистой никелевой фольги толщиной $30 \cdot 10^{-4}$ см и площадью $0,5 \times 0,5$ см², что позволило свести время их прогрева до 1–2 с в области изученных температур (580–700 °С).

Источником нагрева служила горизонтальная трубчатая печь из кварцевого стекла (внутренний диаметр 3,8 см, длина 50 см). Нагревательные элементы (нихромовая проволока с бифилярной намоткой) располагаются с двух концов трубки, между ними обзорное окно. Отверстия закрывались шамотными пробками, через которые внутрь вводились две хромель-алюмелевые термопары, а через одну – еще кварцевая трубочка-лопатка для размещения образца. Держатель образца и термопара на ней зафиксированы в пробке так, чтобы исследуемые образцы находились в одном и том же сечении печи.

Термопары тарировались по трем реперным точкам: тройная точка воды, температура кипения воды ($P_{\text{атм}}=740,1$ мм Hg), температура кипения серы (444,6 °С). Температура холодных спаев $20,1 \pm 0,05$ °С. При экспериментах температура изменялась с шагом 5 °С и выдержкой при заданной величине.

Образцы перед загрузкой в печь обезжиривались спирто-эфирной смесью (1:1) и высушивались на воздухе (10 мин).

Время появления цветов побежалости фиксировалось двухстрелочным секундомером СД – 51М

2. Результаты опытов и их обсуждение.

Окислирование при температурах 580–635 °С

Предварительные опыты показали, что в области температур 630–640 °С происходит изменение константы скорости взаимодействия никеля с кислородом воздуха. Исходя из концепции адсорбция – химическое взаимодействие, можно предположить, что в этой области температур происходит смена механизма с диффузионного на кинетический. В этом случае следует ожидать, что ΔH и ΔS должны соответствовать параметрам процесса диффузии (до 640 °С) и химической реакции (более 640 °С).

В табл. 2 приведены результаты исследования окислирования никеля на воздухе в области температур 580–635 °С. В строках указано среднее время τ появления цвета, отвечающее соответствующей толщине пленки (h).

На рис. 1 представлены изотермы в координатах $h-\tau$. Экспериментальные точки укладываются на прямые. В работе [7] отмечается, что подобная зависимость может наблюдаться «не только при отсутствии пленки, но и при очень тонкой пленке».

Изотермы описываются линейным уравнением со свободным членом:

$$h = h_0 + k\tau \quad (3)$$

где k – константа скорости процесса, см·с⁻¹; h_0 – константа, см (нижняя граница серии); τ – время, с.

Изотермы пересекаются при $\tau=0$, $h_0 = (4180 \pm 7) \cdot 10^{-8}$ см. Константу скорости процесса можно рассчитать по уравнениям

$$k = \frac{h - h_0}{\tau} \quad (4)$$

$$k = \frac{h_1 - h_2}{\tau_1 - \tau_2} \quad (5)$$

По ур. 5 определяется величина k (предварительно), затем по ур. 3 для каждой изотермы рассчитывается h_0 . Так получена величина h_0 , приведенная выше. По ур. 4 уточняются величины k ,

Таблица 2

Температурная зависимость времени достижения визуально фиксируемого цвета при окислении никеля на воздухе при температуре 580–635°C

	Цвет, $h \cdot 10^{-8}$, см $t^{\circ}\text{C}$	Бледно-коричн.	Кирпично-коричн.	Пурпурный	Фиолетовый	Голубой	Синий	$K \cdot 10^8$ $\ln K \cdot 10^8$
1	580	10,5	22,6	34,5	42,7	58,8	85,3	35,384 3,5663
2	585	9,3	20,2	30,7	38,1	52,4	76,1	39,684 3,6809
3	590	8,3	18	27,4	33,9	46,7	67,9	44,508 3,7957
4	595	7,4	16,1	24,5	30,3	41,8	60,7	49,772 3,9074
5	600	6,7	14,4	21,9	27,2	37,4	54,3	55,608 4,0183
6	605	6,0	12,9	19,6	24,3	33,5	48,6	62,103 4,1288
7	610	5,3	11,6	17,6	21,8	30,0	43,6	69,246 4,2377
8	615	4,8	10,4	15,8	19,6	27,0	39,2	77,104 4,3452
9	620	4,3	9,3	14,2	17,6	24,2	35,2	85,786 4,4519
10	625	3,9	8,4	12,8	15,8	21,8	31,7	95,269 4,5567
11	630	3,5	7,6	11,5	14,3	19,7	28,6	105,721 4,6608
12	635	3,2	6,8	10,4	12,9	17,8	25,8	117,182 4,7637

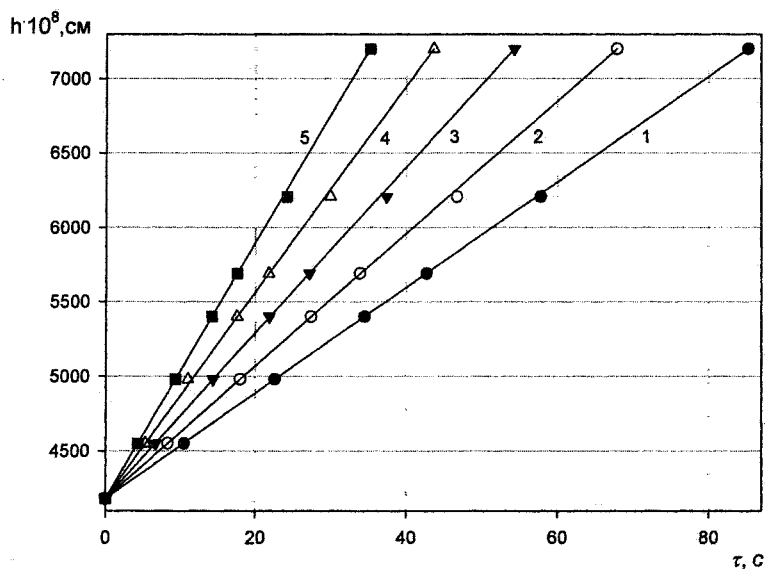


Рис. 1. Изотермы времени появления цветов побежалости на никеле: 1 – 580; 2 – 590; 3 – 600; 4 – 610; 5 – 620 °C

$k \cdot 10^8$ и $\ln k \cdot 10^8$, приведенные в графе 8 табл. 2. Это лабораторные величины. Истинные значения констант скоростей процесса определяются

$$\ln k_0 = \ln k + \ln 10^{-8} = \ln k - 18,4207. \quad (6)$$

Эти значения приведены в табл. 3.

Согласно современным взглядам в гетеро-

генных системах процессы начинаются с адсорбции и диффузии. При адсорбции двухатомные газообразные молекулы диссоциируют на атомы [8], т.е. диффундируют атомы кислорода в случае окисления (радиус атома кислорода $0,66 \cdot 10^{-8}$ см [9]).

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [8,10]:

$$K_c = e^x \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G}{nRT}\right), \quad (7)$$

где e – основание натуральных логарифмов; $x=0, 1, 2$ (1 и 2 для гетерогенных процессов), k – постоянная Больцмана, $1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹; h – постоянная Планка, $6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; R – молярная газовая постоянная, $8,31441$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [11]; ΔG – свободная энергия Гиббса, кДж·моль⁻¹; $n=1, 2$ – коэффициент (1 – для односторонних, 2 – для двусторонних процессов).

По определению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (8)$$

В нашем случае (односторонний диффузионный процесс) ур. 7 после подстановки ур. 8 принимает вид:

$$K_c = e \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (9)$$

После логарифмирования получим:

$$\ln K_c = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{RT} \text{ или } y = a + bx. \quad (10)$$

Это уравнение прямой в координатах $\ln K_c - \frac{1}{T}$ (в так называемых «аррениусовских координатах»).

Данные для расчетов приведены в табл. 3. В результате статистической обработки этих величин по ур. 10 получаем

$$\ln K_c = 4,9211 - 16,8692 \cdot \frac{10^3}{T}. \quad (11)$$

$$\Delta H = -16,8692 \cdot R = -140,257 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} 4,9211 = \ln K_0 &= \ln e \frac{kT}{h} - \frac{\Delta S}{R} = \\ &= 1 + 29,45757 - \ln \left[\left(\frac{kT}{h} \right)^{2/3} \frac{8}{3} \pi m e \right] = \\ &= 30,45757 - 25,53649 = 4,92108. \quad (12) \end{aligned}$$

Последний член соответствует $\frac{\Delta S}{R}$ одного моля

атомарного кислорода ($m=15,9994$) при его диффузии (потеря двух степеней поступательного движения, остается одна – вдоль пути реакции) [8]. Экспериментальная и теоретическая величины совпадают:

$$\Delta S = -25,53649R = -212,321 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

По данным табл. 3 построена зависимость

$\ln K_c - \frac{1}{T}$ (рис. 2, кривая 1). Точки хорошо укладываются на прямую, соответствующую приведенным параметрам a и b ур. (10).

Таблица 3

Температурная зависимость константы скорости окисирования никеля на воздухе при температурах 580–625°С

	t °С	$\frac{10^3}{T}, K^{-1}$	$-\ln K_c$		t °С	$\frac{10^3}{T}, K^{-1}$	$-\ln K_c$
1	580	1,1723	14,854	7	610	1,1325	14,183
2	585	1,1655	14,740	8	615	1,1261	14,076
3	590	1,1587	14,625	9	620	1,1198	13,969
4	595	1,1521	14,514	10	625	1,1136	13,864
5	600	1,1455	14,402	11	630	1,1074	13,760
6	605	1,1390	14,292	12	635	1,1013	13,657

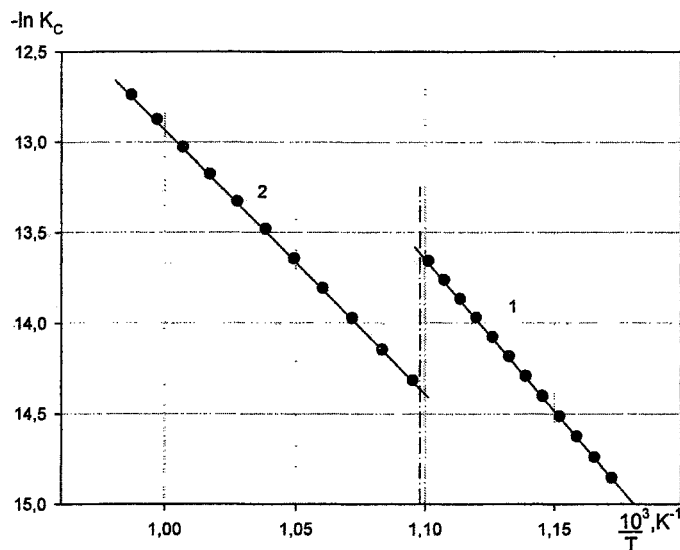


Рис. 2. Температурные зависимости констант скоростей процессов при окисировании никеля на воздухе: 1 – диффузионный режим; 2 – кинетический (химический) режим

Величины ΔH и ΔS подтверждают диффузионный механизм, а линейная зависимость $h-\tau$ указывает на то, что диффузия протекает в псевдожидкой среде. Иными словами тонкая пленка оксида никеля NiO (до $7600 \cdot 10^{-8}$ см) является псевдожидкой.

Оксидирование при температурах 635–740 °С

В табл. 4 приводятся результаты изучения оксидирования никеля в атмосфере воздуха при температурах 635–740 °С. В строках указано среднее время (τ) появления цвета, которому соответствует толщина пленки NiO (h) при указанных температурах. Структура табл. 4 такая же, как табл. 2.

На рис. 3 данные приведены в виде изотерм. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые, т.е. изотермы описываются ур.(3)–(5). Методика обработки дана выше. Изотермы пересекаются при $\tau = 0$. $h_0 = (4180 \pm 8) \cdot 10^{-8}$ см, что совпадает с полученной ранее.

В табл. 5 помещены данные, необходимые для расчета параметров зависимости $\ln K_c - \frac{1}{T}$. На рис. 2 эти данные приведены в графической форме (кривая 2). Точки хорошо укладываются на прямую.

В этом случае можно считать, что в области $t = 637,5 \pm 2,5$ °С происходит изменение механизма

оксидирования, так как, во-первых, происходит разрыв одной монотонности (скачок) и возникновение другой. Во-вторых, поскольку прямая 1 отражает диффузионный режим, то прямая 2 должна отражать кинетический режим, то есть химическую реакцию образования NiO.

В случае двустороннего гетерогенного процесса (химическое, электрохимическое взаимодействие, биполярная электропроводность и т.д.) константа скорости реакции включает фактор Больцмана ($n=2$) [8, 10, 12]

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right). \quad (13)$$

Ур. (9) имеет вид:

$$K_c = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{2RT}\right) = \left(\frac{kT}{h}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{\Delta_f S}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_f H}{2RT}\right). \quad (14)$$

После логарифмирования

$$\ln K_c = \frac{1}{4} \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta_f S}{2R} - \frac{\Delta_f H}{2RT} = a + b \frac{10^3}{T}. \quad (15)$$

Статистическая обработка экспериментальных результатов (табл. 4 и 5) приводит к уравнению (описывает прямую 2):

$$\ln K_c = 1,6903 - 14,6136 \frac{10^3}{T}. \quad (16)$$

Таблица 4
Температурная зависимость времени достижения визуально фиксируемого цвета при оксидировании никеля на воздухе при температуре 635–740 °С

	Цвет, $h \cdot 10^{-8}$, см t °С	Бледно-коричн.	Кирпично-коричн.	Пурпурный	Фиолетовый	Голубой	Синий	$K \cdot 10^8$ $\ln K \cdot 10^8$
1	635	3,2	6,8	10,4	12,9	17,8	25,8	117,182 4,7637
2	640	6,1	13,2	20,1	24,9	34,3	49,8	60,685 4,1057
3	650	5,1	11,1	17,0	21,0	28,9	42,0	71,859 4,2747
4	660	4,3	9,4	14,3	17,7	24,3	35,3	85,600 4,4500
5	670	3,7	7,9	12,1	15,0	20,6	29,9	100,958 4,6147
6	680	3,1	6,7	10,3	12,7	17,5	25,4	118,830 4,7777
7	690	2,7	5,7	8,8	10,8	14,9	21,7	139,728 4,9397
8	700	2,3	4,9	7,5	9,3	12,8	18,5	162,992 5,0937
9	710	2,0	4,2	6,4	8,0	11,0	15,9	189,180 5,2427
10	720	1,7	3,6	5,5	6,9	9,4	13,7	219,796 5,3927
11	730	1,5	3,1	4,8	5,9	8,2	11,8	255,878 5,5447
12	740	1,3	2,7	4,1	5,1	7,1	10,3	293,155 5,6807

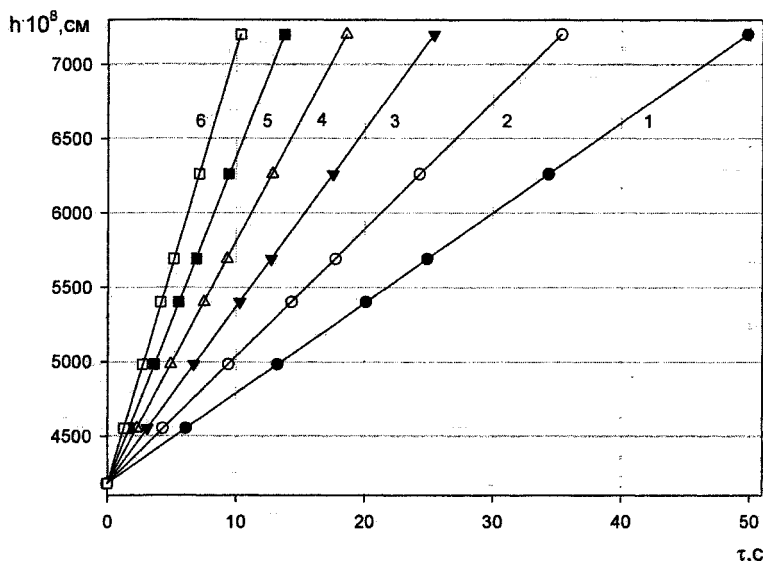


Рис. 3. Изотермы времени появления цветов побежалости на никеле при окислении на воздухе: 1 – 640; 2 – 660; 3 – 680; 4 – 700; 5 – 720; 6 – 740 °С

Температурная зависимость константы скорости окисления никеля на воздухе при температурах 635–740°С

Таблица 5

	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$	$-\ln K_c$		$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$	$-\ln K_c$
1	635	1,1013	13,657	7	690	1,0384	13,481
2	640	1,0953	14,146	8	700	1,0277	13,327
3	650	1,0834	13,971	9	710	1,0173	13,178
4	660	1,0718	13,971	10	720	1,0070	13,028
5	670	1,0604	13,806	11	730	0,9970	12,876
6	680	1,0493	13,643	12	740	0,9872	12,740

$$\Delta_f H = -14,6136 \cdot 2R = -243,007 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В справочной литературе приводятся численные значения $\Delta_f H(\text{NiO})$: $-239,7$ [13]; $-242,8$ [14, 15]; $-244,3$ [6]. Расхождения на наш взгляд связаны с тем, что в зависимости от способа получения образуются нестехиометрические монооксиды никеля [9] NiO_x ($x \approx 1$). Аналогичная картина наблюдается в случае монооксида железа и оксидов других d -элементов.

Можно обоснованно считать, что полученное значение $\Delta_f H(\text{NiO})$ согласуется со справочными данными.

$$a = 1,6903 = \frac{1}{4} \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta_f S}{2R} = \frac{1}{4} \cdot 29,4576 + \frac{\Delta_f S}{2R} \quad (17)$$

Из этого соотношения получаем

$$\frac{\Delta_f S}{2R} = -5,6741$$

$$\text{и } \Delta_f S(\text{NiO}) = -95,488 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Численные значения $\Delta_f S$ можно определить через P -потенциал [16, 17]:

$$\begin{aligned} P(\text{NiO}) &= -S(\text{Ni}) - \frac{1}{2} S(\text{O}_2) = \\ &= -29,74 - 102,52 = -132,26 \pm 0,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_f S(\text{NiO}) &= P(\text{NiO}) + S(\text{NiO}) = \end{aligned}$$

$$= -132,26 + 38,00 = -94,26 \pm 0,97 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Эта величина согласуется с энтропиями никеля, кислорода и монооксида никеля. Согласие этих расчетов и экспериментов хорошее.

Рассчитанная из экспериментов $\Delta_f G(\text{NiO})$ – ур. (8) составляет:

$$\begin{aligned} \Delta_f G &= \Delta_f H - T \Delta_f S = -243,007 + 0,29815 \cdot 95,488 = \\ &= -214,537 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

В справочной литературе (в свете ранее сказанного о $\Delta_f H$) приводятся величины $\Delta_f G$ от $-211,60$ до $-216,31$ кДж·моль⁻¹. Полученная величина $\Delta_f G(\text{NiO})$ лежит в этих пределах.

Таким образом, изучение кинетики окисления никеля в атмосфере воздуха в области температур 640–740 °С с получением тонких пленок NiO [(4550–7200)·10⁻⁸ см] позволило определить термодинамические константы монооксида, согласующиеся со справочными величинами.

Выводы

1. Методом визуальной интерферометрии исследовано взаимодействие никеля с кислородом воздуха в области температур 580–740 °С.

2. Показано, что изотермы цвет – время являются линейными, с константами скорости возрастающими при повышении температуры.

3. Установлено, что до $t=630$ °С протекает диффузионный процесс через псевдожидкую пленку монооксида NiO, выше 640 °С – химический процесс образования NiO.

4. Из временно-температурных зависимостей рассчитаны с использованием теории абсолютных скоростей реакций ΔH , ΔS , ΔG . Эти результаты хорошо согласуются с термическими константами NiO.

5. Определение кинетических характеристик процесса окисления дает возможность расчета термодинамических свойств оксида и параметров процесса диффузии.

6. Согласие теоретического расчета и эксперимента по определению изменения энтропии процесса при диффузии подтверждает диссоциацию молекулярного кислорода при адсорбции и через пленку NiO диффундирует атомарный кислород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

Литература

1. Конструкционные материалы. Энциклопедия современной техники. – М.: Сов. энцикл., т. 2, 1964. – 408 с.
2. Эванс Ю.Р. Коррозия, пассивация и защита металлов / Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1941. – 825 с.
3. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. – М.: Металлургиздат, 1961. – 860 с.
4. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара / Пер с франц. – М.: Металлургия, т. 1, 1968. – 499 с.; т. 2, 1964. – 444 с.
5. Химическая энциклопедия. – М.: БРЭ, т. 3, 1992. – 639 с.
6. Справочник химика/ Под ред. Б.П. Никольского. – Л.-М.: ГХИ, т. 2, 1963. – 1168 с.; т. 1, 1971. – 1071 с.
7. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: ИИЛ, 1948. – 583 с.
8. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д. Квантовая химия. – М.: ИИЛ, 1948. – 527 с.
9. Химическая энциклопедия. – М.: Сов. энц., т. 2, 1990. – 671 с.; т. 3, 1992. – 639 с.
10. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: ИИЛ, 1948. – 583 с.
11. Физический энциклопедический словарь. – М.: Сов. энц., 1983. – 928 с.
12. А.Г. Рябухин. Электрохимическая термодинамика и кинетика. Монография. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – 91 с.
13. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН ССР, вып. VI, 1972. – 369 с.
14. Ж. Бенар. Окисление металлов. – М.: Металлургия, т. 1, 1968. – 499 с.
15. Термодинамические свойства неорганических веществ. Спр. / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
16. А.Г. Рябухин. Стандартная энтропия электрона в водном растворе. – М.: Журн. физич. химии. – т. LI. – № 4. – 1977. – С. 968–969.
17. А.Г. Рябухин. Способ согласования термических свойств веществ. – Челябинск: Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Вып. 2. – 2000. – С. 29–31.

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ СТАЛИ В КОВШЕ-ПЕЧИ

С.А. Письменов, Д.Я. Поволоцкий, А.А. Устюгов

Широкое распространение внепечной обработки в ковше-печи с перемешиванием ванны продувкой инертным газом для улучшения качества стали вызывает значительный интерес к процессам, протекающим при такой обработке. Физико-химические основы процессов в ковше-печи в значительной мере изучены, чего нельзя сказать о физических процессах – гидродинамике, массопереносе и др., обеспечивающих достаточно интенсивное перемешивание расплава, высокую скорость и степень развития реакций, однородность ванны.

Вследствие того, что сталеплавильная ванна непрозрачна, а измерения в ней в условиях высокой температуры затруднены, эти физические процессы изучают на холодных моделях. Такая методика была принята и в нашем исследовании.

Для перемешивания в ковше-печи продувкой инертным газом обычно применяют донные пористые пробки. Поэтому целью исследования было поставлено изучение влияния расположения донных пробок и расход продувочного газа на картину перемешивания и гидродинамику ванны при обработке в ковше-печи с моделированием реальных режимов продувки.

Методом масштабных преобразований совокупность величин $w-\varphi(i, g, \rho, l_1, \dots, l_n)$, определяющих гидродинамику металлической ванны во время продувки, привели к безразмерному виду: $w^2/gl_1 = \Phi(I, l_1/l_2)$, где $I = i/\rho_m g l_1^3$ – безразмерный критерий импульса струи; i – импульс струи, равный произведению массы на ускорение, кг·м/с²; w – скорость, м/с; g – гравитационное ускорение, м/с²; ρ – плотность металла, кг/м³; l – геометрические параметры, м.

Полученные критериальные зависимости использовали для моделирования гидродинамики ванны при продувке в 100-т ковше: расчет расхода газа для модели, пересчет скорости циркуляции с модели на образец. Для этого изготовили из прозрачного оргстекла в масштабе 1 : 10 геометрическую модель ковша. Кроме центральной донной фурмы, аналогичной имеющейся в промышленных агрегатах, в модели на расстоянии половины радиуса установили три эксцентрично расположенные донные фурмы. Это позволило производить как отдельную (через центральную фурму или три эксцентрично расположенные), так и комбинированную (через четыре фурмы сразу) продувку. Схема расположения донных фурм, мест ввода индикатора и направления съемки приведена на рис. 1, 2.

Как и в предыдущих опытах [1, 2], жидкий

металл моделировали водой, дутье – воздухом. В качестве индикатора направления и скорости перемещения потоков жидкости в модели выбрана метиленовая синь, водный раствор которой шприцем вводили в разные области ванны.

Распространение облачка индикатора фиксировали видеосъемкой на цифровую видеокамеру со скоростью 24 кадр/с. Каждый эпизод ввода индикатора снимали отдельно. Съемку выполняли под углом 90° к плоскости ввода индикатора, и в кадре всегда присутствовала масштабная линейка. За вектор скорости принимали максимально удаленную от зоны ввода дутья границу облачка, движущегося с потоком.

Опыты проводили при суммарной интенсивности дутья, в пересчете на образец, 0,4–2,5 м³/(т·мин), что соответствует принятым в промышленности режимам.

По результатам видеосъемки строили векторные диаграммы движения жидкости в модели. Обобщенные картины скоростей циркуляции жидкости при продувке через центральную, три радиальных и одновременно четыре донные фурмы в пересчете на образец показаны на рис. 3.

Установлено, что характер движения жидкости при всех исследованных способах: через центральную, три радиальные, и совместно четыре донные фурмы не зависит от интенсивности продувки – потоки жидкости, захватываемые всплывающими пузырьками продувочного газа, в центральной (осевой) части ванны являются восходящими, а на периферии нисходящими. Однако необходимо отметить, что застойная зона, находящаяся на периферии придонной части ванны, возникает лишь в случае продувки через одну центральную фурму.

Она практически полностью отсутствует при использовании трех эксцентрично расположенных фурм.

В пределах изученных расходов газа, скорости потоков жидкости при продувке через центральную фурму, как это видно на рис. 3а, практически не зависят от интенсивности продувки и колеблются в пределах 50–150 см/с. При такой продувке в объеме жидкости над центральной фурмой образуется практически сплошной столб дувяемого газа. В случаях же одновременной продувки через три эксцентрично расположенные и одну центральную донные фурмы четко прослеживается увеличение скоростей в среднем на 50–100 см/с при увеличении расхода газа (рис. 3 б, в). В исследованных режимах при увеличении расхо-

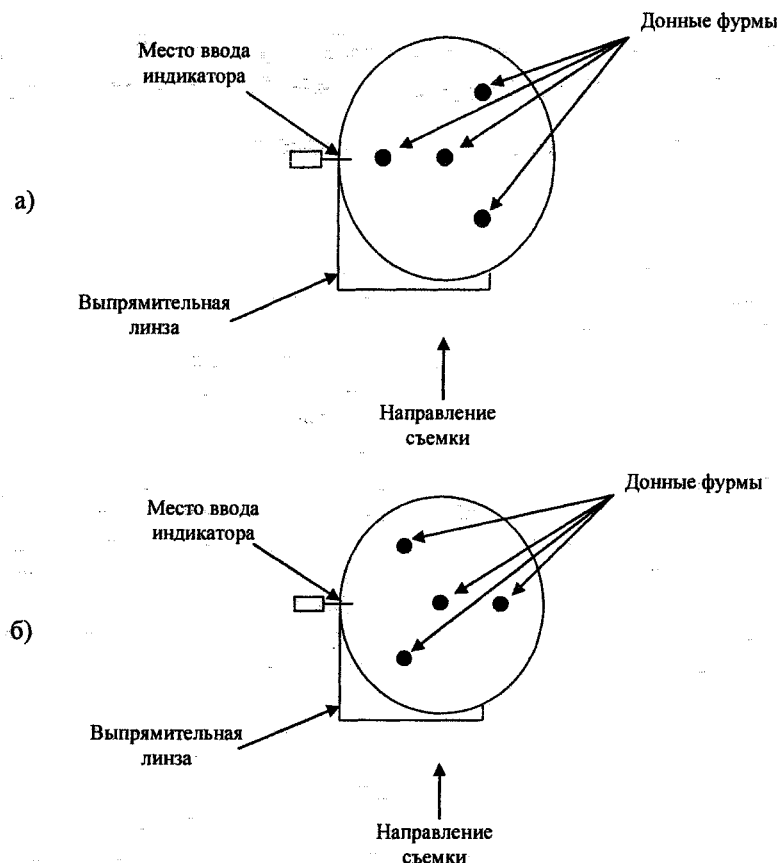


Рис. 1. Установка – вид сверху: а – позиция 1; б – позиция 2

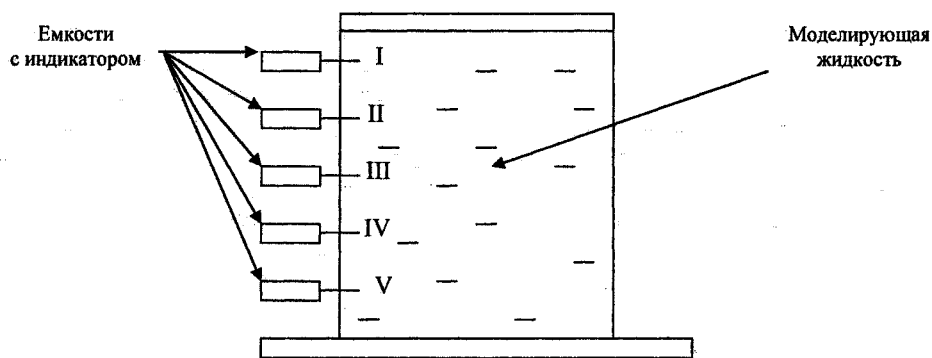


Рис. 2. Установка – вид сбоку

да газа через донные фурмы с 0,4 до 2,5 м³/(т·мин) для трех фурм скорости изменяются, соответственно, от 70–150 см/с (в различных сечениях) до 120–200 см/с, и для четырех фурм от 70–150 см/с до 150–250 см/с.

Установленное в настоящем исследовании увеличение скорости перемешивания при увеличении количества продувочных фурм можно объяснить уменьшением окрестности приходящейся на каждую из этих фурм и, по-видимому, исчезновением практически сплошного воздушного столба подаваемого газа в объеме жидкости, который

наблюдается при использовании одной центральной фурмы.

Для сравнения интенсивности переноса жидкости при разных способах продувки по экспериментальным данным определили коэффициент турбулентной диффузии, который рассчитывали как квадрат скорости среднего для данной зоны смещения частицы на расстояние x :

$$D_T = x^2/2.$$

Результаты определения, приведенные в таблице, показали, что в условиях одинакового расхода газа при продувке через 3 донные фурмы коэффициент

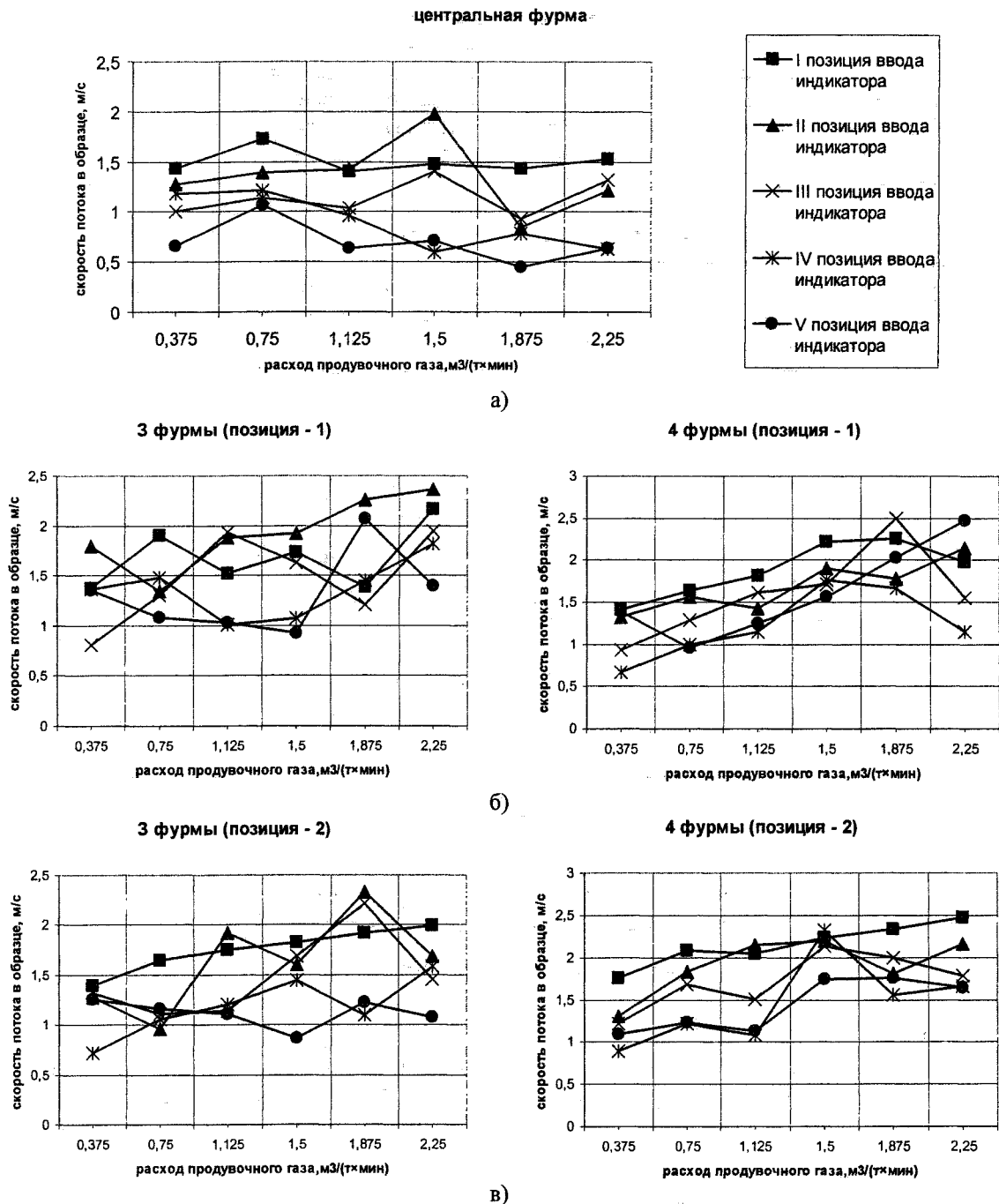


Рис. 3. Влияние расхода газа и расположения продувочных фурм на скорость перемешивания металла в ковше-печи: а – центральная фурма, б – 3 и 4 фурмы в позиции 1, в – 3 и 4 фурмы в позиции 2

Таблица

Коэффициент турбулентной диффузии в ванне ковша при продувке через донные фурмы

Количество и расположение фурм	$D_T, \text{cm}^2/\text{c}$					
	Расход газа, $\text{m}^3/(\text{t} \times \text{мин})$					
	0,375	0,75	1,125	1,5	1,875	2,25
центральная	389	458	382	432	311	373
3 фурмы – поз. 1	469	498	516	509	586	677
3 фурмы – поз. 2	417	416	498	519	614	545
4 фурмы – поз. 1	401	451	506	641	716	651
4 фурмы – поз. 2	439	562	553	744	662	680

турбулентной диффузии существенно больше, чем через одну центральную. Причем, с увеличением расхода газа эта разница возрастает. При дополнительной продувке и через центральную фурму, без изменения общего расхода газа, коэффициент турбулентной диффузии возрастает. Это также видно на рис. 4, где приведено изменение средних значений для данного количества фурм. Такое построение на рис. 4 допустимо ввиду того, что влияние позиции ввода индикатора и направления съемки не величину D_T не выявили. Роль дополнительной продувки в повышении коэффициента турбулентной диффузии при неизменном общем расходе газа вызвана, по-видимому, главным образом ее организующим влиянием.

следует искать в другом. Возможно, при некоторой высокой интенсивности донной продувки через несколько фурм возникают достаточно мощные турбулентные пульсации, направленные поперек основного направления движения жидкости и вызывающих их смешение и торможение этому движению.

Выводы

Методом физического моделирования установлено, что при продувке в ковше через одну центральную донную фурму скорость потоков жидкости практически не зависит от ее интенсивности. При продувке через три эксцентрично расположенные фурмы, с одновременной продувкой через четвертую центральную фурму и без нее, с

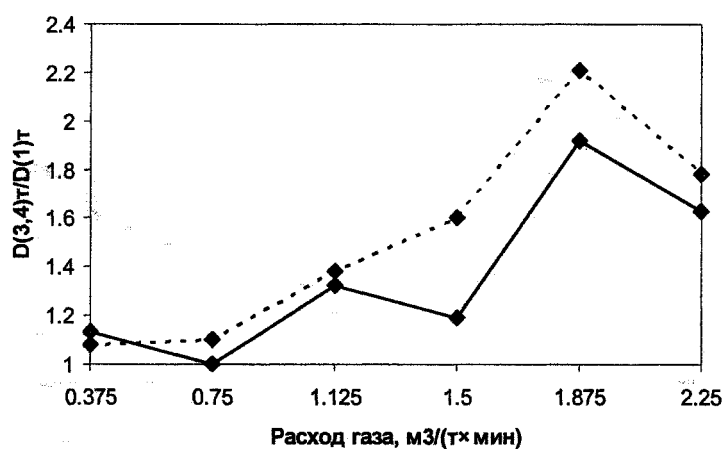


Рис. 4. Влияние расхода газа на отношение коэффициентов турбулентной диффузии через три $(D_T^{(3)})$ и четыре $(D_T^{(4)})$ донные фурмы и одну центральную $(D_T^{(1)})$

Причина понижения отношения величин D_T при продувке через три эксцентрично расположенных сопла с одновременной продувкой через центральное сопло и без нее с повышением общего расхода газа более ~ 2 м³/(т·мин) требует дополнительного изучения. Проскальзыванием пузырьков газа в жидкости при большой интенсивности продувки объяснить это явление нельзя, так как такое проскальзывание более вероятно при подаче газа через одно сопло. Объяснение, по-видимому,

повышением интенсивности продувки скорость движения металла увеличивается, а также исчезает придонная застойная зона, четко наблюдаемая при продувке только через центральную фурму.

Литература

1. Поволоцкий Д.Я., Токовой О.К., Зырянов С.В. // *Металлы*. – 1993. – №1. – С. 26–30.
2. Поволоцкий Д.Я., Токовой О.К., Зырянов С.В. // *Металлы*. – 1993. – №4. – С. 5–11.

ПОРЦИОННАЯ ВАКУУМНАЯ ОБРАБОТКА НЕДОРАСКИСЛЕННОЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КРУПНЫХ ПОКОВОК

Д.В. Шабуров, О.К. Токовой, А.И. Зорин, В.Б. Захаров, Е.А. Фоминых

Основным дефектом крупных поковок являются трещины, обусловленные повышенным содержанием в металле водорода, так называемые «флокены» [1, 2]. В электросталеплавильном цехе № 2 ОАО «ЧМК» продолжаются работы [3, 4] по уменьшению содержания водорода в жидкой стали при ее вакуумировании и внепечной обработке¹. При контроле содержания водорода в жидкой стали использовали экспресс-анализатор водорода «Гидрис» фирмы «Электро-Найт» [4].

Методика исследования

Металл выплавляли в 100-тонной дуговой электросталеплавильной печи (ДСП) с трансформатором 60 МВА. При сливе стали из печи в ковш присаживали кремний и марганец из расчета получения в металле не более 0,3 % кремния и 0,63...1,39 % марганца. Во время последующей обработки стали в агрегате «ковш-печь» металл доводили по химическому составу по всем элементам, кроме алюминия и титана. В коше наводили весь объем рафинировочного шлака и нагревали металл до температуры вакуумирования.

Металл вакуумировали в порционном вакууматоре фирмы «Вакметалл» при остаточном давлении в камере не более 200 Па в течение 70 циклов. В процессе обработки на АКОСе и вакууматоре металл продували в ковше аргоном через донные фурмы. Затем ковш с металлом вновь возвращали на АКОС, где проводили: окончательное раскисление алюминием, технологическую присадку ферротитана и корректировку температуры расплава, после чего ковш передавали на разливку.

Измерение содержания водорода в металле производили: в сталеразливочном ковше после слива стали из ДСП, после первой обработки на АКОСе и после завершения вакуумирования металла. На трех плавках этой серии измеряли содержание водорода в стали после второй обработки на АКОСе (нагрева и окончательного раскисления стали алюминием и титаном). Всего было изучено 116 плавков, стали марок 40ХГМ, 20Г, 45 и др., в том числе 5 плавков с определением водорода на всех стадиях внепечной обработки и 111 плавков с определением водорода в начале и конце вакуумирования стали.

Известно [5], что при вакуумной обработке нераскисленного металла получает развитие реакция взаимодействия углерода и кислорода с образо-

ванием пузырьков оксида углерода, при этом процесс дегазации металла протекает с большой скоростью и более эффективно. Однако попытки проводить этот процесс на полностью нераскисленном металле вызвали очень бурную реакцию в вакуум-камере, приводящую к забрызгиванию нагревательного электрода в вакуум-камере каплями металла и выходу его из строя. Поэтому для снижения интенсивности процесса обезуглероживания сталь предварительно раскисляли кремнием и марганцем. По данным [6], при температуре 1600 °С в равновесии с 0,25...0,30% Si при концентрации 0,6...1,3% Mn в железе содержится 0,007...0,008% кислорода. Расчет по уравнению [7]

$$[C][O] = 3,3 \cdot 10^{-6} P_{CO}$$

показал, что при давлении в вакуум-камере 133,3 Па равновесное с 0,2...0,4 % углерода содержание кислорода существенно меньше фактического и составляет $8 \cdot 10^{-6}$ %. Такая концентрация остаточного растворенного в металле кислорода вполне достаточна для протекания процесса вакуумного обезуглероживания и связанной с этим дегазации металла всплывающими пузырьками оксида углерода.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты опытных плавов представлены на рис. 1. Здесь сплошной линией обозначены усредненные данные плавов с вакуумной обработкой недораскисленного металла, а для сравнения штрихпунктирной линией – средние данные по 177 плавкам, обработанных по ранее использованной технологии [3, 4] с вакуумированием глубоко раскисленного металла.

В связи с тем, что при использовании технологии с вакуумированием недораскисленного металла при сливе из печи присаживаются кремний- и марганецсодержащие ферросплавы, то содержание водорода в металле после слива из ДСП на 0,00005...0,00007 % выше (см. рис. 1), однако это полностью компенсируется в дальнейшем при вакуумировании стали: среднее содержание водорода в ковшевой пробе после вакуумирования по данным 111 промышленных плавов составляет 0,000237 %, а по результатам 5 плавков с постадийным отбором проб (табл. 1) – 0,0002 %. Это на 0,00009...0,00012 % меньше, чем при вакуумировании раскисленного металла, где среднее содер-

¹ В работе принимали участие Н.И. Воробьев, Д.С. Зуев.

жание водорода после вакуумирования по данным 177 плавов составило 0,000325 % (см. рис. 1).

На трех опытных плавках этой серии производили измерение содержания водорода в металле после нагрева и окончательного раскисления стали на АКОСе (табл. 2).

Видно, что за этот период в металл поступает ~ 0,00002 % водорода и приблизительно еще столько же – при разливке по изложницам [3]. В результате технология с вакуумированием недора-

скисленного металла обеспечивает содержание водорода в среднем 0,00025 %.

Кроме того, такая технология обеспечивает большую стабильность процесса удаления водорода из стали. На рис. 2 представлен частотный график результатов плавов, проведенных с вакуумированием недораскисленного (1) и глубоко раскисленного (2) металла. Массив из 288 плавов убедительно свидетельствует о том, что предложенная технология позволяет получить не только

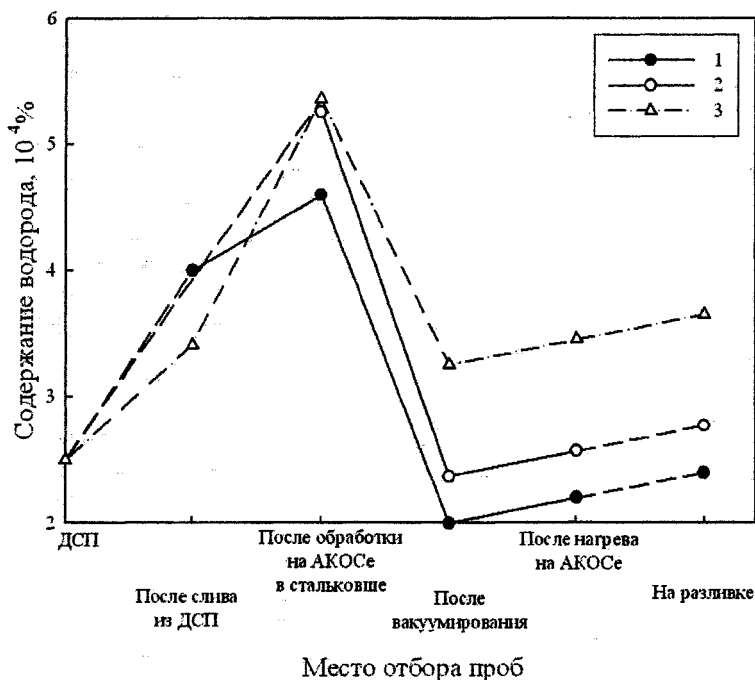


Рис. 1. Изменение содержания водорода в процессе внепечной обработки жидкой стали: 1 – опытная серия плавов; 2 – средние данные промышленных плавов; 3 – плавки с вакуумированием глубоко раскисленного металла

Таблица 1

Результаты плавов с постадийным анализом водорода в металле

Условный номер плавки	Содержание водорода, 10 ⁴		
	после слива из ДСП	после АКОС	после вакуумирования
1	3,7	4,5	2,4
2	4,8	5,3	2,1
3	3,5	3,8	1,7
4	4,2	4,6	1,8
5	3,8	5,0	2,1
Среднее содержание	4,0	4,6	2,0

Таблица 2

Изменение содержания водорода после раскисления

Условный номер плавки	Содержание водорода, 10 ⁴ %		
	после вакуумирования	после окончательного раскисления на АКОСе	Δ[H]
1	2,8	3,0	0,2
2	2,9	3,0	0,1
3	1,3	1,5	0,2
Среднее			0,17

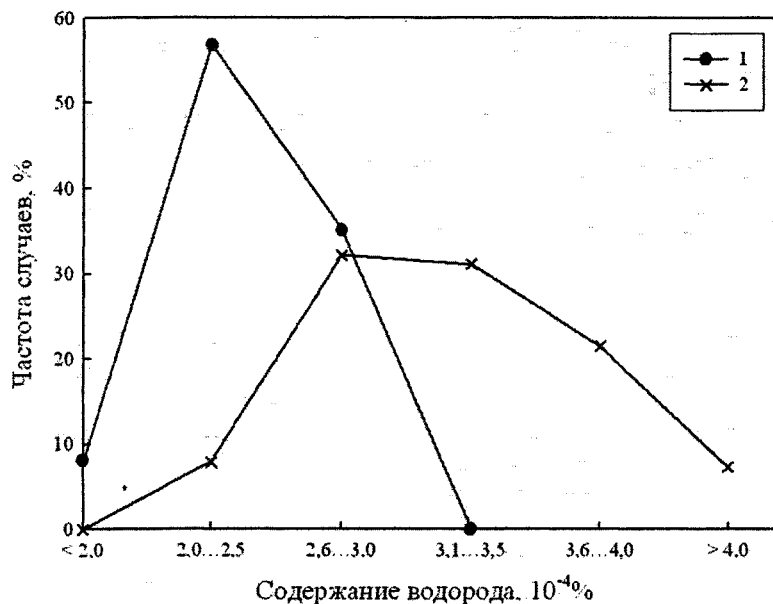


Рис. 2. Частотный график плавок с вакуумированием недораскисленного (1) и глубоко раскисленного (2) металла

более низкое содержание водорода (все плавки содержали менее 0,0003 %, а 8,1 % плавок – менее 0,0002 %), но и меньший разброс данных (на ~ 92 % плавок содержание водорода в ковшевой пробе лежало в пределах 0,0002...0,0003 %).

Выводы

Разработана технология вакуумной обработки недораскисленной легированной стали, предназначенной для производства крупных поковок. Технология обеспечивает содержание водорода в ковшевой пробе не более 0,0003 % и большую стабильность результатов вакуумной обработки легированной стали.

Литература

1. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. – М.: Металлургия, 1968. – 281 с.

Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.

Влияние содержания водорода в металле на качество крупных поковок / Н.И. Воробьев, О.К. Токовой, А.В. Мокринский и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2003. – № 3. – С. 17–19.

2. Поведение водорода при внепечной обработке легированной стали для крупных поковок / Н.И. Воробьев, О.К. Токовой, А.И. Зорин и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 7. – С. 29–31.

3. Кнюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Ч. II. – М.: Металлургия, 1984. – 414 с.

4. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

5. Кнюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Ч. I. – М.: Металлургия, 1973. – 312 с.

О ГЛУБИНЕ ПРОПИТКИ РАСПЛАВОМ ЗАСЫПКИ ИЗ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ ОКАТЫШЕЙ ПРИ ФОРМОВАНИИ РАСХОДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

В.И. Чуманов, В.И. Потапов, И.В. Чуманов, Е.А. Ворона

Одним из путей снижения себестоимости металла электрошлакового переплава (ЭШП) является формирование расходуемых электродов из металлизированных окатышей (МО) без их первичного переплава. В работе [1] рассмотрена технология получения расходуемых электродов (РЭ) из МО. При этом есть несколько вариантов получения РЭ – готовить смесь из МО и расплава или засыпку из МО пропитать расплавом. В том и другом способе есть свои плюсы и минусы. Если при первом способе из дозаторов непрерывно подается МО и расплав и происходит естественное перемешивание смеси, то может оказаться неравномерность распределения МО по объему РЭ, что крайне нежелательно. При втором способе дозаторы периодически подают МО и расплав, т.е. образуется сначала засыпка из МО, которая затем пропитывается расплавом. При этом способе необходимо соблюдать достаточно жесткие требования к температурным режимам. На какую глубину в засыпке проникнет расплав и «склеит» МО, тем самым определится толщина слоя засыпки, которую нужно обеспечить. После кристаллизации этого слоя, цикл формирования повторяется, тем самым «наращивается» РЭ нужной длины.

Для компьютерного моделирования рассмотрим математическое описание теплофизических процессов при движении расплава по засыпке из МО (рис. 1). Под давлением веса, расплав фильтруется по засыпке, при этом происходит теплообмен между расплавом и засыпкой. Изменяются вязкость теплоносителя, скорость фильтрации, коэффициент теплоотдачи, проницаемость скелета засыпки. Теплофизические процессы в системе окатыш-расплав рассмотрены в работе [1], где проанализировано тепловое взаимодействие между окатышем и расплавом. В данной работе рассмотрено моделирование конвективного теплообмена в такой системе. В работе [2] рассмотрена подобная задача, но у теплоносителя отсутствовал фазовый переход. В данной задаче это условие является основополагающим. Ибо это определяет технологический параметр – глубину проникновения расплава в засыпку до затвердевания. Зная, на какой глубине в засыпке закристаллизуется расплав, можно рассчитать объемные скорости подачи МО и расплава.

При разработке математической модели исходим из следующих предпосылок:

1. Засыпку из МО примем как капиллярно-пористое тело, скелет которого состоит из МО с регулярной пористостью.
2. Диффузией расплава в микропоры МО можно пренебречь, т.е. корка твердого расплава образуется практически мгновенно.
3. Теплофизические параметры скелета засыпки остаются величинами постоянными.
4. Течение расплава в засыпке происходит в режиме идеального вытеснения.
5. Теплообмен с окружающей средой отсутствует.
6. При достижении температуры ликвидуса на фронте движения расплава, скорость фильтрации становится равной нулю и процесс расчета заканчивается.

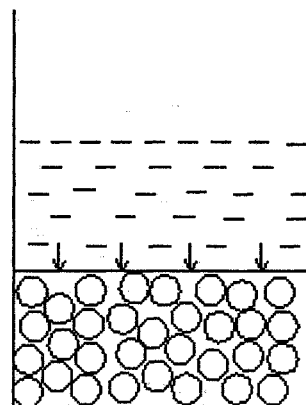


Рис. 1. Расчетная модель

Итак, с учетом принятых допущений рассмотрим в качестве исходных уравнений соотношения, связывающие между собой основные термодинамические параметры процесса:

1. Уравнение движения для одномерного потока расплава

$$\omega(x, t) = -K_f(T_1) \mu(T_1) \frac{dP}{dx}. \quad (1)$$

2. Уравнения энергии для расплава и засыпки имеют вид:

$$\frac{\partial T_1}{\partial \tau} + v \frac{\partial T_1}{\partial x} = \alpha_1 (T_2 - T_1) + a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2};$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial \tau} = \alpha_2 (T_1 - T_2) + a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где $\nu = \frac{\omega}{\Pi}$; $\alpha_1 = \frac{\alpha}{c_1 \rho_1 \Pi}$; $\alpha_2 = \frac{\alpha}{c_2 \rho_2 (1 - \Pi)}$;

$$a_1 = \frac{\lambda_1}{c_1 \rho_1}; a_2 = \frac{\lambda_2}{c_2 \rho_2}.$$

3. Уравнения теплоемкости, теплопроводности, плотности расплава приняты в виде [1]:

$$c_1 = 487,955 + 0,192 T_1 - 103 [C] + 130 [C]^2;$$

$$\lambda_1 = 45,79 - 0,055 T_1 + 2,4 \cdot 10^{-5} T_1^2 - 6,323 [C] + 75,586 [Mn] - 83 [Mn]^2;$$

$$\rho_1 = 6980 + 0,0008(1600 - T_1) - 0,128 [C] - 0,069 [Si] - 0,0035 [Mn]. \quad (3)$$

4. Теплота фазового перехода при кристаллизации расплава рассчитывалась по формуле

$$L = 253,38 - 58,06 [C] + 136,93 [Mn] - 3,78 [C][Mn] - 125,77 [Mn]^2. \quad (4)$$

5. Температуры ликвидуса, солидуса расплава рассчитывались по уравнениям:

$$T_l = 1537 - 88 [C] - 8 [Si] - 5 [Mn] - 4 [Ni] - 5 [Cu] - 2 [Mg] - 2 [V] - 1,5 [Cr] - 25 [S] - 30 [P];$$

$$T_s = 1537 - 5,5 [C] - 12,3 [Si] - 6,8 [Mn] - 124,5 [P] - 183,9 [S] - 4,3 [Ni] - 1,4 [Cr] - 4,1 [Al]. \quad (5)$$

6. Интерполяционное уравнение зависимости вязкости расплава от температуры

$$\mu(T_1) = \nu \rho_1. \quad (6)$$

7. Уравнение связи коэффициента теплоотдачи потока к МО [3]

$$\alpha = f_1(\nu, Re, Pr, Nu). \quad (7)$$

Уравнения (1), (2) дополнены соответствующими начальными и граничными условиями.

В уравнениях (1)–(7) приняты следующие обозначения: индексы – 1 – для расплава, 2 – для засыпки; T – температура, °С; τ, x – координаты по времени, с; длине, м; ν – скорость фильтрации

расплава, м/с; a – температуропроводность, м²/с; c, ρ, λ – соответственно теплоемкость, Дж/(кг·°С); плотность сред, кг/м³; теплопроводность сред, Вт/(м·°С); α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·°С); Π – пористость засыпки; μ, ν – динамическая, н·с/м², кинематическая, м²/с вязкости расплава; P – давление столба расплава; K_f – коэффициент проницаемости засыпки.

Для компьютерной реализации теплофизических процессов при движении расплава по засыпке использована разностная сетка в области D . В качестве сетки области D рассмотрена совокупность точек пересечения прямых $\tau = n h, x = i \Delta x$; где $n = 1, 2, \dots, m$. Для численной реализации уравнений (1), (2) с начальными и граничными условиями использованы разностные аналоги производных.

После дискретизации задачи и элементарных преобразований система уравнений представлена в виде

$$T_u^{n+1} = B \cdot T_u^n, \quad (8)$$

где B – ленточная блочная матрица, определяющая теплофизические свойства системы расплава-засыпка и параметры сетки; T_u^n и T_u^{n+1} – блочные матрицы, определяющие распределения температур на слое u , на n и $n+1$ -м временном промежутке.

При $n = 0$ значение номера k соответствует границе входа расплава в засыпку. В начальный момент времени вычисляются элементы матрицы B , определяющие теплообмен между расплавом и скелетом засыпки. Затем по известному начальному распределению температур слоев вычисляются распределение температур на $(n+1)$ -м временном слое. Как показали результаты вычислительного эксперимента, итерационный процесс устойчивый при $\Delta \tau < h/\nu$.

В расчетах температура жидкого расплава была равна 1600 °С, а высота слоя расплава поддерживалась 150 мм. Крайние точки на соответствующих кривых соответствуют началу протекания процессов кристаллизации жидкого расплава.

Из полученных результатов (рис. 2), видно,

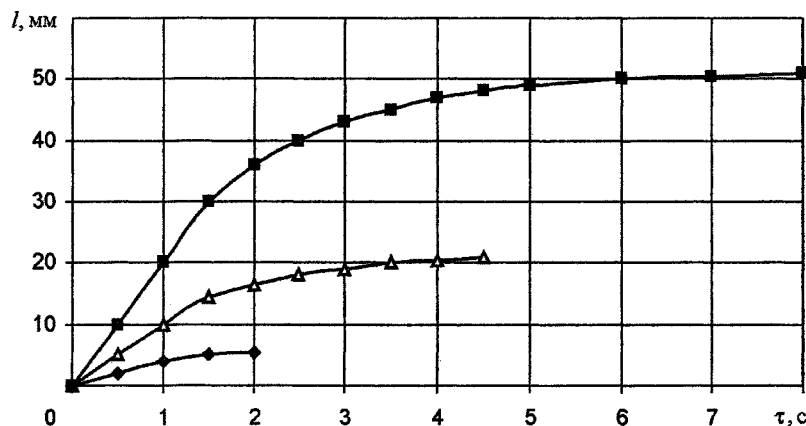


Рис. 2. Зависимость глубины пропитки засыпки из МО расплавом от времени и начальной температуры МО: \diamond – \diamond – \diamond – температура предварительного подогрева металлизированных окатышей составляла 20 °С; \triangle – \triangle – \triangle – 200 °С; \square – \square – \square – 500 °С

что с увеличением температуры предварительного подогрева металлизированных окатышей глубина проникновения жидкого расплава увеличивается (увеличивается толщина пропитанного слоя). Однако с повышением температуры предварительного подогрева металлизированных окатышей начинают более интенсивно протекать процессы их вторичного окисления, а также снижается привлекательность данной технологии с точки зрения технико-экономических показателей.

Таким образом, по расчетной скорости фильтрации, времени и температуре расплава и МО вычисляется глубина пропитки, что позволяет определить массовую скорость подачи МО и расплава.

Литература

1. *Теплофизические процессы, протекающие при формировании расходоуемых электродов из металлизированных окатышей / В.И. Чуманов, В.И. Потапов, И.В. Чуманов, В.В. Воинов // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2005. – №11. – С 14–17.*

2. *Потапов В.И. Теплообмен при фильтрации жидкости в капиллярнопористом теле с переменными параметрами системы // ИФЖ. – 1977. – Т.33. – №2. – С. 298–303.*

3. *Длительность процесса усвоения конверторной ванны металлизированных окатышей / В.И. Баптизманский, В.И. Душа, Б.М. Бойченко и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1986. – №10. – С. 33–35.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА СО ШЛАКОМ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

Г.И. Невьянцев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, Ю.И. Пашкеев

Исследование причин потерь металла с жидким шлаком, изучение кинетики оседания металла в шлаках необходимо как для технологии производства металлов, так и для переработки шлаков. Определение закономерностей удаления капель металла и металлической взвеси из шлаков является необходимым этапом в поиске и разработке способов эффективного уменьшения потерь металла со шлаками. Потери металла с отвальными шлаками особенно ощутимы в производстве ферросплавов. Однако ряд вопросов в этом разделе теории металлургических процессов является спорным и требует экспериментального подтверждения.

Сведения о причинах потерь металла при производстве углеродистого феррохрома немногочисленны. В работах Никулиной Л.Б., Дерябина А.А. с соавторами [1, 2] были определены потери металла с отвальными шлаками Актюбинского завода ферросплавов (АЗФ) и приведена доля потерь 0,5–4 % от массы металла. Разброс значений потерь металла был объяснен авторами различием в технологических параметрах плавки и, прежде всего, в температуре выпуска, а, следовательно, в вязкости выпускаемого шлака. В более поздней работе [2] на шлаках АЗФ были получены следующие данные: потери металла составили в среднем 3,3 % от выхода сплава за выпуск, в то время как на отдельных плавках они достигали 7,7 %. В работе Бобковой О.С. [3] указывается, что при обогащении твердого шлака Челябинского ферросплавного завода методом магнитной сепарации из всего содержащегося в шлаках феррохрома извлекается в виде корольков 22,6±43 % от общих потерь металла со шлаком, что составляет 10 % от выплавляемого феррохрома. Авторами настоящей статьи также была проведена магнитная сепарация отвальных шлаков производства углеродистого феррохрома ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» (ОАО ЧЭМК) в 2005г. Обогащению методом магнитной сепарации подвергали шлаки, измельченные до фракции менее 2,8 мм. Установлено, что в среднем потери металла с отвальными шлаками составляют около 3,5 % от массы шлака.

В научной и технической литературе потери металла с отвальными шлаками, разделение шлака и металла в ковше во время выпуска обычно объясняется с позиций вязкости шлакового расплава. Однако такие процессы как отделение затвердевшего шлака от металла, скорость осаждения ме-

таллических капель в шлаке, коагуляция металлической взвеси в шлаковом расплаве зависят полностью от сил межфазного сцепления на поверхности раздела фаз или происходят при их участии. В работе Прохоренко К.К. с соавторами [4] на основании результатов анализа удаления неметаллических включений из стали, сделан вывод о влиянии на процесс удаления межфазного взаимодействия неметаллических включений и жидкого металла. Попель С.И., Дерябин А.А., Бороненков В.Н. и др. в своих работах указывают, что роль межфазного взаимодействия на удаление из жидкого металла твердых частиц растет с уменьшением их размера.

На частицу, находящуюся в расплаве, действуют следующие силы: выталкивающая сила F_1 , сила сопротивления движению в жидкости F_2 и сила межфазного взаимодействия жидкости и частицы F_3 . Равновесие указанных сил определяется равенством:

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0. \quad (1)$$

Для крупных частиц значение F_3 мало по сравнению с F_1 и F_2 , и им можно пренебречь как бесконечно малой величиной. Тогда (1) для движущихся частиц преобразуется в уравнение Стокса:

$$U = \frac{2}{9} g R^2 \frac{\Delta \rho}{\eta}, \quad (2)$$

где U – скорость удаления частиц из расплава, R – радиус частицы, η – вязкость расплава, $\Delta \rho$ – разность плотностей шлака и металла.

Как было отмечено выше, уравнение (2) справедливо только для движущихся частиц, так как при его выводе используется сила сопротивления жидкости F_2 движущемуся в ней телу. Во взвешенном состоянии F_2 обращается в ноль, и на частицу действуют выталкивающая сила и сила межфазного взаимодействия.

Сведения о межфазном взаимодействии углеродистого феррохрома и шлака от его производства немногочисленны, но они дают возможность оценить вклад межфазной свободной энергии в процесс разделения металла и шлака.

С помощью метода микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) нами было проведено исследование поверхности раздела шлак–металл на образцах, отобранных из отвальных шлаков ОАО ЧЭМК. Результаты МРСА представлены на рис. 1. Исходя из характера кривых распределения

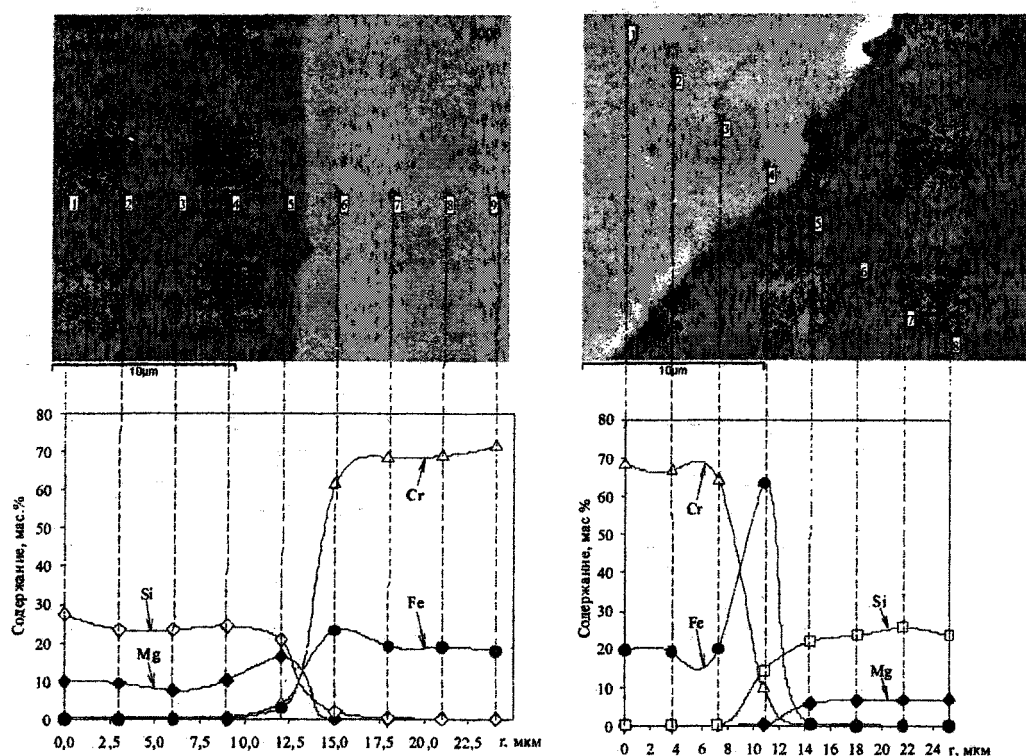


Рис. 1. Распределение элементов вблизи поверхности раздела шлак-металл.
 Цифры у точек – номера проб. Темное поле – шлак, светлое – металл.
 Состав металла, мас. %: Cr – 66,5; Si – 0,72; C – 8,87; P – 0,029; S – 0,024.
 Состав шлака, мас. %: MgO – 42,5; Al₂O₃ – 13,2; CaO – 0,45; SiO₂ – 39,5; Cr₂O₃ – 2,74; FeO – 0,83

элементов, можно сделать вывод о том, что между металлом и шлаком существует промежуточный слой толщиной 5–10 мкм, в котором содержание Cr, Fe, Mg, Si изменяется плавно. При отсутствии переходного слоя концентрация элементов в контактирующих фазах меняется скачкообразно. Эти результаты согласуются с данными, приведенными в монографии [5], в которой указывается на наличие промежуточного слоя между металлом и шлаком, и, на основании результатов анализа работы печи за восьмилетний период показано, что потери металла со шлаком в значительной степени зависят от количества содержащегося в шлаках MgO. Рассчитанное значение коэффициента парной корреляции $r = 0,873$ свидетельствует о высокой степени связи между содержанием Cr₂O₃ и MgO в шлаках.

Таким образом, чтобы установить зависимость межфазного взаимодействия металла и шлака от их состава, а также оценить влияние температуры, необходима методика эксперимента, позволяющая исследовать влияние различных факторов на величину межфазного взаимодействия.

Существует множество экспериментальных методов определения межфазного взаимодействия. Все они являются разновидностями капельного метода: рентгеновской капли [6]; оптического фотографирования капли одного расплава на поверхности другого [7]; выдавливания капли данно-

го расплава в другой [8]; определения массы капли, образующихся на конце металлического стержня в жидком шлаке [9] и измерения поверхностного натяжения взаимно насыщенных расплавов и угла контакта капли, расположенной в чашечке, с другим расплавом, покоящимся в кольцевом канале [10]. Наряду с определенными достоинствами каждому из этих методов присущи свои недостатки. Например, метод рентгеновской капли, предложенный С.И. Попелем совместно с О.А. Есиным и П.В. Гельдом в 1950 г. [6], позволяет по размерам капли, найденным по теньевым рентгеновским снимкам и плотностям сред непосредственно рассчитывать величину межфазного натяжения σ_{12} . Однако, в предложенном варианте изображение контура капли получается сильно размытым, что снижает достоверность результатов. Метод рентгеновской капли применим лишь к средам с существенно различающимися плотностями, причем плотность одной из них должна быть не слишком высокой ($\sim 5 \text{ г/см}^3$) [6].

В методе обращенного капилляра определяют межфазное натяжение по максимальному давлению при выдавливании капли одной жидкости в другую [8]. Он применен впервые для снятия электрокапиллярных кривых чугунов в шлаках. Однако его применение иногда ограничивается из-за трудностей в изготовлении удобных и стойких ячеек для высокотемпературных экспериментов.

Метод веса капель, отрывающихся с конца стержня, погруженного в расплав [9], позволяет вести опыты лишь при температуре плавления стержня, и имеет несколько пониженную точность.

Сравнительно широкое распространение получил и метод «капли на капле», предложенный Г.М. Микиашвили, Л.М. Цылевым и А.М. Самариным в 1957 г. [7]. В этом методе фотографируют каплю одного расплава на поверхности другого, и определяют угол контакта α (рис. 2). По величине этого угла и значениям поверхностных натяжений обеих фаз σ_1 и σ_2 рассчитывают величину σ_{12} , используя уравнение

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1\sigma_2 \cos \alpha}. \quad (3)$$

Для получения достоверных результатов необходимо в тех же условиях, в которых находят угол α , дополнительно определить величины σ_1 и σ_2 , соответствующие равновесию этих расплавов, что не всегда соблюдается. Кроме того, быва-

ет трудно закрепить каплю на жидкой поверхности на время установления и фотографирования. Последний недостаток устраняется в варианте метода, предложенном В.Н. Кожурковым и С.И. Попелем [10]. В нем капля располагается в чашечке, а вторая жидкость – в окружающем ее кольцевом канале (см. рис. 2). Определяются значения равновесного угла контакта α и отдельно поверхностного натяжения расплавов σ_1 и σ_2 , находящихся в равновесии.

Для оценки межфазного взаимодействия нами, как наиболее простой в аппаратном оформлении, а также обладающий достаточной точностью, был выбран метод неподвижной капли с подложкой в виде чашечки с окружающим ее кольцевым каналом, изготовленной из оксида алюминия [10]. Эксперименты проводились в печи, конструкция которой представлена на рис. 3.

Однако в процессе эксперимента было обнаружено, что шлак производства высокоуглероди-

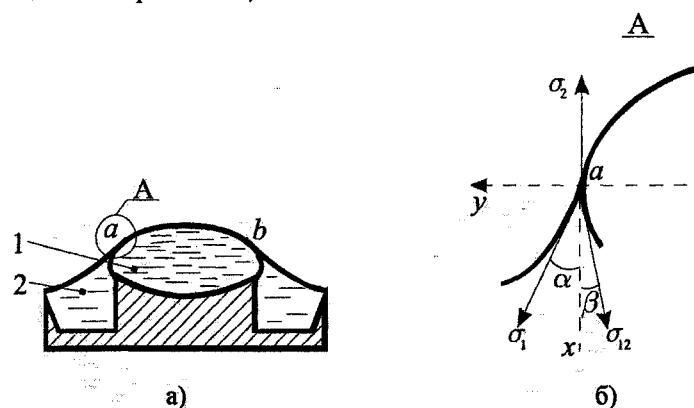


Рис. 2. Схема подложки, размещения жидкостей (а) и поверхностных сил (б)

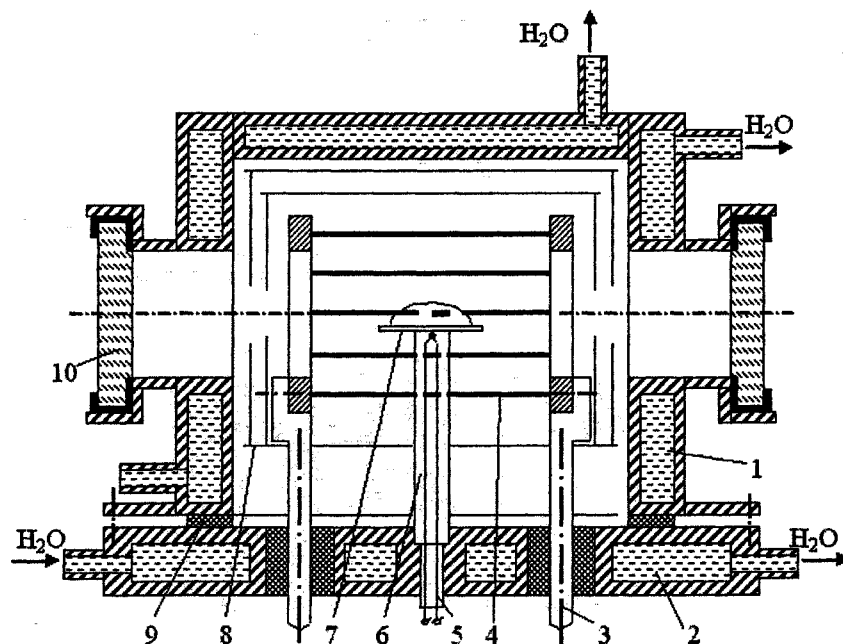


Рис. 3. Высокотемпературная печь:

1 – корпус; 2 – основание; 3 – токоввод; 4 – нагреватель; 5 – термопара; 6 – керамическая подставка; 7 – подложка с каплей металла; 8 – тепловой экран; 9 – уплотняющая прокладка; 10 – кварцевое стекло

стого феррохрома, находящийся в кольцевом канале вступает во взаимодействие с материалом подложки, и изменяет свой состав. Для предотвращения взаимодействия шлака с материалом чашечки нами была разработана подложка, конструкция которой позволяет предотвратить это взаимодействие и не допустить изменения состава шлака в процессе эксперимента (рис. 4).

Подложка 1 помещалась в чашечку из молибдена 3, и фиксировалась кольцом из вольфрамовой проволоки 2. Капля металла находится в подложке 1 и контактирует с жидким шлаком, находящимся в кольцевом канале между подложкой 1 и чашечкой 3. В результате пробного эксперимента с помощью МРСА было установлено, что BeO , из которого изготовлена подложка 1, переходит в шлак, и изменяет его состав. Для предотвращения взаимодействия шлака с материалом подложки, на подложку по поверхности контакта со шлаком методом вжигания был нанесен тонкий слой молибдена 4. Капля металла наплавлялась предварительно. Для эксперимента металл загружался на подложку, имея форму капли.

Нанесение молибдена на бериллиевую керамику методом вжигания основано на способности

тонкодисперсного молибдена при температуре порядка $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в нейтральной или восстановительной среде диффундировать в керамический материал и прочно соединиться с ним.

Молибденовая паста готовилась из тонкодисперсного порошка металлического молибдена и водного раствора поливинилацетатного клея (ПВА). Для приготовления молибденовой пасты готовили связку из одной объемной части ПВА и двух объемных частей дистиллированной воды. Связку добавляли к порошку металлического молибдена до сметанообразной консистенции.

Молибденовую пасту наносили на предварительно обезжиренную поверхность бериллиевой подложки. После нанесения пасты сушили в течение 1 часа в муфельной печи при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Охлаждали подложку вместе с печью, затем проводили вжигание в атмосфере защитного газа при температуре $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин.

Для увеличения площади контакта металла и шлака высота стенок молибденовой чашечки была выше относительно высоты подложки на 2 мм.

Разрез подложки со шлаком и каплей металла представлен на рис. 5.

Таким образом, взятая за основу методика,

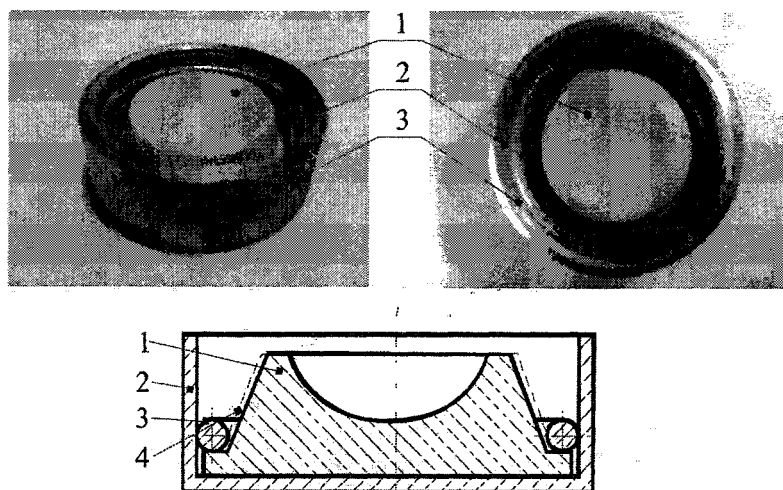


Рис. 4. Разработанная подложка для исследования межфазного взаимодействия «металл–оксидный расплав»: 1 – подложка из оксида бериллия, 2 – кольцо из вольфрамовой проволоки, 3 – чашечка из молибдена, 4 – молибденовый слой

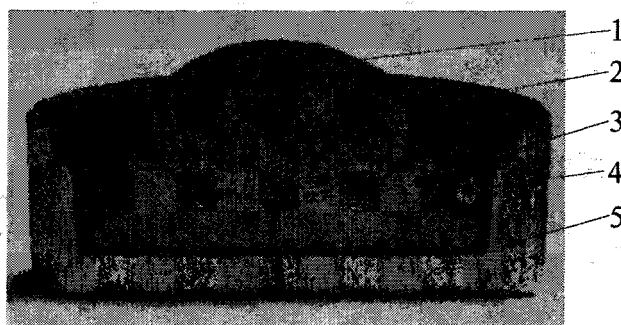


Рис. 5. Разрез подложки с каплей металла и шлаком: 1 – капля металла, 2 – шлак, 3 – подложка из оксида бериллия, 4 – кольцо из вольфрамовой проволоки, 5 – чашечка из молибдена

изложенная в работе [10], после доработки позволяет исследовать межфазное взаимодействие в технически трудноисследуемых высокотемпературных системах металл–шлак.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

Литература

1. Определение потерь хрома со шлаком от выплавки углеродистого феррохрома / Л.Б. Никулина, А.А. Дерябин, В.М. Журавлев и др. // В сб. «Шлаки черной металлургии, их переработка и применение». Труды УралНИИЧМ. – Свердловск, 1971. – Т.12. – С. 98–103.
2. Определение потерь углеродистого феррохрома со шлаками / Л.Б. Никулина, А.А. Дерябин, П.В. Аганичев, В.М. Журавлев // В сб. «Шлаки черной металлургии, их переработка и применение». Труды УралНИИЧМ. – Свердловск, 1973. – Т.17. – С. 112–115.
3. Бобкова О.С. Роль межфазного взаимодействия на границе металл–шлак при производстве рафинированного феррохрома из расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство, 1965. – С. 537–541.
4. Прохоренко К.К., Ищук Н.Я., Чебурко В.В. Неметаллические включения и процессы их удаления из жидкой стали // Вопросы производства стали: Сб. науч. тр. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 165–178.
5. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: Монография / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
6. Попель С.И., Есин О.А., Гельд П.В. К методике измерения межфазного натяжения при высоких температурах // ДАН СССР. – 1950. – Т.74. – С. 1097–1100.
7. Микиашвили Ш.М., Цылев Л.М., Самарин А.М. Свойства расплавов системы $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ // Физико-химические основы производства стали. – М.: Металлургиздат, 1957. – С. 423–432; Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1957. – №4. – С. 54–62.
8. Патров Б.П. О заряде и емкости двойного слоя в системе чугуна–шлак // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1961. – №7; Влияние марганца и кремния на электрокапиллярные свойства чугуна в расплавленном шлаке // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1962. – №1. – С. 48–51.
9. Дерябин А.А., Сайдуллин Р.А., Попель С.И. Определение межфазного натяжения жидких металлов со шлаком по весу капель // Заводская лаборатория. – 1970. – №3. – С. 292–293.
10. Некоторые вопросы теоретического и экспериментального исследования поверхностных явлений / С.И. Попель, В.В. Павлов, В.Н. Кожурков и др. // Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова Думка, 1968. – С. 91–105.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РУДНОГО И НЕРУДНОГО КОМПОНЕНТОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ВКРАПЛЕННЫХ ХРОМОВЫХ РУД

А.В. Роцин, В.Е. Роцин, А.Г. Рябухин, Ю.Н. Гойхенберг

Металлизация хромовой руды является начальной стадией восстановления при производстве феррохрома и начинается уже в верхних горизонтах руднотермических печей. Исследования процессов твердофазного восстановления металлов в кусковых рудах показали [1–4], что выделение металла при этом происходит не только на поверхности, но и в объеме кусков на значительном удалении от поверхности. Это вынуждает исследователей искать объяснения причин глубокого проникновения восстановителей в объем кусков руды. Наиболее распространенным является мнение о проникновении вглубь кусков газообразных восстановителей по трещинам, которыми разбиты рудные минералы [5].

Однако наши эксперименты [6, 7], выполненные по ранее не использовавшейся методике параллельного восстановления металлов из трех кусков одной руды газообразным монооксидом углерода, твердым углеродом графита или кремнием расплавленного ферросилиция, убедительно показали, что восстановление происходит только при наличии контакта руды с конденсированным восстановителем. Это подтверждает результаты термодинамических расчетов [5], согласно которым газообразный монооксид углерода не может восстановить металлы из кристаллических хромшпинелий. В то же время вопреки распространенному мнению о малой скорости протекания твердофазных реакций процесс восстановления быстро распространяется в объеме куска руды. Каналами распространения восстановительного процесса вглубь кусков действительно являются трещины, но они не могут служить путями проникновения ни жидкого, ни твердого, ни газообразного восстановителя, поскольку трещины рудных минералов заполнены нерудными минералами, выделение которых при природном старении руды и привело к развитию трещин. Восстановительный процесс развивается именно по заполненным трещинам, а имеющиеся поры и в рудных и в нерудных минералах при восстановительном нагреве быстро «залечиваются» и исчезают.

Более того, упомянутые наши эксперименты с рудами разных типов свидетельствуют о быстром распространении восстановительного процесса и во вкрапленных рудах, в которых рудные зерна полностью разобщены нерудной вмещающей фазой и не выходят на поверхность, где был бы возможен их непосредственный контакт с восстановителем.

Таким образом, возникает вопрос о роли нерудного компонента, являющегося вмещающей фазой по отношению к рудным зернам и заполняющей трещины рудных минералов, в распространении восстановительного процесса вглубь куска руды.

Целью данной работы является экспериментальное исследование взаимодействия рудного и нерудного компонентов вкрапленных хромовых руд и роли нерудных прослоек в распространении твердофазного восстановительного процесса.

Исследовали образцы кемпирсайской вкрапленной хромовой руды, подвергнутые твердофазной металлизации в экспериментах, описанных ранее [6, 7]. Исследование элементного состава фаз методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) проводили с использованием электронного растрового микроскопа JSM-6460LV фирмы JEOL с волновым и энергодисперсионным анализаторами, рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) – с помощью дифрактометра ДРОН-4.

В исходной руде (рис. 1) зерна хромшпинелида изометричны, разбиты сеткой трещин. Вторичные изменения проявляются в развитии нерудных минералов по трещинам и межзёренным промежуткам. Нерудные фазы представлены рыхлыми плохо полируемыми мелкими кристаллами разного состава. Химический состав рудного зерна (спектры № 1–4 и 9, 10) и нерудной фазы (5, 11, 12) руды приведен в табл. 1. Согласно результатам анализа рудное зерно образовано шпинелидом состава $(Mg_{0,82}Fe_{0,18})[Fe_{0,21}Al_{0,29}Cr_{1,5}O_4]$.

Прослойки и вкрапления «пустой» породы представлены преимущественно водными силикатами группы серпентина-хлорита $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ – $(Mg,Al,Fe)_3[Si_2O_5](OH)_4$, в небольшом количестве встречаются мелкие кристаллы карбонатов, хлоридов и сульфидов (спектры 6–8).

В результате восстановительного нагрева в контакте с конденсированными восстановителями (углеродом и кремнием) образцы руды приобретают зональное строение (рис. 2). На периферии образца структурные составляющие претерпевают ярко выраженные преобразования. В объеме нерудных прослоек, на границах рудных зерен и вмещающей фазы, а также внутри рудных зерен появляется множество мелких металлических частиц. Выделения металлических частиц внутри зерен шпинелида приурочены к кристаллографическим плоскостям и, как правило, сопряжены с выделениями новой оксидной фазы, отличающейся

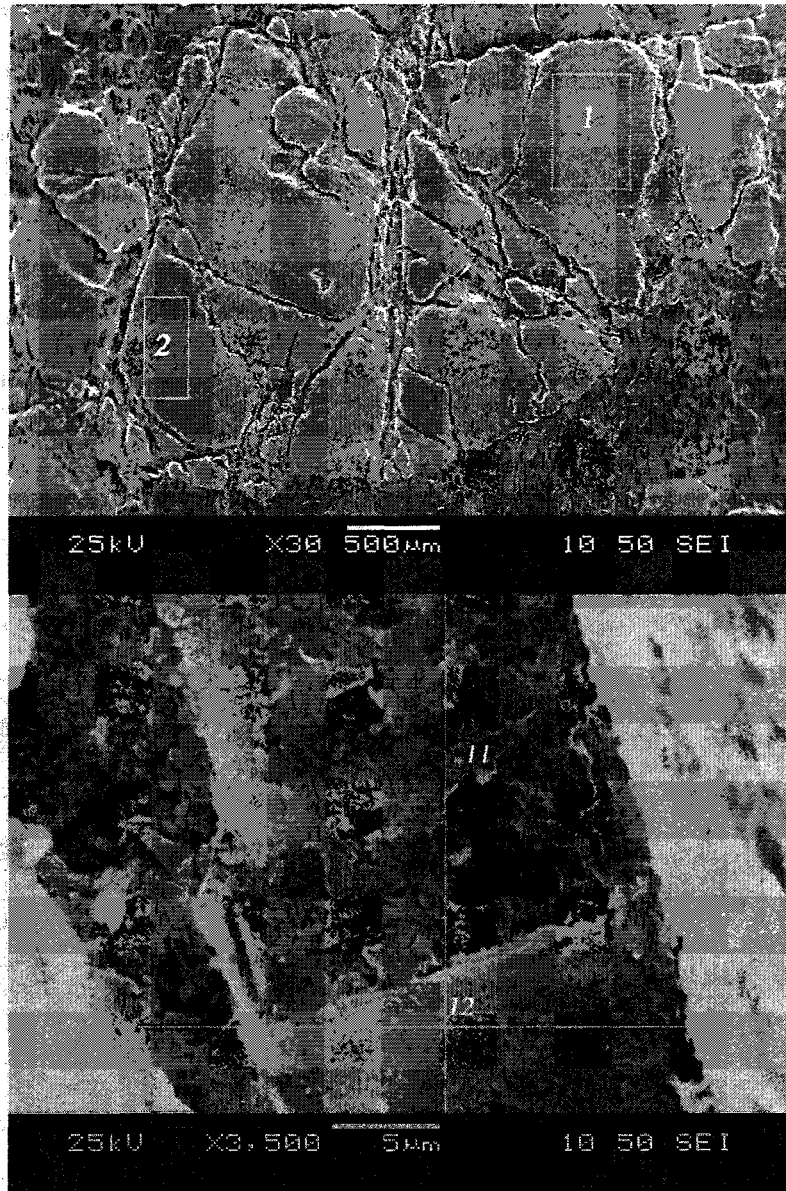


Рис. 1. Вкрапленная кемпирсайская руда в исходном состоянии: а – зерно хромшпинелида, б – нерудный материал в трещине рудного зерна. Цифры – места проведения анализа (табл. 1). Изображение во вторичных электронах

Таблица 1

Результаты определения химического состава (ат. %)													
кемпирсайской вкрапленной руды по данным РСМА (см. рис. 1)													
№ спектра	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe							
Spectrum 1	52,66	11,32	4,78		25,36	5,89	Рудное зерно						
Spectrum 2	54,25	11,17	4,82		23,87	5,89	Рудное зерно						
Spectrum 3	53,04	10,98	4,96		25,21	5,81	Рудное зерно						
Spectrum 4	54,23	10,73	4,93		24,37	5,74	Рудное зерно						
Spectrum 5	62,18	24,59		12,43		0,80	Силикатная фаза						
Spectrum 9	54,10	10,78	4,85	0,53	24,14	5,61	Рудное зерно						
Spectrum 10	53,70	10,85	5,17		24,46	5,82	Рудное зерно						
Spectrum 11	58,86	22,30		17,05	0,73	0,81	Силикатная фаза						
Spectrum 12	63,70	20,72		14,78	0,38	0,42	Силикатная фаза						
Состав отдельных мелких включений в нерудной фазе													
Spectrum	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Cr	Fe	Cu	Zn
Spectrum 6	68,05	19,47	0,29	2,51	0,77	1,29	0,81	2,33	0,30	3,07	0,76	0,12	0,24
Spectrum 7	74,36	14,54	0,52	1,77	0,23	1,14	1,07	3,77	0,29	1,60	0,39		0,32
Spectrum 8	61,77	21,24		4,64	0,81	2,49	0,95	3,06	0,41	3,60	0,84		0,19

от исходной более высоким рельефом и оптическими свойствами. Новообразованные фазы делят рудное зерно на все более мелкие блоки, сохраняющие в целом вид раздробленного исходного зерна. Границы структурных составляющих по сравнению с исходным состоянием утрачивают свою отдельность, трещиноватость (рис. 3). Согласно РСФА нерудное вещество в межзеренных промежутках перекристаллизовалось в минералы группы оливина – энстатита ($MgO \cdot SiO_2$), в подчиненном количестве встречаются кристаллы кордиерита $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и стекло. Нерудная фаза стала пластичной, хорошо полируемой.

В центральной части проб преобразования претерпевает главным образом нерудная составляющая, рудный минерал изменяется в меньшей степени. Преобразования в рудном минерале наблюдаются преимущественно по границам с нерудным веществом, а в объеме зерен наблюдаются чрезвычайно мелкие выделения металлических частиц (рис. 2б).

Меняется и состав хромшпинели на границе с исходной силикатной и новообразованной шлако-

вой фазами, что заметно проявляется в изменении оптических свойств. В проходящем свете вещество хромшпинели по краям зерен в тонких слоях меняет цвет от темно-бурого до золотисто-оливкового. В отраженных электронах это проявляется в виде более темной каймы, окружающей раздробленные блоки исходного рудного зерна (рис. 4).

Анализ состава фаз в точках, частично показанных на рис. 4, подтверждает неоднократно высказывавшееся мнение о выделении при твердофазном восстановлении металлических зародышей, состоящих в основном из железа (точки 3 и 7). Во всяком случае, металлические частицы размером 3...5 мкм, анализ которых удалось провести, это подтверждает (табл. 2). В то же время необходимо отметить относительно высокое содержание в этих металлических частицах никеля и кобальта, содержание которых в исходных фазах ниже чувствительности прибора.

В табл. 3 приведены результаты определения состава металлической, силикатной и разных уча-

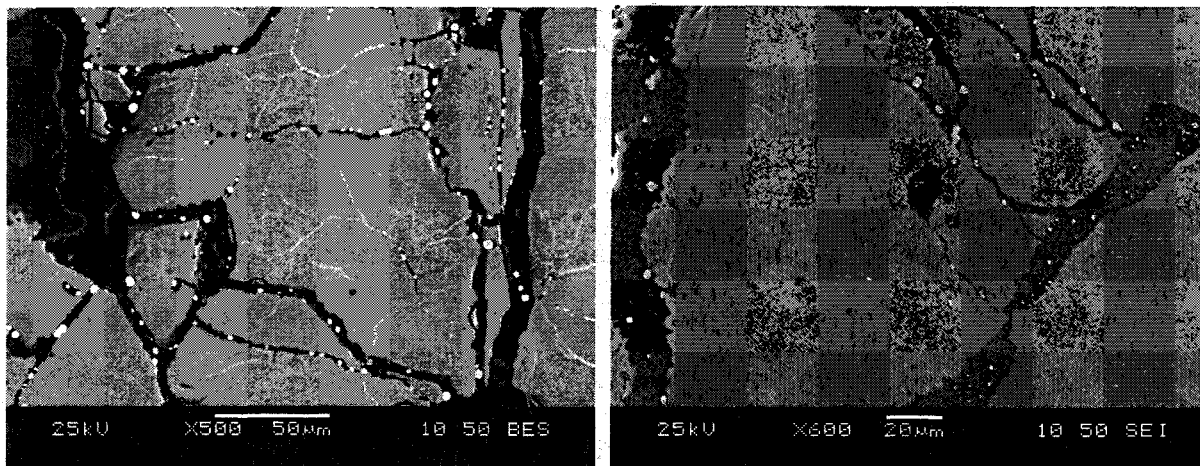


Рис. 2. Преобразования в рудных зернах и в силикатной фазе пустой породы в результате взаимодействия с твердым углеродом: а – у поверхности (отраженные электроны); б – в центре образца (вторичные электроны)

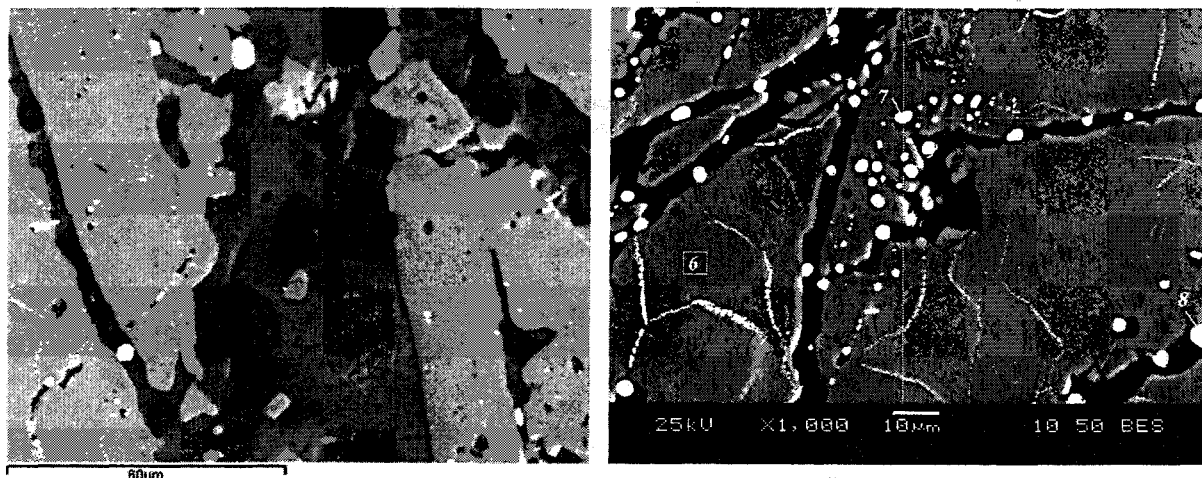


Рис. 3. Перекристаллизация нерудного вещества в трещинах рудного зерна в процессе восстановительного обжига. Вторичные электроны

Рис. 4. Изменения в рудных зернах на границе с нерудными прослойками. 6,7,8 – точки проведения РСМА фаз. Отраженные электроны

Таблица 2

Результаты определения химического состава фаз (к рис. 4)

All results in atomic%									
Spectrum	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Точка анализа
Spectrum 1	60.03	8.97	3.73		22.66	4.61			В объеме зерна
Spectrum 2					10.71	86.91	0.85	1.53	Металл. частица
Spectrum 3					6.49	91.65	0.53	1.34	Металл. частица
Spectrum 4	56.52	25.44		15.13	1.67	1.24			Силикатная фаза
Spectrum 5					2.92	90.10	0.78	6.20	Металл. частица
Spectrum 6	55.80	10.31	4.19		25.07	4.64			В объеме зерна
Spectrum 7					13.64	84.42	0.69	1.25	Металл. частица
Spectrum 8					5.48	92.53	0.50	1.48	Металл. частица

Таблица 3

Результаты определения химического состава фаз (к рис. 5)

All results in atomic%											
Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Co	Ni
Spectrum 1	59.82		11.59	4.82				22.13	1.64		
Spectrum 2	58.78		9.87	4.62				21.84	4.89		
Spectrum 3			2.13		1.02			7.15	88.56	0.24	0.92
Spectrum 4	57.72		25.13		14.25			2.33	0.57		
Spectrum 5	59.78		12.26	2.98	0.93			22.59	1.46		
Spectrum 6	58.90		12.31	4.52				21.49	2.79		
Spectrum 7			2.15		2.59			7.47	87.26		0.52
Spectrum 8	57.48		25.07		14.22			2.37	0.86		
Spectrum 9	64.86	0.78	2.51	3.51	24.85	1.58		1.69	0.21		
Spectrum 10	63.46	0.88	4.38	3.76	22.29	1.17	0.12	3.51	0.43		
Spectrum 11	58.41	0.51	13.20	2.92	21.52	0.70		2.25	0.49		

стков шпинельной фаз вблизи границы контакта шпинельного зерна с силикатной прослойкой в точках, представленных на рис. 5. Анализ результатов, представленных в табл. 2 и 3 показывает, что металлические частицы образованы в основном железом, содержат от 3 до 13 % (ат.) хрома и заметное количество никеля и кобальта. Обнаруживаемое в некоторых металлических частицах присутствие магния и кремния (точки 3 и 7, табл. 3) объясняется, по-видимому, погрешностями анализа – вследствие малых размеров металлических частиц в анализируемый объем попа-

дает некоторое количество вмещающей силикатной фазы.

В связи с наблюдаемым изменением состава шпинелида на границе с силикатной фазой, заполняющей трещины рудного зерна, провели более детальное исследование состава фаз у одной из таких границ (рис. 5 и 6). Согласно результатам анализа шпинельное зерно образовано магноферрохромпикатитом $(Mg_{0,955}Fe_{0,045})[Al_{0,34}Cr_{1,66}O_4]$. При этом содержание железа в шпинели уменьшается по мере приближения к силикатной прослойке. На удалении от границы (точка 2, табл. 3 и

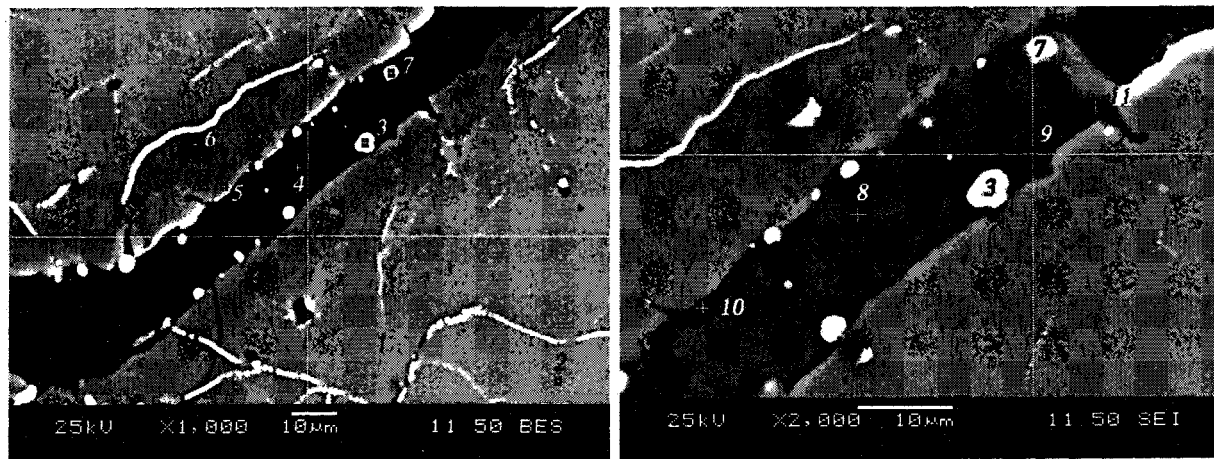


Рис. 5. Точки проведения анализа фаз: а – отраженные электроны, б – вторичные электроны

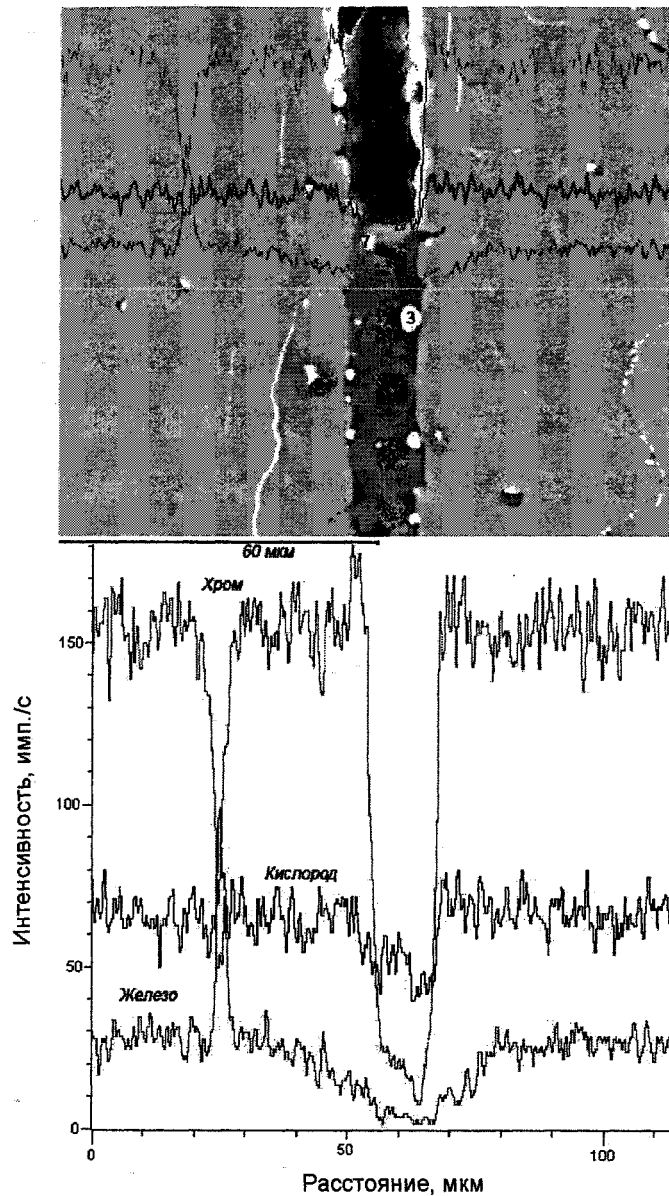


Рис. 6. Распределение элементов в контактирующих шпинельной и силикатных фазах

точка 6, табл. 2) содержание железа составляет 4,6...4,9 % (ат.), а по мере приближения к границе снижается примерно до 1,5% (точки 1,5 и 6, табл. 3). В то же время содержание магния увеличивается соответственно примерно от 9 % до 12 %, несколько возрастает и содержание алюминия. Содержание хрома в шпинели на разном расстоянии от силикатной прослойки практически не изменяется (рис. 6).

По данным РСФА в анализируемой силикатной прослойке присутствуют две фазы – кристаллы форстерита $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (точки анализа 4 и 8) и стекло (точки 8–10), содержащие оксиды кремния, магния и алюминия. В стекле в заметном количестве обнаруживаются калий и натрий, концентрация которых в руде ниже чувствительности прибора, а в форстерите присутствуют примеси хрома и железа.

В табл. 4 представлен расчет баланса кислорода по результатам анализа оксидных фаз. Из приведенных данных следует, что если даже принять все железо окисленным до Fe^{3+} , то и в этом случае шпинельная фаза за исключением точки 6–2, где обнаружено повышенное содержание хрома и пониженное содержание кислорода, содержит значительное количество «лишнего» кислорода. В то же время контактирующий с ней основной компонент силикатной фазы – форстерит имеет дефицит кислорода. По-видимому, дефицит кислорода присущ и стекловидному веществу, а разброс концентраций обусловлен малым количеством стекловидной фазы, в результате чего в анализируемый объем попадает некоторое количество шпинельной фазы.

Таблица 4

Расчет баланса кислорода в оксидных фазах

№ п/п	Номер спектра (в табл. 2 или 3)	Содержание компонентов, ат. %					
		Катионы металлов				Кислород	
		Me ¹⁺	Me ²⁺	Me ³⁺	Me ⁴⁺	содержание	отклонение
Шпинельная фаза							
1	Spectrum 1-2		8,97	31,00		60,03	+4,56
	Связано кислорода		8,97	46,50		55,47	
2	Spectrum 6-2		10,31	33,90		55,80	-5,36
	Связано кислорода		10,31	50,85		61,16	
3	Spectrum 1-3		11,59	28,54		59,82	+5,345
	Связано кислорода		11,59	42,85		54,47	
4	Spectrum 2-3		9,87	31,35		58,78	+1,885
	Связано кислорода		9,87	47,02		56,89	
5	Spectrum 5-3		12,26	27,09	0,93	59,78	+5,115
	Связано кислорода		12,26	40,54	1,86	54,66	
6	Spectrum 6-3		12,31	28,80		58,90	+3,390
	Связано кислорода		12,31	43,20		55,51	
Силикатная фаза (форстерит)							
7	Spectrum 4-3		25,13	2,90	14,25	57,72	-0,260
	Связано кислорода		25,13	4,35	28,50	57,98	
8	Spectrum 8-3		25,07	3,23	14,22	57,48	-0,875
	Связано кислорода		25,07	4,845	28,44	58,355	
Силикатная фаза (стекло)							
9	Spectrum 9-3	2,36	2,51	5,41	24,85	64,86	+3,355
	Связано кислорода	1,18	2,51	8,115	49,70	61,505	
10	Spectrum 10-3	2,02	4,50	7,70	22,29	63,46	+1,805
	Связано кислорода	1,025	4,50	11,55	44,58	61,655	
11	Spectrum 11-3	1,21	13,20	5,66	21,52	58,41	-6,945
	Связано кислорода	0,605	13,20	8,49	43,04	65,355	

Контакт фаз, в одной из которых имеется избыток кислорода относительно стехиометрии, а в другой дефицит, должен сопровождаться перемещением анионов кислорода из первой во вторую. Отток кислорода из шпинельной фазы в силикатную вызывает развитие в рудном зерне восстановительных процессов, распространяющихся от поверхности его контакта с силикатной фазой вглубь зерна.

Фактическое распределение кислорода и железа в силикатной прослойке и в зерне шпинели у поверхности контакта с силикатной фазой это подтверждает. В частности, молярная концентрация кислорода на границе с силикатной фазой изменяется скачком, хотя и в шпинели и в форстерите она должна быть одинаковой. Концентрация железа в пограничной области шпинели понижается постепенно, что связано с распространением восстановительного процесса в глубь зерна от поверхности контакта фаз. Молярные концентрации хрома и кислорода в зерне остаются практически неизменными, что свидетельствует о сохранении решетки шпинели при изменяющемся химическом составе.

Дефицит кислорода в силикатных фазах относительно стехиометрии должен компенсироваться отрицательно заряженными кислородными вакансиями. Источником таких вакансий является хи-

мическая реакция взаимодействия анионов кислорода с восстановителем на поверхности куска руды [8].

Так как силикатная фаза при температуре восстановления (1300 °С) находится в стеклообразном состоянии, то в ней отсутствуют границы кристаллов и другие места стока анионных вакансий. Поэтому силикатные прослойки служат каналами беспрепятственного распространения анионных вакансий от места их образования на поверхности контакта руды с восстановителем вглубь куска, и чем более развита их сеть, тем быстрее восстановительный процесс распространяется по объему руды. Движение анионных вакансий в кристаллической решетке, образованной противоположно заряженными ионами, невозможно без согласованного перемещения с ними электронов [9]. Электроны перемещаются в решетке, переходя от одного катиона к другому, и если на пути их движения встречаются катионы с большим сродством к электрону, то они увлекаются перемещающимся комплексом вакансия-электрон и транспортируются к месту стока вакансий [10, 11]. Видимо, таким образом в металлических зародышах концентрируются рассеянные в объеме шпинели никель и кобальт.

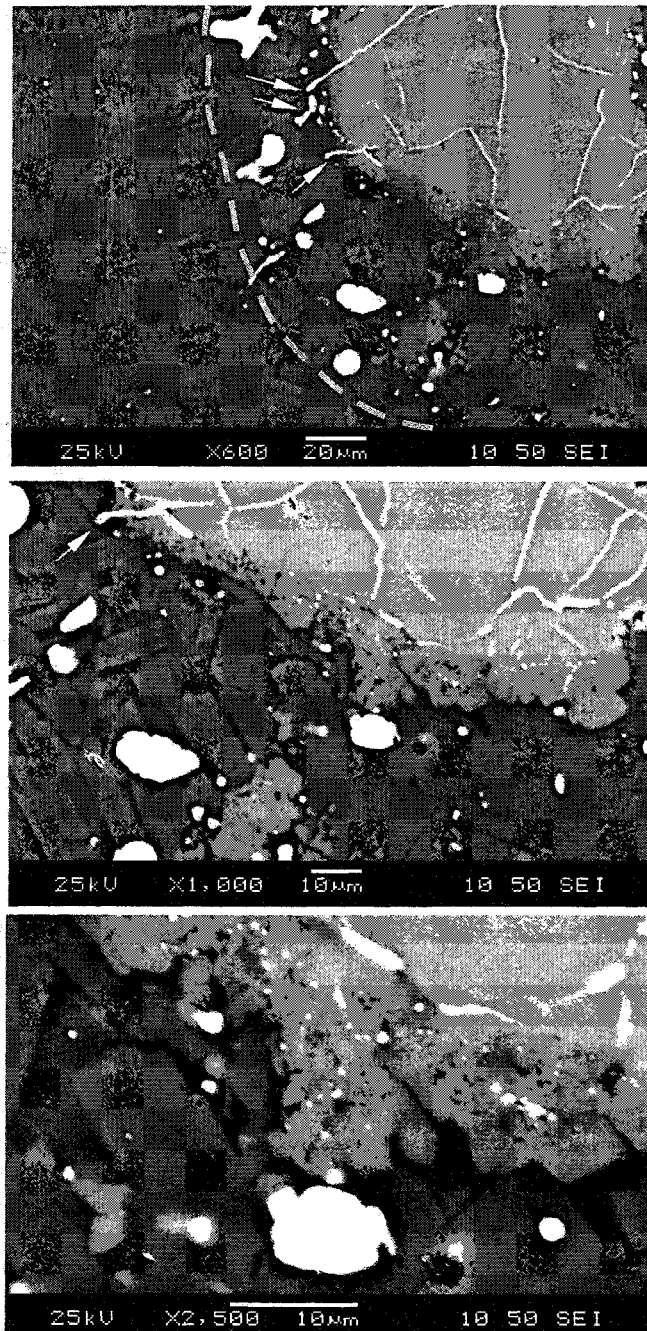


Рис. 7. Растворение трудновосстанавливаемой части шпинелида в силикатах нерудной фазы с последующим образованием форстерита. Вытравливание металлических частиц из зерна в шлаковую фазу (показано стрелками) и их сфероидизация в шлаке (пунктирной линией показаны примерные границы исходного зерна, реконструируемые по выделениям кристаллов форстерита и металлических частиц)

Переход кислорода из шпинели в силикатную фазу (или приход из нее заряженных анионных вакансий) уменьшает заряд катионов железа и хрома в решетке шпинели. Более высоким сродством к электрону обладает железо, поэтому шпинель обедняется железом, соответственно в ней увеличивается концентрация других катионов – магния, алюминия и, в меньшей степени, хрома. В результате уменьшения в шпинели концентрации катионов железа и хрома магноферрохромпикатит постепенно обогащается магнием и алю-

минием и превращается сначала в магнохромпикатит $Mg[Al_yCr_xO_4]$, а затем по мере восстановления хрома – в магнопикатит $Mg[Al_2O_4]$ и магнезию MgO . При наличии достаточного количества силикатной фазы магнопикатит и магнезия растворяются в стекле, а при охлаждении стекло кристаллизуется с образованием форстерита, энстатита, кордиерита (рис. 7 и 8). При недостатке растворителя (кремнезема) магнопикатит и магнезия являются остаточными оксидными фазами.

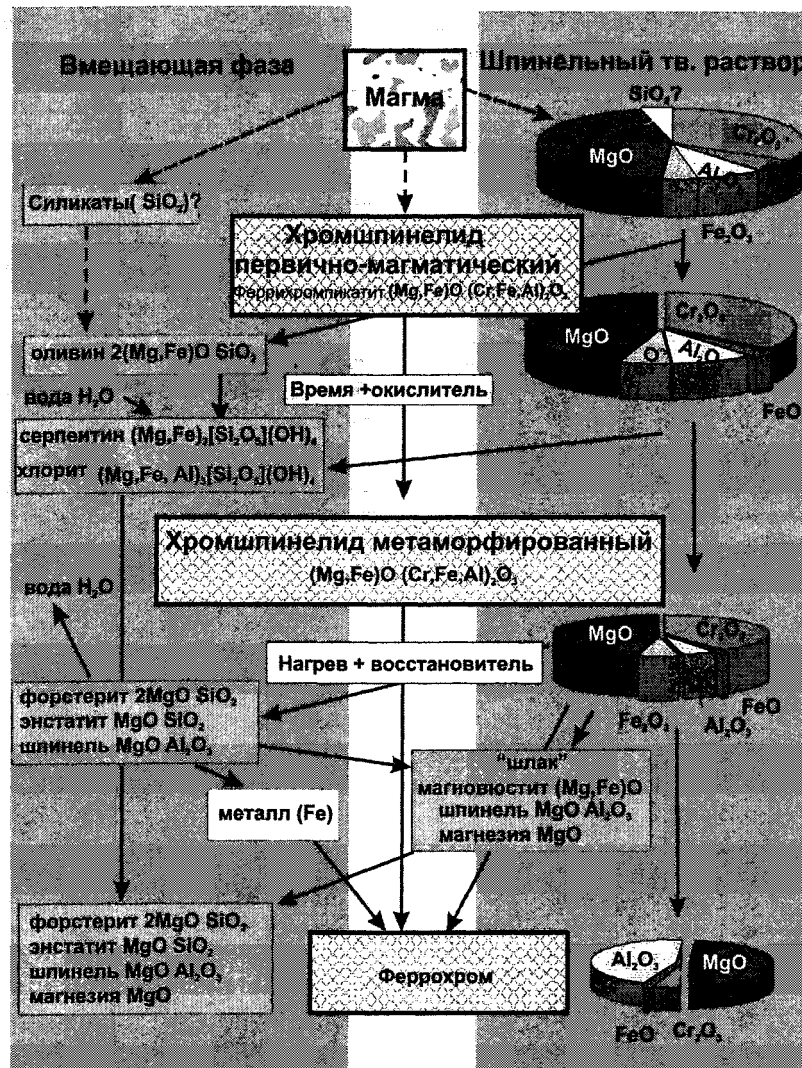


Рис. 8. Последовательность природного старения и превращений при восстановительном нагреве хромовых руд

Выводы

1. Нерудная фаза принимает активное участие в восстановительном процессе, являясь каналом быстрого распространения заряженных анионных вакансий, слияние которых на поверхности рудных зерен или дефектах кристаллического строения ведет к восстановлению железа и хрома, а также превращению магноферрохромпикатита $(Mg,Fe)[Fe,Al,CrO_4]$ в магнопикатит $Mg[Al_2O_4]$.

2. Более быстрое распространение заряженных анионных вакансий в нерудном компоненте по сравнению с рудным минералом можно объяснить меньшей концентрацией стоков вакансий, обусловленной отсутствием границ и дефектов кристаллического строения в стекловидном при температуре восстановления веществе нерудной фазы и малой концентрацией в нем восстанавливаемых катионов.

3. Заряженные анионные вакансии «буксируют» рассеянные в нерудном и рудном веществе катионы легко восстанавливаемых металлов к местам стоков. Это приводит к накоплению в металлических зародышах рассеянных в объеме относительно легко восстанавливаемых никеля и кобальта.

4. Нерудная фаза выступает растворителем невосстанавливаемого остатка шпинелида (магнопикатита). В зависимости от соотношения количеств исходной силикатной фазы и невосстанавливаемого шпинельного остатка формируется новая оксидная фаза (шлак), включающая форстерит, кордиерит, магнопикатит и стекло.

Литература

1. Кадарметов Х.Н., Русаков Л.Н. Особенности восстановления кусковых хромовых руд // Известия АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1964. – №4. – С.17–19.

2. Кадарметов Х.Н. Восстановление окислов железа и хрома по глубине куска хромовой руды // Известия АН СССР. Металлы. – 1975. – №6. – С. 94–99.
3. Кадарметов Х.Н., Поволоцкий В.Д. Образование зародышей металла и шлака при твердофазном углетермическом восстановлении хромовых руд // Известия АН СССР. Металлы. – 1987. – №3. – С. 19–21.
4. Особенности структуры и карботермического восстановления уральских хромовых руд / А.В. Сенин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, О.А. Толканов // Вестн. Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер. «Металлургия». – 2003. – Вып. 3. – № 2(18). – С. 7–13.
5. Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. и др. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
6. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд / В.Е. Роцин, Н.В. Мальков, А.В. Роцин, А.В. Речкалова // Электromеталлургия. – 1999. – № 11. – С. 22–30.
7. Роцин В.Е., Роцин А.В., Мальков Н.В. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд // Электromеталлургия. – 2000, № 6. – С. 38–44.
8. Роцин А.В., Роцин В.Е. Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами // Металлы. – 2003. – №4. – С. 3–9.
9. Роцин А.В., Роцин В.Е. Термовосстановительные диссоциация и сублимация – этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов // Металлы (в печати).
10. Роцин В.Е., Роцин А.В., Рябухин А.Г. Электрическая проводимость и перенос массы в кристаллических оксидах // Металлы (в печати).
11. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. Том II. – М.: Металлургия, 1995. – 450 с.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛА КУЗНЕЧНЫХ СЛИТКОВ ДЛЯ КРУПНОТОННАЖНЫХ ПОКОВОК

В.Г. Зинченко, В.Е. Роцин, Н.В. Мальков

В машиностроительном концерне «ОРМЕРО-ЮУМЗ» хромоникелевую сталь марок 60ХН и 34ХН1М для крупнотоннажных поковок выплавляют в дуговой сталеплавильной печи ДСП-50. Раскисление полупродукта производят в ковше, ковш с металлом передают в агрегат комплексной обработки стали (АКОС), где вновь сформированный шлак обрабатывают коксиком и алюминием. Алюминий для окончательного раскисления и регулирования величины зерна вводят в виде проволоки трайб-аппаратом. Металл разливают в кузнечные слитки массой 6...40 тонн. Из слитков куют заготовки для прокатных валков, валов редукторов и др.

В 2003 г. брак кузнечных слитков по трещинам составил 1,42 %, а брак поковок по трещинам и по внутренним дефектам, обнаруженным при УЗК, соответственно 1,19 и 2,10 %. Было забраковано более 500 тонн металла.

Известно, что при производстве кузнечных слитков и изделий из них отрицательное воздействие вредных примесей проявляется при кристаллизации слитка, первых операцияхковки и при эксплуатации готовых изделий. От содержания в металле S, P, As, Sn, Zn, Pb и других вредных примесей во многом зависит уровень технологической пластичности. В готовых изделиях их содержанием определяется комплекс механических свойств, долговечность и надежность работы изделий.

Ранее [1, 2] показано, что при обработке жидкой стали комплексным Ca-Mg-Ba-Al-Si-PЗМ-содержащим модификатором происходит снижение содержания в стали не только неметаллических включений, но и вредных примесей, а также в значительной степени уменьшается химическая неоднородность крупных слитков. Снижение в результате модифицирования содержания фосфора на 0,002...0,006 % отмечается авторами [3, 4]. Считают, что при введении в сталь PЗМ происходит образование тугоплавких соединений с цветными металлами и снижается их содержание в стали [5, 6]. Известно также, что эффективность обработки стали высокоактивными элементами зависит от технологии введения их в сталь. Показано [7-9], что высокоактивные элементы более эффективно вводить как можно ближе к началу затвердевания расплава.

В данной работе оценивалась влияние на качество металла кузнечных слитков и поковок технологии введения комплексного модификатора в металл. Модификатор, содержащий (мас. %): 10...12 % Ca, 1...1,5 % Mg, до 4 % Ba, до 2 % Al,

45...50 % Si, 10...12 % PЗМ, остальное Fe, вводили в виде порошковой проволоки в металл при обработке его в АКОСе, в процессе наполнения изложницы, а также в процессе наполнения изложницы с одновременной продувкой металла в изложнице аргоном.

Модифицирование металла в АКОСе проводили после раскисления алюминием. Проволоку, содержащую модификатор, вводили в металл трайб-аппаратом. Расход модификатора составлял 800 г/т.

При модифицировании в процессе наполнения изложницы модификатор вводили трайб-аппаратом в изложницу вместимостью до 33,6 т по мере ее наполнения. Расход модификатора составлял 600 г/т. Отливали два сравнительных слитка – один с модифицированием, второй без модифицирования.

При обработке жидкого металла в изложнице комплексным модификатором с одновременной продувкой металла аргоном подавали через отверстие в поддоне (рис. 1) в течение всего времени наполнения изложницы металлом. Расход модификатора составлял 450 г/т, а аргона 5...8 л/мин при давлении 3 атм.

Из опытных слитков были откованы заготовки для валков горячей прокатки. При контроле качества поверхности поковок и при ультразвуковом контроле (УЗК) брака в опытном металле не обнаружено. Это свидетельствует о достаточной технологической пластичности металла опытных слитков.

От шеек заготовок валков изготовили поперечные темплеты для проб металла на химический анализ, исследований макро- и микроструктуры, неметаллических включений и механических свойств. Схема отбора проб позволила оценить качество металла по высоте и сечению слитка. Загрязненность стали неметаллическими включениями оценивали металлографическим методом по максимальному баллу (ГОСТ-1778).

Анализ серных отпечатков темплетов от двух слитков одной плавки показал более низкое содержание и более равномерное распределение серы в случае модифицирования металла в изложнице по сравнению с необработанным металлом.

Покówki из слитков, не прошедших обработку модификатором, оказались более загрязненными и сульфидными (рис. 2) и оксидными (рис. 3) включениями. Неметаллические включения состояли из деформированных сульфидов и хрупких оксидов, распределенных в строчки. В модифицированном

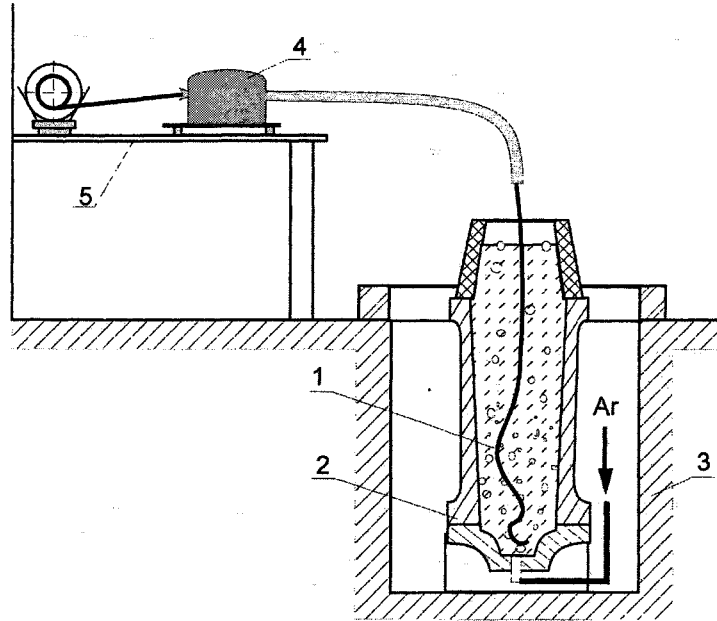


Рис. 1. Схема введения модификатора в изложницу: 1 – проволока с модификатором, 2 – изложница, 3 – разливочная канава, 4 – трайб-аппарат, 5– разливочная площадка

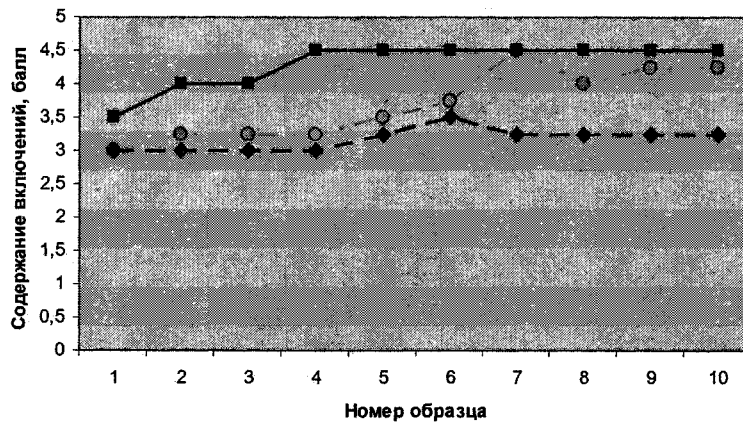


Рис. 2. Загрязненность стали сульфидными включениями:
 ■ – без модифицирования, ● – модифицирование в ковше,
 ◇ – модифицирование в слитке; 1 – поверхность слитка, ... 10 – центр слитка

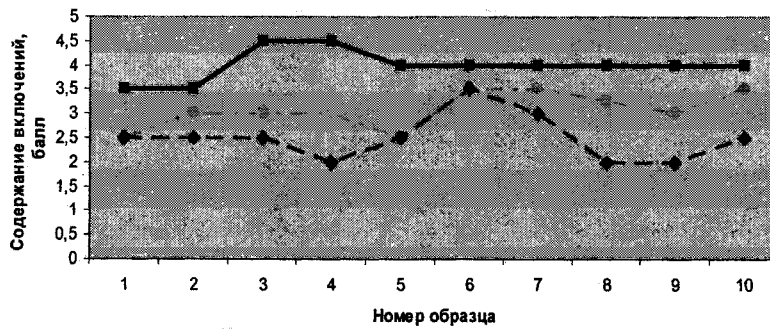


Рис. 3. Загрязненность стали оксидными включениями:
 ■ – без модифицирования, ● – модифицирование в ковше, ◇ – модифицирование в слитке;
 1 – поверхность слитка, ... 10 – центр слитка

металле оксиды наблюдались практически только в составе малодеформированных оксисульфидов сложного состава (рис. 4).

Химический состав опытного и сравнительного металла, в частности, содержание серы, фосфора и цветных металлов, определяли в образцах, соответствующих трем горизонтам по высоте слитка (подприбыльный, средний и донный) и трем точкам поперечного сечения слитка (поверхность, половина радиуса, центр).

Результаты химического анализа проб металла, модифицированного при обработке стали 60ХН в АК0Се, приведены в табл. 1.

Установлено, что снижение содержания в металле фосфора в результате модифицирования составило в среднем 0,006 % абсолютных или 25 % относительных, серы – соответственно 0,003 % и 18,7 %, мышьяка – 0,0034 % и 28,2 %, олова – 0,0017 % и 22 %, цинка – 0,0059 % и 68 % и свинца – 0,0017 % и 20,7 %.

Уменьшение содержания фосфора и цветных металлов обусловлено, по-видимому, тем, что содержащиеся в комплексном модификаторе ЦЗМ и РЗМ обладают высоким химическим сродством к этим элементам [6] и образуют в жидком металле химические соединения, которые, возможно, частично удаляются из жидкого металла.

Распределение фосфора в слитках обычного металла и модифицированного во время наполнения изложницы приведено на рис. 5.

Содержания в металле мышьяка, олова и цинка в металле перед модифицированием во время разливки (плавочная проба) составило соответственно (мас. %): 0,0062; 0,0047 и 0,0040. В металле слитка, обработанного в процессе разливки порошковой проволокой, содержание этих примесей было следующим: мышьяка – 0,0056 %, олова – 0,0048, цинка – 0,0041 %.

Изменился характер распределения фосфора в металле из подприбыльной части слитка. Наиболее высокое содержание фосфора обнаруживается в металле осевой части слитка. Среднее содержание фосфора, олова, цинка в поковке из немодифицированного слитка осталось на уровне содержания их в плавочной пробе, а максимальное содержание фосфора характерно для пробы, соответствующей половине радиуса подприбыльного темплета.

Результаты контроля содержания фосфора в модифицированном и продутом аргоном в изложнице металле приведены на рис. 6. Установлено снижение содержания фосфора на 0,002 % (изменилось с 0,013 до 0,011 %) абсолютных или на 15 % относительных в опытном слитке. Среднее

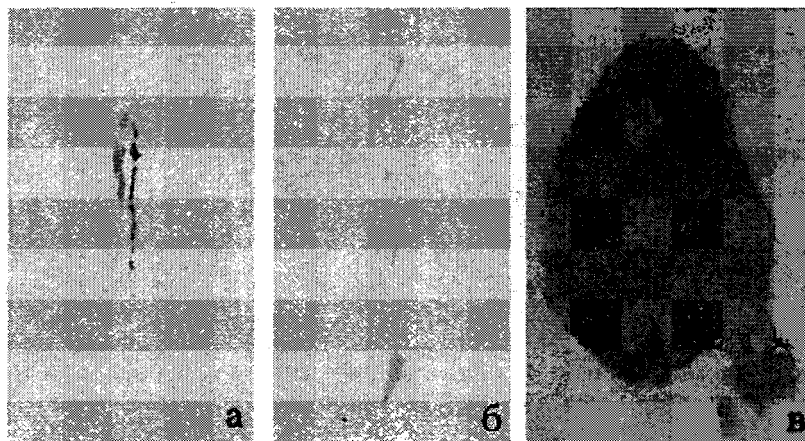


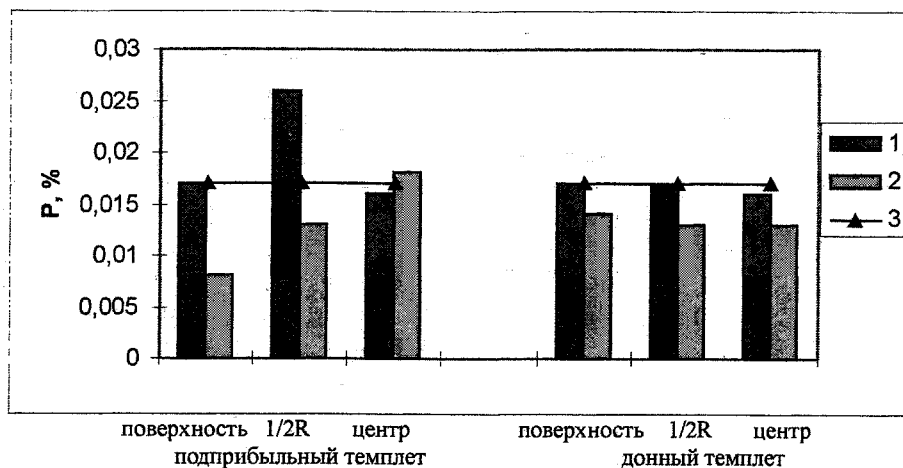
Рис. 4. Влияние модифицирования на неметаллические включения:
а – металл без модифицирования (×100), б – модифицирование в АК0Се (×100),
в – модифицирование в изложнице (×600)

Таблица 1

Содержание вредных примесей в металле, модифицированном в АК0Се

Проба металла	Содержание, мас. %					
	P	S	As,%	Sn,%	Zn,%	Pb,%
Перед модифицированием	0,021–0,026		0,0072–0,0140	0,0074–0,0094	0,0043–0,0207	0,0034–0,0062
	0,024		0,0117	0,0077	0,0086	0,0058
Из струи при разливке	0,017–0,020	0,013–0,020	0,0062–0,0112	0,0049–0,0070	0,0009–0,0047	0,0034–0,0054
	0,018	0,016	0,0085	0,0062	0,0024	0,0041
Из слитка	Не опр.	0,012–0,017	0,0068–0,0110	0,0046–0,0081	0,0013–0,0037	0,0030–0,0049
		0,013	0,0084	0,0060	0,0023	0,0038
Изменение: абсолютное относит.	0,006	0,003	0,0034	0,0017	0,0059	0,0017
	25,0	18,7	28,2	22,0	68,0	20,7

Числитель – пределы содержания в металле пяти плавок, знаменатель – среднее значение.



1 – слиток без модифицирования, 2 – модифицированный 600 г/т, 3 – содержание фосфора в плавочной пробе с разливки

Рис. 5. Распределение фосфора по высоте и сечению слитка

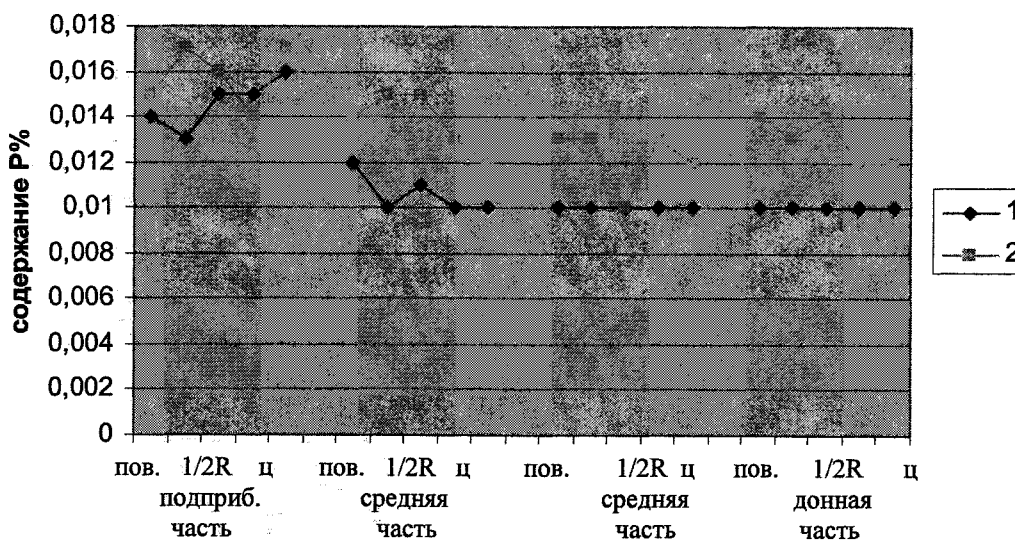


Рис. 6. Изменение содержания фосфора по сечению и высоте опытного (1) и сравнительного слитков (2) стали 34ХН1М

содержание фосфора в обычном слитке осталось на уровне плавочной пробы. Среднее содержание фосфора в обычном слитке осталось на уровне плавочной пробы. Распределение фосфора в опытном слитке более равномерно по сравнению с контрольным слитком. Наиболее загрязнен фосфором металл из осевой части подприбыльного темплета.

Широко распространенное [5–7] мнение о том, что ЦЗМ и РЗМ связывают цветные металлические примеси в неметаллические включения базируются на анализе термохимических констант реакций взаимодействия [8]. Однако прямых экспериментальных доказательств присутствия цветных металлов в неметаллических включениях нам неизвестно. Учитывая это, ряд проб из слитков модифицированного и немодифицированного металла марки 60ХН исследовали при помощи элек-

тронного растрового микроскопа JEOL JSM-6460LV, снабженного волновым и энергодисперсионным анализаторами.

С использованием волнового анализатора обнаружено присутствие цветных металлических примесей в металлической матрице немодифицированного слитка, а в металлической матрице модифицированного металла эти примеси не обнаружены. В то же время анализ сложных комплексных включений в слитке модифицированного металла позволил обнаружить цветные металлы в составе включений (рис. 7 и 8).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что вредные примеси и цветные металлы при обработке стали порошковой проволокой связываются высокоактивными элементами, содержащимися в модификаторе, и частично удаляются в

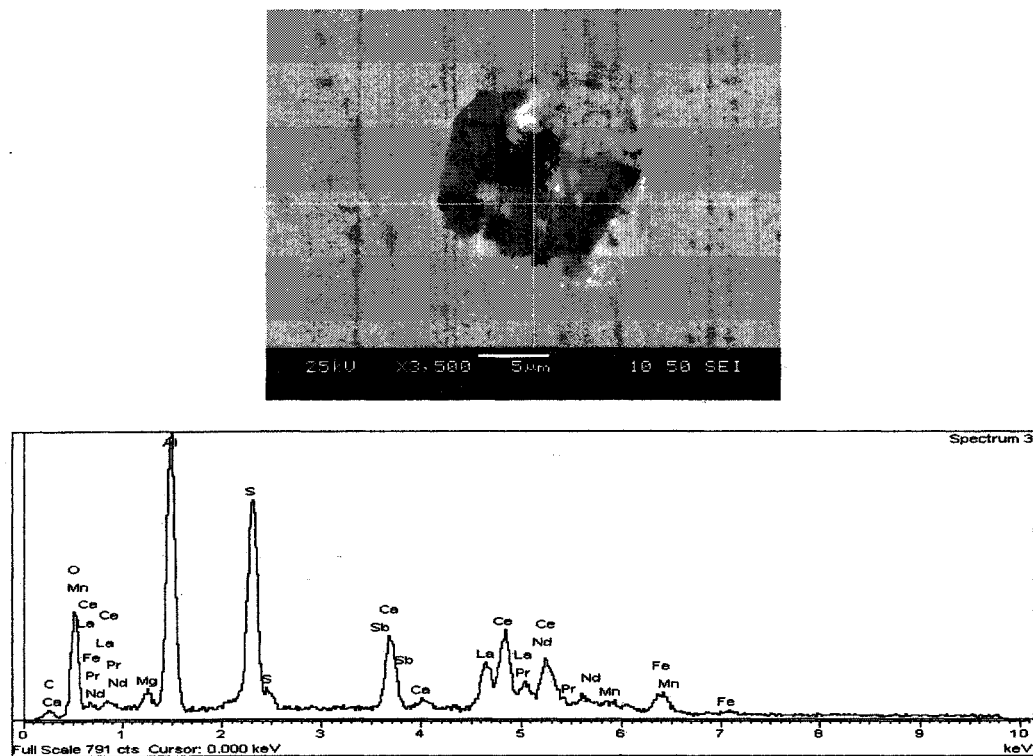


Рис. 7. Вид комплексного включения, содержащего сурьму, в слитке модифицированного металла и энергетический спектр элементов в точке анализа (отмечена на фотографии)

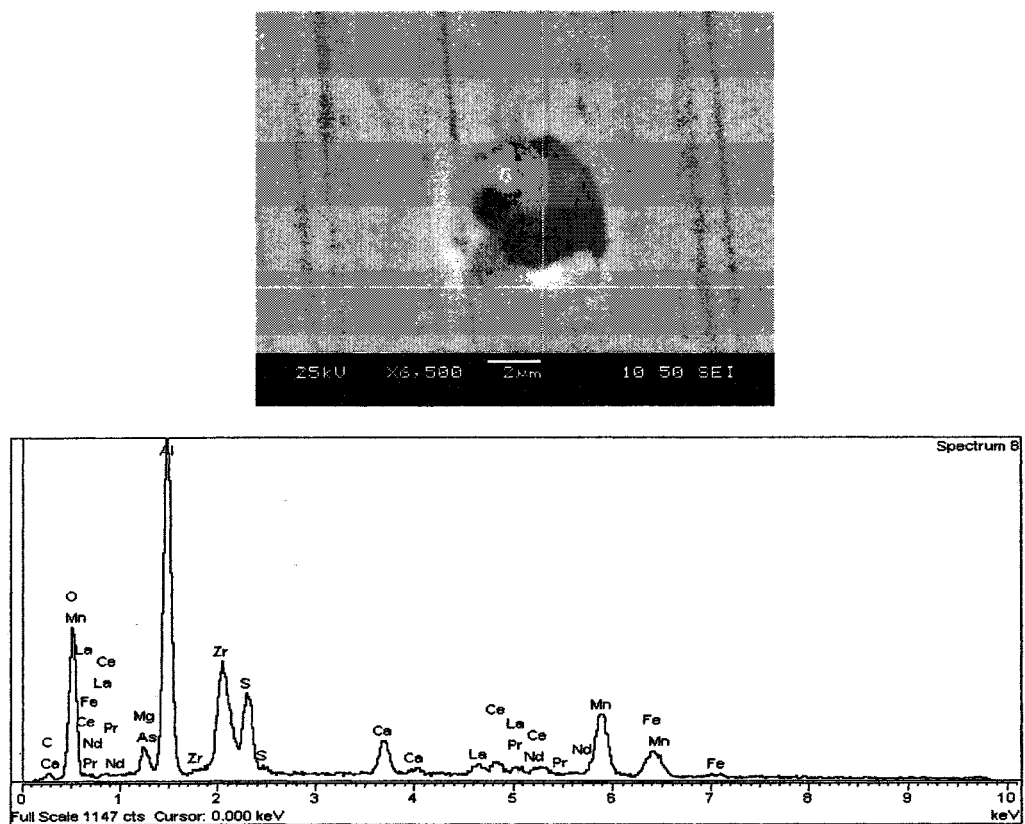


Рис. 8. Вид комплексного включения, содержащего мышьяк, в слитке модифицированного металла и энергетический спектр элементов в точке анализа (отмечена на фотографии)

виде продуктов их взаимодействия. В связи с этим, чем раньше модификатор попадает в металл, тем больше удаляется цветных металлов и вредных примесей. Наиболее благоприятные условия для удаления цветных металлов реализуются при введении модификатора во время обработки расплава в АКОСе. При обработке металла модификатором в изложнице образовавшиеся продукты взаимодействия удалиться не успевают даже при продувке аргоном, но, являясь готовыми подложками, изменяют характер первичной кристаллизации слитка. Об этом свидетельствует изменение характера расположения примесей по сечению и высоте слитка.

Механические свойства металла поковок из стали 60ХН без модифицирования (вариант 1), с модифицированием в ковше на АКОСе (вариант 2) и с модифицированием в изложнице (вариант 3) приведены в табл. 2, а в табл. 3 приведены механи-

ческие свойства стали 34ХН1М, обработанной по тем же вариантам, а также модифицированной в ковше на АКОСе силикокальцием с последующим модифицированием в изложнице комплексным модификатором и продутой аргоном (вариант 4).

Установлено, что наиболее существенное изменение прочностных и пластических свойств стали 60ХН произошло в результате модифицирования металла в ковше на АКОСе. Это, по-видимому, обусловлено заметным уменьшением содержания в металле вредных примесей и цветных металлов. Модифицирование металла в процессе наполнения изложницы не приводит к изменению прочностных характеристик, наблюдается незначительное повышение пластических свойств, зато существенно снижается анизотропия свойств металла в продольном и поперечном направлении. Это также косвенно свидетельствует об изменении характера первичной кристаллизации слитка.

Механические свойства металла поковок из стали 60ХН

Таблица 2

Вариант	Номер плавки	Расход модификатора, кг/т	σ_T	σ_B	δ	Ψ	НВ	КСУ ₊₂₀ , кг/см ²
			кг/мм ²	кг/мм ²	%	%		
1	402-1	0	38,0	82,5	17,0	23,0		2,9
	402-2	0	41,0	87,5	16,5	25,0		3,4
	34-440-2	0	44,0	84,0	16,5	27,0		2,2
	Среднее	0	41,0	84,7	16,7	25,0		3,15
2	34-193-60ХН	0,584	55,0	97,0	15,0	50,0	247	3,65
	34-291-60ХН	0,779	65,0	91,0	15,0	23,0	255	3,0
	Среднее		60,0	94,0	15,0	36,5	251	3,325
	Изменение по сравнению с обычным		+19,0 +46,3%	+9,3 +11%	-1,7 -10%	+11,5 +46%		+0,505 +17,9%
3	34-440-1-60ХН	0,615	37,0	75,0	20,5	40,5		3,4
	35-225-1-60ХН	0,450	44,0	83,5	13,5	24,5		2,05
	Среднее		40,5	79,25	17,0	32,5		2,72
	Изменение по сравнению с обычным		0	-5,45 -6,4%	+0,3 2%	7,5 30%		-0 0%

Числитель – абсолютное изменение, знаменатель – относительное.

Механические свойства металла поковок из стали 34ХН1М

Таблица 3

Вариант выплавки	Номер плавки	Расход модификатора, кг/тн		σ_T , кг/мм ²	σ_B , кг/мм ²	δ , %	Ψ , %	НВ	КСУ ₊₂₀ , кг/см ²
		СК-30	ЦЗМ+РЗМ						
1	35-299-1	0	0	52,0	70,5	21,0	57,5	-	12,6
				51,0	68,5	12,0	22,0		8,15
				1,02	1,03	1,75	2,61		1,55
2	35-391-2	1,0	0	37,5	62,5	26,8	57,5	175	10,2
				44,5	74,0	21,0	45,5	207	6,45
				0,84	0,84	1,28	1,26		1,58
3	35-299-2	0	0,6	51,0	71,0	21,5	65,0	201	12,8
				48,5	68,5	20,0	51,0	187	6,15
				1,05	1,04	1,07	1,27		2,08
4	35-391-1	1,0	0,6	38,5	61,0	27,0	59,0	179	10,8
				36,8	60,5	26,3	56,5	174	8,3
				1,05	1,01	1,03	1,04		1,30

* К – коэффициент анизотропии. Числитель – продольные образцы, знаменатель – поперечные.

Таким образом, при модифицировании ЦЗМ- и РЗМ-содержащей лигатурой происходит снижение содержания серы, фосфора и цветных металлов, а также изменяется характер их распределения по сечению и высоте слитка. Эффективность обработки стали высокоактивными элементами зависит от технологии их введения в сталь. При обработке расплава в АК0Се достаточно времени не только для связывания, но и удаления вредных примесей и цветных металлов. При модифицировании в изложнице вредные примеси практически не удаляются, но распределение их становится более равномерным, что благоприятно влияет на технологическую пластичность и механические свойства стали. Позднее введение РЗМ-содержащего модификатора в изложницу позволяет уменьшить его расход.

Литература

1. Зинченко В.Г., Судоргин И.В. Внепечная обработка валковой стали комплексными модификаторами. Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XII Международной конференции. – Изд-во ЮУрГУ, 2004.
2. Зинченко В.Г., Судоргин И.В., Роцин В.Е. Обработка комплексным модификатором стали 60 ХН для крупнотоннажных слитков / Электрометаллургия (в печати).
3. Голубцов В.А. и др. Рациональная технология модифицирования стали / В.А. Голубцов, Л.Л. Тихонов, В.И. Тазетдинов, А.А. Воронин, И.А. Романцов, В.Е. Роцин // Национальная металлургия. – 2003. – №3. – С. 96–102.
4. Голубцов В.А. и др. Происхождение неметаллических включений и пути снижения загрязненности ими металла / В.А. Голубцов, А.А. Воронин, Т.В. Тетюева, В.Е. Роцин, Р.Г. Усманов // Металлург. – 2005. – №4. – С. 73–77.
5. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролигирование чугуна и стали. – М.: Металлургия. – 1986. – 272 с.
6. Рябчиков И.В. Ферросплавы с редкоземельными и щелочноземельными металлами. – М.: Металлургия, 1983. – 272 с.
7. Бродецкий И.Л., Троцан А.И., Белов Б.Ф., Крейденко Ф.С., Лепихов Л.С., Исаев О.Б. Легирование литой стали РЗМ для предотвращения дефектообразования, обусловленного цветными металлами / Неметалеві вкраплення, гази у ливарних сплавах: Збірник наукових праць X Міжнародної науково-практичної конференції. 12–16 травня 2003 р. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2003. – С.86–88.
8. Дубровин А.С. Металлотермия специальных сплавов. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2002. – 254 с.
9. Голубцов В.А. Опыт ввода модификаторов на струю стали при сифонной разливке / Металлург. – 2003. – № 9. – С. 38–40.

ОСНОВЫ НОВОГО СПОСОБА ШАГОВОЙ ПРОКАТКИ

Г.И. Коваль

Дальнейшим развитием процессов шаговой прокатки с подачей полосы прокатными валками без применения операции ее кантовки после каждого шага деформации, разработанных на кафедре ОМД (прокатки) Южно-Уральского государственного университета (ЮУрГУ) сначала применительно к листовой [1, 2], а затем к сортовой прокатке [3, 4], является предложенный новый способ шаговой прокатки [5].

Суть нового способа заключается в том, что деформацию полосы осуществляют две пары валков, векторы окружных скоростей которых со стороны оси прокатки направлены в разные стороны, при возвратно-поступательном перемещении осей поворота валков.

За счет такой кинематики вращения валков и перемещения осей их поворота одна пара валков осуществляет обжатие полосы при обратном ходе, а вторая пара валков при прямом ходе (по аналогии с процессом ХПТ). При этом за счет определенных соотношений между указанными скоростями в каждом шаге деформации осуществляется подача полосы. Благодаря применению двух пар взаимно перпендикулярных валков не требуется кантовка полосы.

На рис. 1–3 приведены схемы, показывающие осуществление процесса прокатки на разных стадиях за один шаг деформации. Условно пары валков (горизонтальная и вертикальная) изображены в одной плоскости. На рис. 1 показано положение валков и полосы перед началом прокатки парой валков, векторы окружных скоростей $v_{вг}$ которых со стороны оси прокатки направлены в сторону готового профиля. Будем в дальнейшем называть эту пару валков горизонтальной парой. На рис. 2 показано положение пар валков и полосы в конце процесса прокатки горизонтальной парой валков. На рис. 3 показано положение пар валков и полосы в конце процесса прокатки парой валков, векторы окружных скоростей $v_{вв}$ которых со стороны оси прокатки направлены в сторону исходной полосы. Будем в дальнейшем называть эту пару валков вертикальной парой.

На рис. 4 показан график изменения скоростей осей поворота валков и окружных скоростей рабочей поверхности валков за цикл прокатки.

Горизонтальная пара валков, параметры которой обозначены индексом 1, и вертикальная пара валков с параметрами, обозначенными индексом 2, выполнены переменным радиусом из оси их поворота соответственно O_1 и O_2 . Оси валков синхронно совершают возвратно-поступательное движение из положения O_1^i и O_2^i в положение O_1^4

и O_2^4 и обратно. При этом горизонтальная пара валков постоянно вращается в направлении стрелки $v_{вг}$, а вертикальная пара валков постоянно вращается в направлении стрелки $v_{вв}$. Угловые скорости валков равны. Положения осей поворота валков и угловые положения валков строго синхронизированы. При перемещении осей валков из положения O_1^i и O_2^i в положение O_1^4 и O_2^4 со скоростью v_0 обжатие полосы осуществляет горизонтальная пара валков, деформируя полосу от готового профиля H_1 до исходной полосы H_0 (рис. 1, 2). Вертикальная пара валков при этом, вращаясь, не контактирует с полосой. Процесс деформации горизонтальной парой валков осуществляется при их повороте на угол от нуля до π (рис. 4).

При перемещении осей поворота валков из положения O_1^4 и O_2^4 в положение O_1^i и O_2^i со скоростью v_0 обжатие полосы осуществляет вертикальная пара валков, деформируя полосу от исходных размеров B_0 до готового профиля B_1 (рис. 3). Горизонтальная пара валков при этом, вращаясь, не контактирует с полосой. Процесс деформации вертикальной парой валков осуществляется при повороте валков от угла π до 2π (рис. 4).

Рабочие поверхности прокатных валков имеют несколько характерных участков. Участки a_1b_1 и a_2b_2 , ограниченные центральными углами φ_1^1, φ_2^1 и φ_1^2, φ_2^2 , не контактируют с полосой. Перед и после деформации полосы при этих углах поворота валков осуществляется «разгон» или «торможение» осей поворота валков.

Обжимные участки $b_1\gamma_1$ и $b_2\gamma_2$, ограниченные центральными углами $\delta_{обж1}, \delta_{обж2}$, осуществляют обжатие полосы по конусу деформации.

Калибрующие участки b_1v_1 и b_2v_2 , ограниченные углами $\delta_{кал1}$ и $\delta_{кал2}$, осуществляют калибровку размеров готового профиля.

Холостые участки γ_1d_1 и γ_2d_2 , ограниченные углами $\delta_{хол1}$ и $\delta_{хол2}$, не контактируют с полосой.

Указанные углы связаны между собой соотношениями

$$\varphi_1^1 + \delta_{кал1} + \delta_{обж1} + \varphi_1^2 = \pi,$$

$$\varphi_2^1 + \delta_{кал2} + \delta_{обж2} + \varphi_2^2 = \pi,$$

$$\delta_{хол1} = \delta_{хол2} = \pi.$$

Рассмотрим осуществление одного цикла процесса шаговой прокатки. На полосе в предыдущем

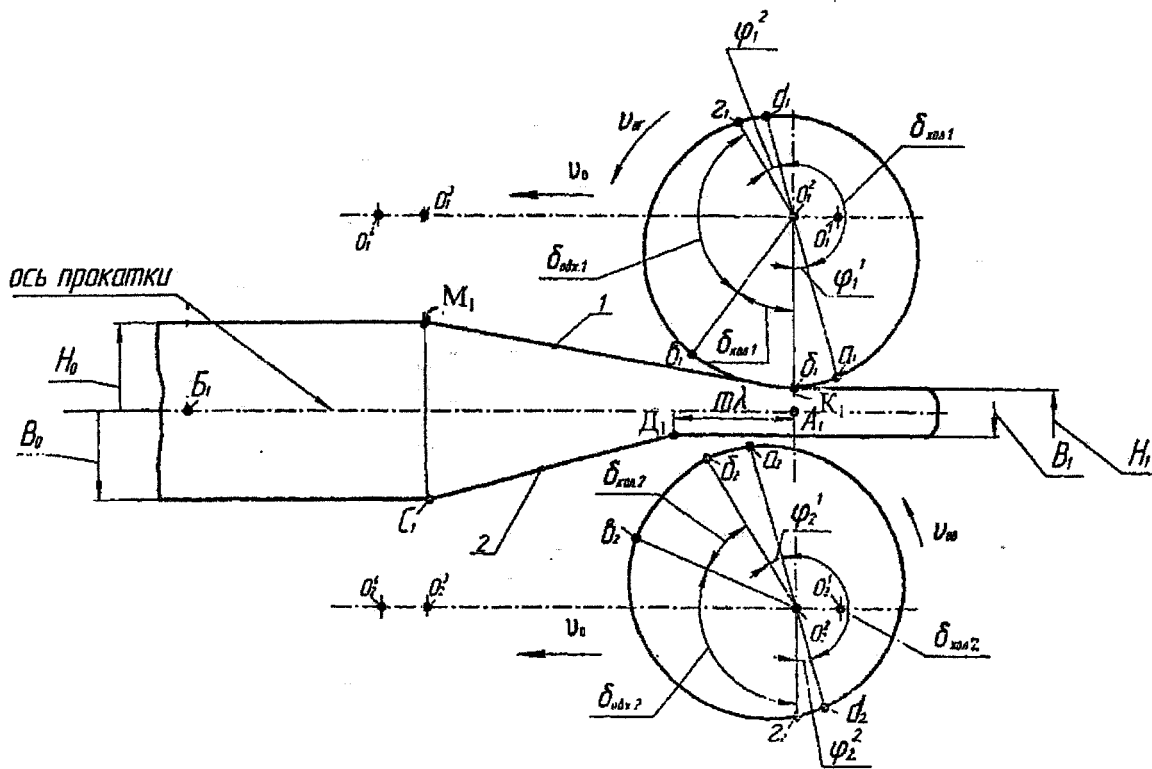


Рис. 1. Начало прокатки обратным ходом

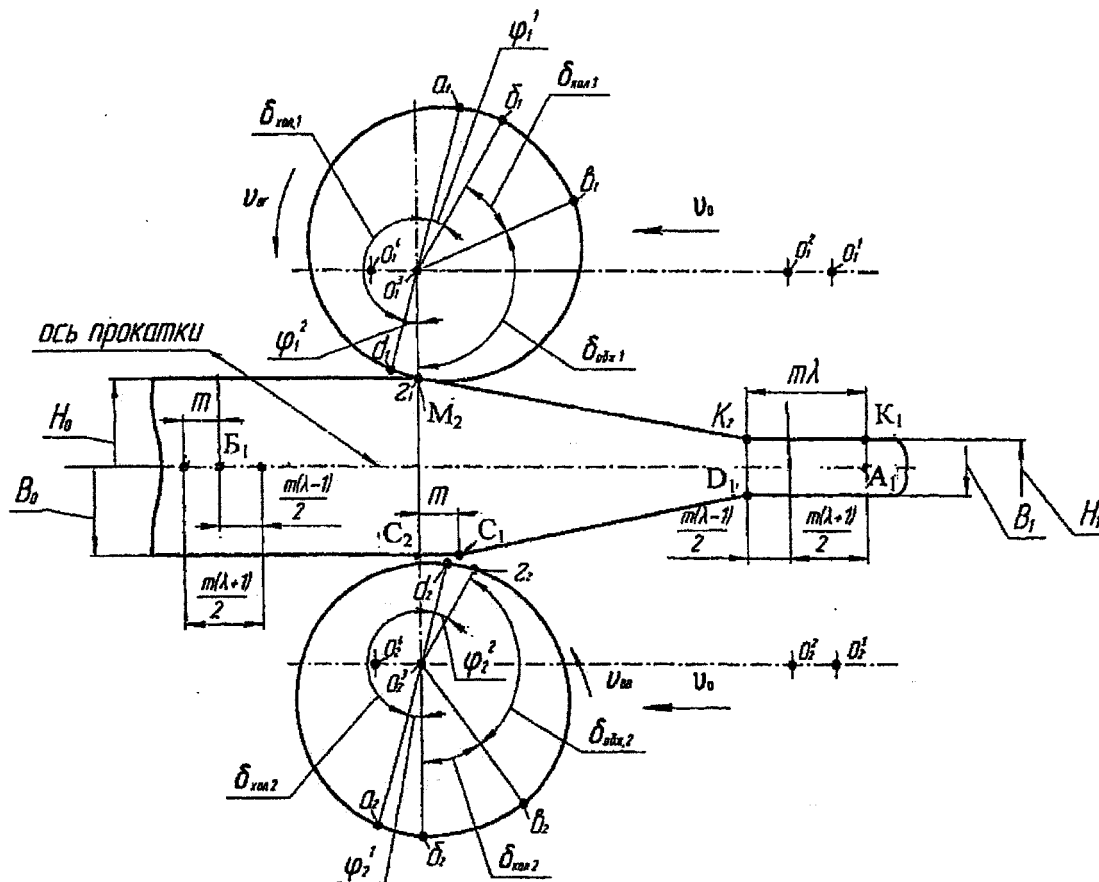


Рис. 2. Окончание прокатки обратным ходом

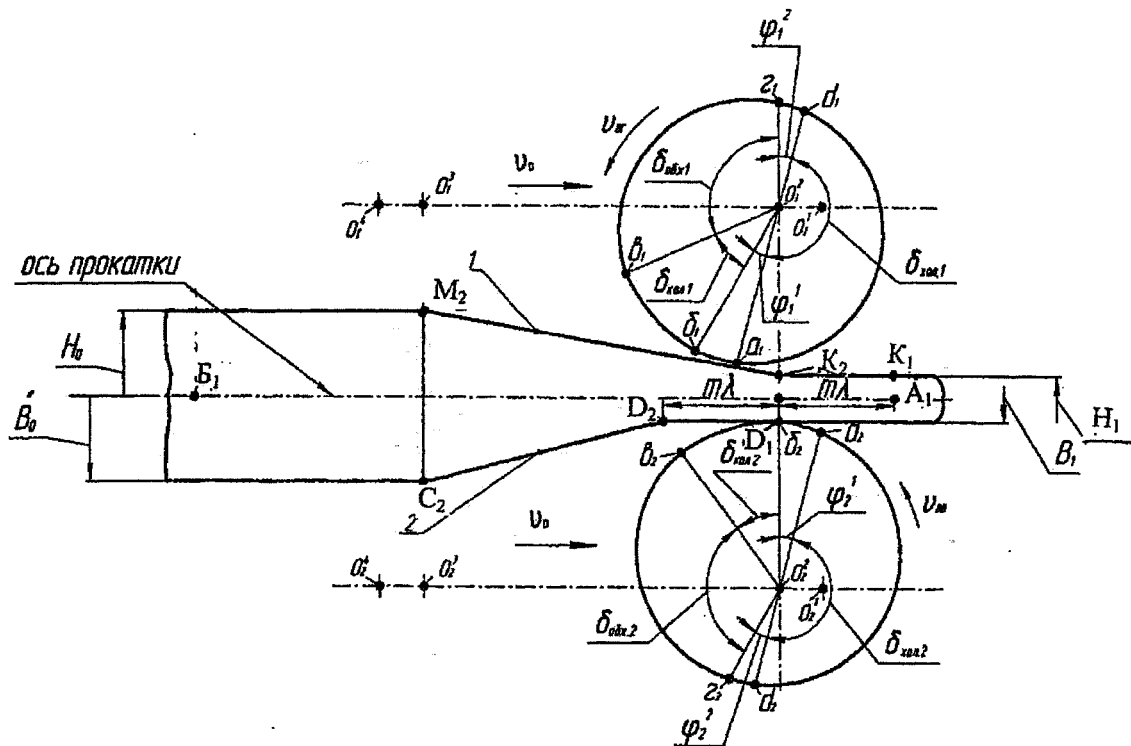


Рис. 3. Окончание прокатки прямым ходом

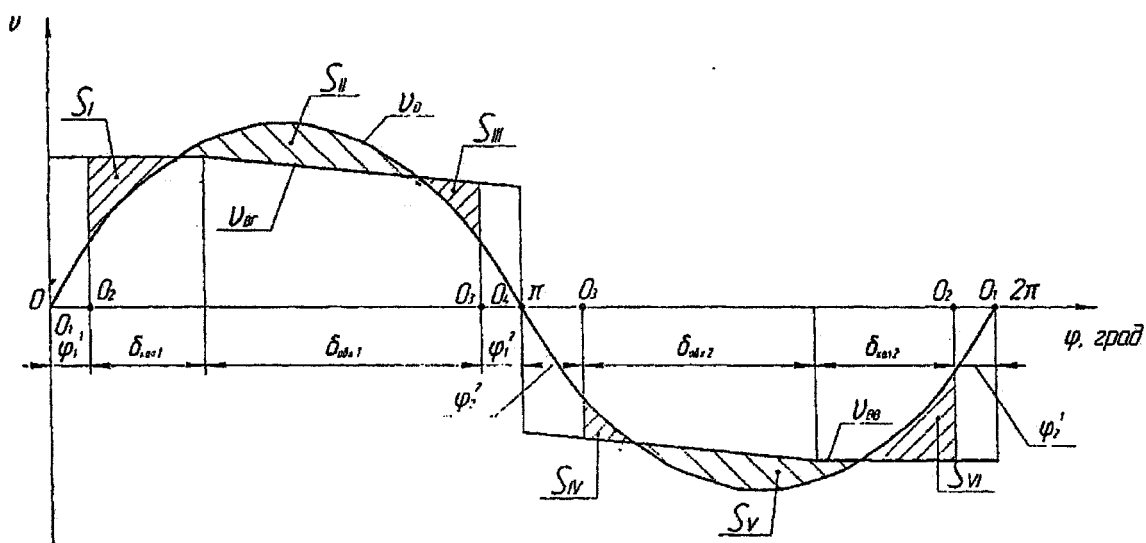


Рис. 4. Скорости клетки и рабочей поверхности валков

цикле шаговой прокатки выкатан конус деформации (рис. 1). По стороне полосы с параметрами H_0 и H_1 выкатан конус деформации 1 (K_1M_1), полученный в результате обжатия полосы горизонтальной парой валков с перемещением полосы в сторону готового профиля на величину $\frac{m(\lambda+1)}{2}$, последующим обжатием вертикальной парой валков и соответствующим линейным смещением

полосы на величину $\frac{m(\lambda-1)}{2}$ в сторону готового профиля (формирование данного конуса деформации будет понятно после дальнейшего рассмотрения цикла прокатки). Здесь вытяжка полосы $\lambda = \frac{H_0 B}{H_1 B_1}$, m – подача полосы.

По стороне полосы с параметрами B_0 и B_1 выкатан конус деформации 2 (C_1D_1), полученный в результате непосредственного обжатия полосы

обжимным и калибрующим участками вертикальной пары валков. Для наглядности дальнейшего рассмотрения процесса формоизменения обозначим на полосе точки A_1 и B_1 .

Рассмотрение процесса прокатки начнем с обжатия полосы горизонтальной парой валков (рис. 1), при этом оси поворота пар валков перемещаются из положения O_1^1 и O_2^1 в положение O_1^2 и O_2^2 . Скорость v_0 осей поворота валков O_1 и O_2 изменяется от нуля до некоторого значения (рис. 4), при повороте валков на угол ϕ_1 . Окружная скорость горизонтальных валков изменяется согласно кривой $v_{вг}$. Окружную скорость вертикальной пары валков $v_{вв}$ не рассматриваем, т.к. эта пара валков не контактирует с полосой. Отсутствие контакта горизонтальной пары валков с полосой на участке O_1-O_2 обеспечивает «разгон» осей валков до некоторой скорости v_0 , близкой к окружной скорости валков $v_{вг}$, для снижения динамических усилий на полосу в момент начала обжатия.

Далее в контакт с полосой вступает т.б₁ горизонтальной пары валков и начинается обжатие полосы калибрующими б₁в₁ (см. рис. 1), затем обжимными участками в₁г₁. В конце процесса обжатия оси горизонтальной пары валков займут положение O_1^3 . На полосе по стороне Н₀, Н₁ выкатается готовый профиль K_2K_1 длиной $m\lambda$ (см. рис. 2) и конус деформации K_2M_2 . При этом полоса прокатными валками перемещается вдоль оси прокатки относительно осей валков в сторону готового профиля на величину $\frac{m(\lambda+1)}{2}$. В результате чего точки A_1 , B_1 (см. рис. 1) переместятся в сторону готового профиля на величину $\frac{m(\lambda+1)}{2}$ (см. рис. 2).

За счет линейного смещения металла при деформации полосы горизонтальной парой валков часть полосы со стороны ее исходных размеров Н₀, В₀ переместится в сторону исходной полосы вдоль оси прокатки на величину $\frac{m(\lambda-1)}{2}$. Это объясняется тем, что деформируемый объем подачи равен $m\lambda H_1 B_1 = mH_0 B_0$. Следовательно, длина готового профиля, ограничивающая объем подачи в начале обжатия горизонтальной парой валков равна $m\lambda$, а в конце обжатия этой парой длина исходной заготовки, ограничивающая объем подачи, равна m . Тогда линейное смещение металла равно $m\lambda - m = m(\lambda - 1)$. Учитывая, что одной парой валков смещается половина объема подачи, то линейное смещение металла в сторону исходной полосы после деформации горизонтальной парой валков равно $\frac{m(\lambda-1)}{2}$.

В результате указанного линейного смещения точка B_1 дополнительно переместится в сторо-

ну исходной полосы на величину $\frac{m(\lambda-1)}{2}$ (см.

рис. 2). Таким образом после обжатия горизонтальной парой валков, точка B_1 переместится вдоль оси прокатки в сторону готового профиля на величину подачи m . Так как расстояние между точками B_1 и C_1 (см. рис. 1) должно остаться неизменным, то точка C_1 , находящаяся на стороне полосы В₀, В₁, окажется также смещенной в сторону готового профиля на величину подачи m .

В дальнейшем рабочие поверхности горизонтальной пары валков выходят из контакта с полосой, валки поворачиваются на угол ϕ_1^2 , а оси этих валков переместятся в положение O_1^4 . Этим завершается процесс обжатия горизонтальной парой валков в рассматриваемом цикле прокатки и начинается процесс обжатия вертикальной парой валков, которые в процессе прокатки горизонтальной парой валков поворачивались вокруг своих осей, как показано на рис. 1, 2, а оси этих валков синхронно с осями горизонтальной пары перемещались со скоростью v_0 вдоль оси прокатки из положения O_2^1 в положение O_2^4 .

При перемещении осей вертикальной пары валков из положения O_2^4 в положение O_2^3 их рабочие поверхности повернутся на угол ϕ_2^2 , и точка г₂ рабочей поверхности вертикальной пары окажется на вертикальной линии, проходящей через ось их поворота. После этого начнется обжатие полосы указанной парой валков. Величина подачи полосы для обжатия вертикальной парой валков, как было сказано выше и видно из рис. 2, равна m .

В процессе деформации обжимным участком г₂в₂ вертикальной парой валков на полосе выкатается конус деформации C_2D_2 , а калибрующим участком в₂б₂ этой пары валков выкатается готовый профиль длиной $m\lambda$ (D_2 , D_1) (рис. 3). При этом точки A_1 , K_1 за счет линейного смещения металла, равного $\frac{m(\lambda-1)}{2}$, по аналогии с прокаткой гори-

зонтальной парой валков, переместятся в сторону готового профиля. За цикл прокатки горизонтальной и вертикальной парами валков точки A_1 и K_1 переместятся на величину $m\lambda$ и на полосе выкатается готовый профиль длиной $m\lambda$.

При дальнейшем перемещении осей вертикальной пары валков из положения O_2^3 в положение O_2^1 и повороте этих валков на угол ϕ_2^1 заканчивается процесс деформации вертикальной парой валков и начинается новый цикл шаговой прокатки.

Отметим, что при деформации полосы вертикальной парой валков оси O_1 горизонтальной пары валков перемещаются синхронно с осями O_2 вертикальной пары вдоль оси прокатки (см. рис. 3).

При этом валки горизонтальной пары, вращаясь вокруг своих осей, не контактируют с полосой.

Перемещение полосы валками на величину $\frac{m(\lambda+1)}{2}$ в сторону готового профиля обеспечивается при выполнении условия (см. рис. 4)

$$S_I - S_{II} + S_{III} - S_{IV} + S_V - S_{VI} = \frac{m(\lambda+1)}{2}.$$

Это достигается соответствующим соотношением между скоростью возвратно-поступательного перемещения осей поворота валков и окружной скоростью рабочей поверхности валков.

Достоинством нового способа шаговой прокатки, наряду с осуществлением подачи полосы прокатными валками без применения операции ее кантовки в каждом шаге деформации, является доведение углов поворота двух пар прокатных валков за цикл шаговой прокатки при обжатии полосы до 280 град, возможность «автоматического» восстановления проектного режима подачи полосы после принудительного его изменения в процессе прокатки.

Предложенный способ шаговой прокатки реализован на созданном опытном прокатном стане, установленном в лаборатории ЮУрГУ*.

Проведенные экспериментальные и опытные работы показали, что все технологические приемы и операции выполняются в соответствии с изложенными закономерностями.

Практическое использование предложенного способа шаговой прокатки наиболее эффективно при малотоннажном производстве сортового проката и труб из черных и цветных металлов.

Литература

1. Пат. № 1834724 РФ. Б.И. 1993. № 30. Способ шаговой прокатки.
2. Пат. № 2072140 РФ. Б.И. 1997. № 2. Способ шаговой прокатки.
3. Коваль Г.И. Новые принципы в технологии и оборудовании для полосовой шаговой прокатки // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1997. – №3. – С. 29–31.
4. Коваль Г.И. Принципиальные основы нового процесса сортовой шаговой прокатки // Производство проката. – 1999. – №7. – С. 43–46.
5. Пат. № 2252830 РФ. Б.И. 2005. № 15. Способ шаговой прокатки.

*Работа финансировалась Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВОЛОЧЕНИЯ ПРОВОЛОКИ В СМЕЩЕННЫХ ПАРАХ РОЛИКОВ

А.В. Выдрин, Б.В. Баричко, В.С. Баричко

Современное развитие процессов волочения проволоки во многом связано с широким использованием роликовых волок. Волоки со смещенными парами роликов успешно конкурируют с монолитным инструментом при калибровке канатки и обработке труднодеформируемых материалов. Высокие требования, предъявляемые к качеству проволочной продукции, обуславливают необходимость точного определения размеров металла и силовых параметров процесса для широкого круга обрабатываемых материалов. Процессы волочения в смещенных парах роликов, предусматривающие деформацию металла по различным схемам, например, «круг–овал–круг», «гладкая бочка – гладкая бочка» характеризуются наличием, по крайней мере, одного размера поперечного сечения профиля, не контролируемого рабочим инструментом [1]. На величину и стабильность размера профиля, формирующейся в результате свободного уширения во второй паре роликов, оказывает влияние целый ряд факторов, учесть которые можно только с помощью математического моделирования.

Для описания напряженно-деформированного состояния металла в очаге деформации при волочении прямоугольной полосы в гладких роликах предложена математическая модель, базирующаяся на сочетании метода Ритца и метода конечных элементов [2]. В его основу положены зависимости, опубликованные в работах [2, 3]. При создании модели процесса непрерывного волочения в двух очагах деформации, в общем случае необходимо иметь несколько моделей, описывающих конкретные варианты процесса в каждом из очагов деформации, с точки зрения конфигурации калибровки роликов. Для решения оптимизационных задач и упрощения алгоритма путем создания единой модели деформации в обеих парах роликов, при описании модели процесса непрерывного волочения предложено использовать аффинные преобразования координат [3, 4], а в качестве обобщенной схемы деформации рассматривать схему «овал – овал». Данная схема позволяет варьированием величины радиуса калибра описывать требуемые схемы деформации (например, при больших значениях радиуса овального калибра – гладкая бочка, при одинаковых значениях радиуса овального калибра и его глубины – круглый калибр). Применение указанных выше приемов позволяет осуществлять оптимизацию расчета параметров процесса с точки зрения обеспечения тре-

буемого уширения металла, минимизируя целевую функцию $F = (d_1^3 - d_1)^2$, где d_1^3 – заданный размер готового профиля; d_1 – фактический габаритный размер профиля по ширине. При этом имеет место задача математического программирования по минимизации функции $F(\lambda_1)$ при наличии ограничения $\lambda_1 \cdot \lambda_2 = \lambda_\Sigma = const$, где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_\Sigma$ – соответственно коэффициенты частной и суммарной вытяжки.

Известно, что при решении задач теории обработки металлов давлением, в частности для случаев деформации во вращающихся валках, формоизменение на участке свободного уширения и ряд других параметров, определяющих граничные условия, заранее не известны. Поэтому такие задачи решаются методами последовательных приближений, точность и быстродействие которых во многом зависят от качества первого приближения. Для улучшения сходимости алгоритма целесообразно использовать иерархический подход к моделированию [3], когда простые модели применяются с целью получения начальных приближений для более сложных моделей (рис. 1). Так, при анализе процесса волочения в волоках со смещенными парами роликов, для грубой оценки уширения и продольного усилия могут быть использованы эмпирические зависимости (I уровень модели), а для определения величины давления металла на ролики – выражения, полученные аналитическими методами (II уровень модели).

С целью получения эмпирических зависимостей проведено экспериментальное исследование процесса волочения круглого профиля по схеме «овал – круг». При планировании эксперимента использовался план полного факторного эксперимента ПФЭ 2^3 . В процессе эксперимента варьировались: диаметр заготовки – в диапазоне 6,0 ... 6,45 мм; диаметр роликов – в диапазоне 124 ... 172 мм. Величина противонапряжения, оцениваемая величиной относительного напряжения σ_0/σ_s , варьировалась в диапазоне 0 ... 0,14. Материал исходной заготовки – бронза кадмиевая БрКд 1,0. Для определения сопротивления пластической деформации обрабатываемого металла проведены дополнительные исследования с использованием кулачкового пластометра.

В результате статистической обработки экспериментальных данных получены следующие формулы.

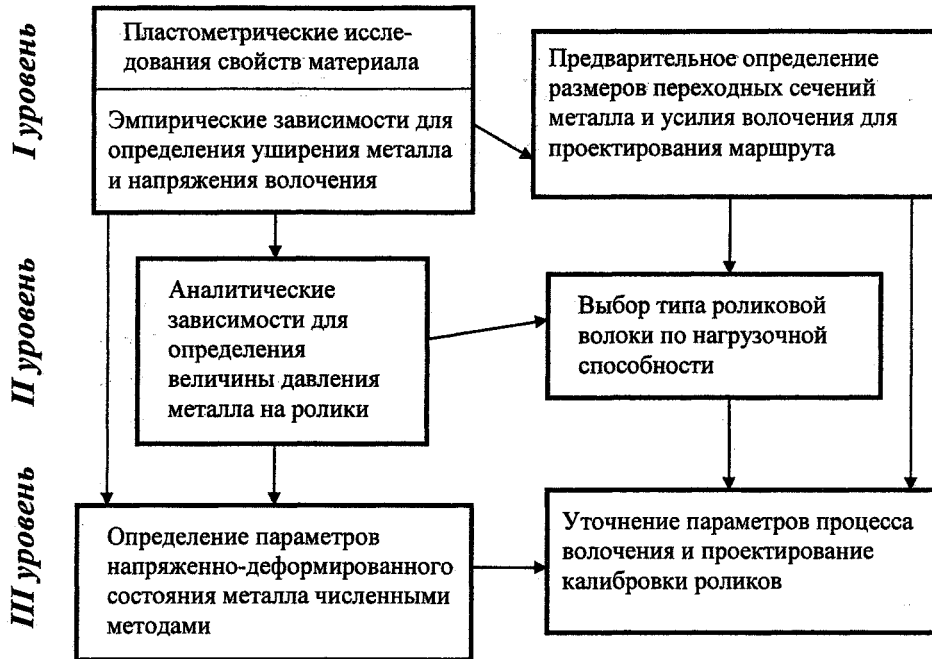


Рис. 1. Схема построения модели процесса волочения в роликовой волоке

Ширина сечения после деформации

$$b_1 = b_0 \left[1 + 2,248 \left(\frac{h_1}{R} \right)^{0,617} \left(\frac{h_0}{h_1} - 1 \right)^{0,745 \ln \frac{h_1}{R} + 3,373} - 0,74 \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_{s0}} \right)^{1,73} \right], \quad (1)$$

где b_0 – ширина сечения до деформации; h_0, h_1 – высота сечения до и после деформации; R – радиус ролика по дну калибра; σ_0 – напряжение противонапряжения; σ_{s0} – сопротивление металла пластической деформации перед рассматриваемым проходом.

Напряжение волочения

$$\sigma_1 = \sigma_s 661,6 \left(\frac{h_1}{R} \right)^{1,94} \left(\frac{h_0}{h_1} - 1 \right)^{5,053 + 1,151 \ln \frac{h_1}{R}} + \sigma_0. \quad (2)$$

Сравнительный анализ полученных зависимостей показал хорошую сходимость последних с данными, полученными в проведенных ранее экспериментальных исследованиях для различных материалов (рис. 2, рис. 3).

Определение усилия, действующего на ролики со стороны обрабатываемого металла, выполняли аналитическим методом. Усилие на ролик соответственно составляет $P = p_c S_k$, где

$S_k = \frac{\pi}{3} R_0 b_1 \alpha_0$ – площадь контактной поверхности. Величина среднего контактного давления определялась выражением

$$p_c = \frac{\pi(\sigma_1 b_1 h_1 - \sigma_0 b_0 h_0)}{16 \int_0^{\alpha_0} \int_0^{y_k} \frac{\left(R + \frac{h_1}{2} + \frac{h_1}{2} \sqrt{1 - \frac{4y^2}{b_1^2}} \right) dy d\alpha}{\sqrt{1 + \left[\left(\frac{2h_1 y}{b_1^2 \sqrt{1 - \frac{4y^2}{b_1^2}}} \right)^2 + 1 \right] \text{ctg}^2 \frac{\alpha_0}{2}}}}, \quad (3)$$

где $y_k = \frac{b_1}{2} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right)^3 \right]$ – горизонтальная проекция границы контактной поверхности; α_0 – угол захвата по дну калибра.

В реальных условиях процесса волочения в роликовых волоках присутствуют различные возмущающие воздействия (нестабильность размеров, механических свойств металла, условий трения и т.п.), приводящие к колебаниям натяжения между парами роликов и, в конечном итоге, нестабильности геометрических размеров готового профиля.

Для качественной оценки влияния упомянутых факторов был выполнен вычислительный эксперимент с использованием разработанного программного продукта, в основу которого положены зависимости, опубликованные в работах [2, 5, 6]. При этом выяснилось, что характеристики элементов конструкции и условия трения в очагах деформации почти не влияют на колебания переднего натяжения на выходе из волоки. В то же время амплитуда колебаний натяжения между парами роликов зависит от соотношения жесткостей пар роликов и соотношения диаметров роликов первой и второй пары. Стабилизировать конечные размеры

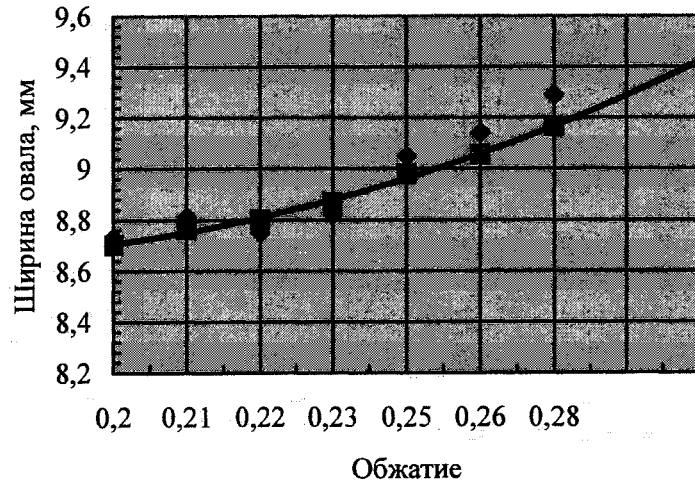


Рис. 2. Сравнительная оценка ширины овального сечения
■ – эмпирическая зависимость (1); ◆ – опытные данные, медь М1

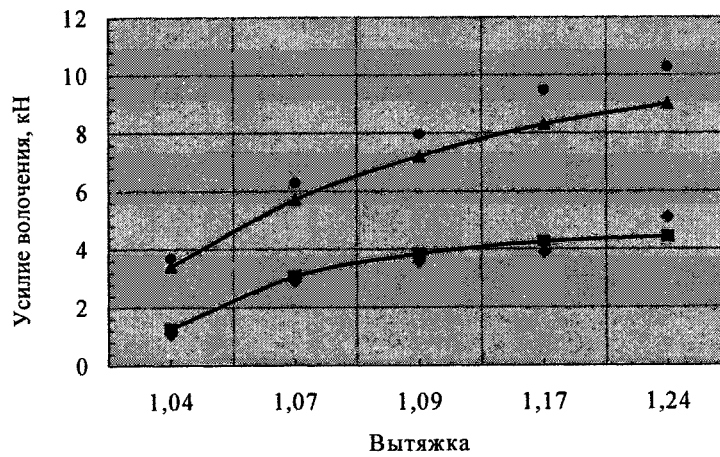


Рис. 3. Сравнительная оценка усилия волочения в первой паре роликов
■ – с использованием зависимости (2), медь М1; ◆ – опытные данные, медь М1;
▲ – с использованием зависимости (2), сталь 10; ● – опытные данные, сталь 10

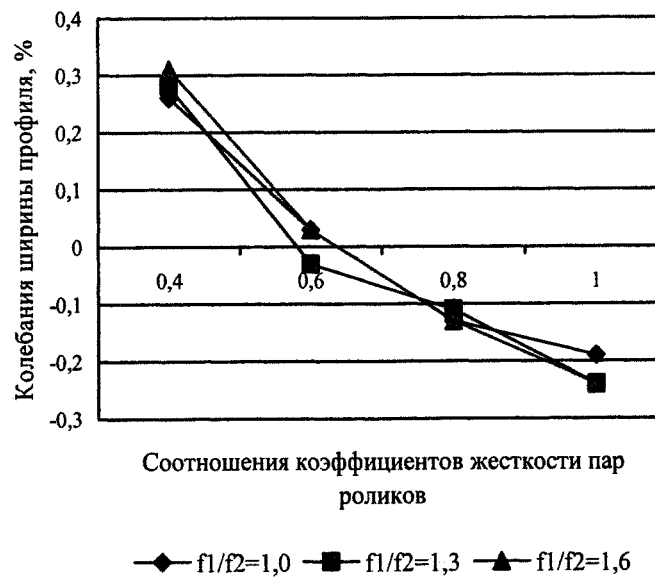


Рис. 4. Влияние жесткости пар роликов (C_{K1}/C_{K2}) на колебания ширины профиля

профиля можно путем подбора соотношения коэффициентов жесткости первой (C_{k1}) и второй (C_{k2}) пар роликов. Из графиков на рис. 4 видно, что при $C_{k1}/C_{k2} \approx 0,6$ колебания размеров заготовки практически не оказывают влияния на колебания ширины готового профиля. При этом целесообразно стремиться к обеспечению одинаковых условий трения в обоих очагах деформации (т.е. при равенстве коэффициентов трения $f_1 = f_2$).

В результате исследований получены эмпирические зависимости, которые использованы для определения начального приближения при реализации математической модели волочения в роликовой волоке со смещенными парами роликов.

Литература

1. *Повышение эффективности процессов волочения в роликовых волоках / А.В. Выдрин, А.А. Штер, Ю.Н. Попов, Б.В. Баричко // Труды V конгресса прокатчиков – М.: Черметинформация, 2004. – С. 385–387.*
2. *Дукмасов В.Г., Выдрин А.В., Баричко Б.В. Математическая модель формоизменения в очаге деформации при плочении проволоки в роликовой волоке // Метизное производство в XXI веке: Сб. науч. тр. – Магнитогорск: МГТУ, 2001. – С. 54–59.*
3. *Дукмасов В.Г., Выдрин А.В. Математические модели и процессы прокатки профилей высокого качества: Монография. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – 215 с.*
4. *Выдрин А.В., Баричко Б.В., Баричко В.С. Теоретический анализ формоизменения при непрерывном волочении в роликовых волоках // Непрерывные процессы обработки давлением: Тр. Всероссийской научно-техн. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения А.И. Целикова. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – С. 376–380.*
5. *Шеркунов В.Г., Штер А.А. Усилие волочения в роликовых волоках // Теория и технология прокатки: Сб. науч. тр. – Челябинск: ЧПИ, 1978. – С. 97–100.*
6. *Выдрин А.В. Математическая модель дрессировки в неприводных валках // Обработка металлов давлением: Сб. науч. тр. – Свердловск: УПИ, 1984. – С. 63–67.*

О ЗАВИСИМОСТИ АКТИВАЦИОННОГО ОБЪЁМА ПРИ ВОЗВРАТЕ В СПЛАВЕ АМГ6 ОТ НАПРЯЖЕНИЯ

Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев

В работе [1] была развита на основе концепции Кульман – Коттрелла – Эйтекина теория возврата механических свойств деформированных алюминий-магниевого сплава при длительной изотермической выдержке. В итоге для скорости возврата было получено уравнение

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = -\lambda(\sigma - \sigma_0^0)^2 \exp\left(-\frac{U_0 - V^* \cdot (\sigma - \sigma_0^0)}{RT}\right), \quad (1)$$

где σ – внутреннее напряжение (предел текучести), τ – время, σ_0^0 – исходный (сразу после наклепа) предел текучести, U_0 – энергия активации, V^* – активационный объём, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, а λ – константа. При интегрировании выражения (1) в [1] предполагалось, что активационный объём V^* от напряжения σ не зависит, и в результате было получено следующее уравнение возврата:

$$\sigma = \sigma_0 - \left[\frac{V^*}{RT} + \frac{2}{\sigma_0 - \sigma_0^0}\right]^{-1} \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0} + 1\right), \quad (2)$$

где характеристическое время процесса

$$\tau_0 = \frac{RT}{\lambda V^* (\sigma_0 - \sigma_0^0)^2} \cdot \exp\left(\frac{U_0 - V^* (\sigma_0 - \sigma_0^0)}{RT}\right). \quad (3)$$

Заметим, что в тексте статьи [1] в формулах (1) и (2) были допущены опечатки, исправленные здесь.

Между тем анализ экспериментальных результатов по возврату в деформированном сплаве АМГ6 при различных исходных уровнях упрочнения показал, что объём V^* имеет отчётливую зависимость от внутреннего напряжения (исходного предела текучести σ_0), которая показана на рисунке и которую можно попытаться учесть в теории возврата, если допустить, что изменение внутреннего напряжения σ в ходе возврата влияет на величину V^* так же, как предел текучести σ_0 после начального деформационного упрочнения.

В уравнении (1) произведение $V^* \cdot (\sigma - \sigma_0^0)$ вычитается из постоянной величины U_0 , поэтому удобнее всего искать аналитическое выражение зависимости V^* от σ в виде

$$V^* = V_0 + \frac{\alpha}{\sigma - \sigma_0^0}. \quad (4)$$

На рисунке показано, что при $V_0 = 252$ см³/моль и $\alpha = 17,4 \cdot 10^3$ МПа·см³/моль [Дж/моль]

выражение (4) действительно хорошо описывает экспериментальную зависимость V^* от σ при $\sigma > 300$ МПа (линии 1). Можно добиться (несколько худшего) согласия и в более широкой области $\sigma > 250$ МПа, если принять значения $V_0 = 220$ см³/моль и $\alpha = 24,5 \cdot 10^3$ Дж/моль (линии 2 на рисунке). Предел текучести ненаклепанного сплава σ_0^0 принимался равным 165 МПа.

Если подставить (4) в дифференциальное уравнение возврата (1), последнее примет вид

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = -\lambda(\sigma - \sigma_0^0)^2 \exp\left(-\frac{U_0 - V_0 \cdot (\sigma - \sigma_0^0) - \alpha}{RT}\right), \quad (5)$$

аналогичный (1). Поэтому и решение уравнения (5) будет аналогично выражениям (2) и (3):

$$\sigma = \sigma_0 - \left[\frac{V_0}{RT} + \frac{2}{\sigma_0 - \sigma_0^0}\right]^{-1} \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0} + 1\right); \quad (6)$$

$$\tau_0 = \frac{RT}{\lambda V_0 (\sigma_0 - \sigma_0^0)^2} \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \alpha - V_0 (\sigma_0 - \sigma_0^0)}{RT}\right). \quad (7)$$

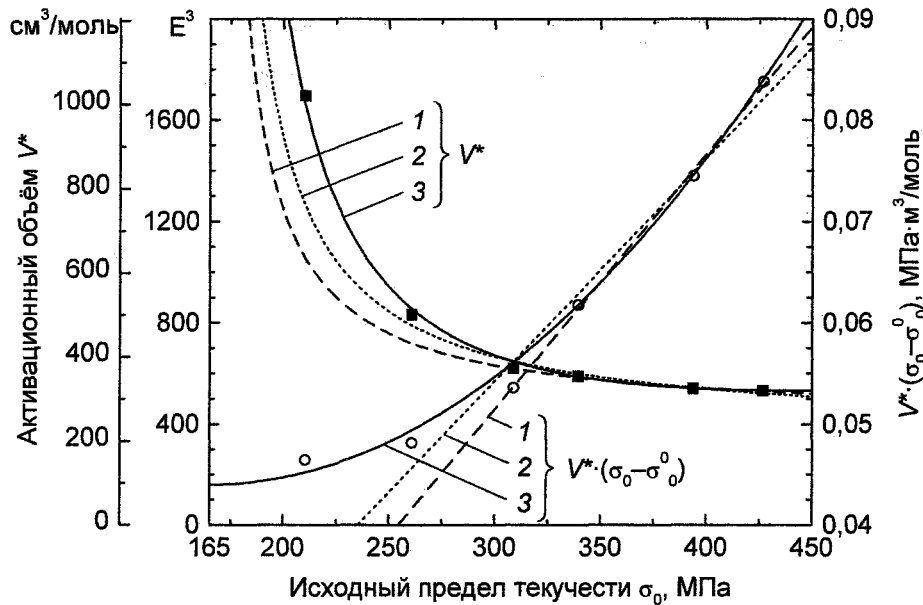
С формальной точки зрения отличие уточнённой теории заключается в снижении «энергии активации» с $U_0 = 126,0$ до $U_0 - \alpha = 126,0 - 17,4 = 108,6$ кДж/моль и «активационного объёма» с $V^* = 325,2$ до $V_0 = 252$ см³/моль, что приводит к увеличению характеристического времени τ_0 с 2,87 до 3,42 ч (при $\sigma_0 = 400$ МПа и $T = 295$ К; для λ принято значение $0,0286$ (Па·ч)⁻¹, как в [1]).

Уравнение (4) хотя и очень удобно для анализа, но описывает опытную зависимость V^* от σ лишь в ограниченной области значений. Более точное выражение можно получить, если представить произведение $V^* \cdot (\sigma - \sigma_0^0)$ в виде квадратичной параболы:

$$V^* \cdot (\sigma - \sigma_0^0) = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot (\sigma - \sigma_0^0)^2 \quad \text{или}$$

$$V^* = \frac{\alpha_0 + \alpha_1 \cdot (\sigma - \sigma_0^0)^2}{\sigma - \sigma_0^0} = \frac{\alpha_0}{\sigma - \sigma_0^0} + \alpha_1 \cdot (\sigma - \sigma_0^0). \quad (8)$$

Кривые 3 на рисунке показывают, что при значениях коэффициентов $\alpha_0 = 44,0 \cdot 10^3$ Дж/моль и $\alpha_1 = 5,84 \cdot 10^{-13}$ м³/(Па·моль) формула (8) действительно хорошо описывает экспериментальные результаты во всём исследованном интервале значений σ_0 . Её недостатком является то, что при



Зависимость активационного объема процесса возврата V^* от исходного предела текучести σ_0 в сплаве АМгб. Точки – экспериментальные данные, приведённые в [1]; кривые 1 – расчёт по уравнению (4) при $\sigma_0^0 = 165$ МПа, $V_0 = 252$ см³/моль и $\alpha = 17,4$ кДж/моль; кривые 2 – то же при $V_0 = 220$ см³/моль и $\alpha = 24,5$ кДж/моль; кривые 3 – расчёт по уравнению (8) при $\alpha = 44,0$ кДж/моль и $\alpha_1 = 5,84 \cdot 10^{-13}$ м³/(Па·моль)

($\sigma - \sigma_0^0 \geq 274$ МПа, то есть $\sigma \geq 439$ МПа, убывание V^* сменяется возрастанием, но к ошибке это не приведёт, поскольку такие уровни упрочнения на практике не встречаются.

Подставим (8) в дифференциальное уравнение возврата (1) и проинтегрируем его:

$$\int_{\sigma_0 - \sigma_0^0}^{\sigma - \sigma_0^0} \frac{\exp\left(-\frac{\alpha_1}{RT}(\sigma - \sigma_0^0)^2\right)}{\sigma - \sigma_0^0} d(\sigma - \sigma_0^0) = -\exp\left(-\frac{U_0 - \alpha_0}{RT}\right) \lambda \cdot \int_0^{\tau} d\tau. \quad (9)$$

Интеграл в левой части легко берётся по частям, если вспомнить, что $dx/x^2 = -d(1/x)$:

$$\int \frac{\exp\left(-\frac{\alpha_1}{RT}(\sigma - \sigma_0^0)^2\right)}{\sigma - \sigma_0^0} d(\sigma - \sigma_0^0) = \frac{\exp\left(-\frac{\alpha_1}{RT}(\sigma - \sigma_0^0)^2\right)}{\sigma - \sigma_0^0} - \sqrt{\frac{\pi\alpha_1}{RT}} \cdot \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\alpha_1}{RT}} \cdot (\sigma - \sigma_0^0)\right), \quad (10)$$

где $\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ – интеграл вероятности, для которого справедливо разложение

$$\operatorname{erf} x = 1 - \frac{\exp(-x^2)}{\sqrt{\pi} \cdot x} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{3}{4x^4} - \frac{15}{8x^6} + \dots\right). \quad (11)$$

Ошибка этого разложения не превышает первого отброшенного члена [2, с. 71]; если ограничиться двумя первыми слагаемыми в скобках, то относительная погрешность результата будет менее 0,05 при $x \geq 1,038$, что соответствует $\sigma \geq 232$ МПа. В итоге после сокращения подобных слагаемых уравнение (10) преобразуется к виду

$$\frac{\exp\left(-\frac{\alpha_1}{RT}(\sigma - \sigma_0^0)^2\right)}{(\sigma - \sigma_0^0)^3} - \frac{\exp\left(-\frac{\alpha_1}{RT}(\sigma_0 - \sigma_0^0)^2\right)}{(\sigma_0 - \sigma_0^0)^3} = \frac{2\alpha_1\lambda}{RT} \exp\left(-\frac{U_0 - \alpha_0}{RT}\right) \cdot \tau. \quad (12)$$

Введя, по аналогии с [1], переменную $z = \frac{\sigma - \sigma_0^0}{\sigma_0 - \sigma_0^0}$, выражение (12) можно переписать в более компактном виде:

$$\left(\frac{1}{1-z}\right)^3 \exp\left(\frac{\alpha_1}{RT}(\sigma_0 - \sigma_0^0)^2(2z - z^2)\right) = \frac{\tau}{\tau_0} + 1, \quad (13)$$

где характеристическое время (сравни (3) и (7))

$$\tau_0 = \frac{RT}{2\alpha_1\lambda} (\sigma_0 - \sigma_0^0)^{-3} \exp\left(\frac{U_0 - \alpha_0 - \alpha_1(\sigma_0 - \sigma_0^0)^2}{RT}\right). \quad (14)$$

Прологарифмируем (13):

$$-3 \ln(1-z) + \frac{\alpha_1}{RT} (\sigma_0 - \sigma_0^0)^2 (2z - z^2) = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0} + 1\right). \quad (15)$$

На сравнительно ранних стадиях возврата, когда $z \ll 1$, можно удержать в левой части два члена разложения логарифма в ряд Тейлора: $-\ln(1-z) \approx z + z^2/2$, и тогда (15) преобразуется в квадратное уравнение относительно z . Поскольку z не может быть больше единицы, это уравнение имеет единственный корень

$$z = \frac{2\xi + 3 - \sqrt{(2\xi + 3)^2 - 2(2\xi - 3) \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0} + 1\right)}}{2\xi - 3}, \quad (16)$$

где через ξ обозначена безразмерная величина $\xi = \frac{\alpha_1}{RT}(\sigma_0 - \sigma_0^0)^2$. Окончательное выражение для предела текучести спустя время τ будет выглядеть следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_0^0) \times \frac{2\xi + 3 - \sqrt{(2\xi + 3)^2 - 2(2\xi - 3) \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0} + 1\right)}}{2\xi - 3}. \quad (17)$$

Согласно (14), характеристическое время здесь

$$\tau_0 = \frac{1}{2\lambda\xi(\sigma_0 - \sigma_0^0)} \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \alpha_0 - \alpha_1(\sigma_0 - \sigma_0^0)^2}{RT}\right). \quad (18)$$

Уравнение (17) довольно сложно, однако при не слишком больших временах τ можно воспользоваться формулой $\sqrt{1-x} \approx 1-x/2$, и тогда (17) примет вид, похожий на (2) и (6):

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 - \sigma_0^0}{2\xi + 3} \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0} + 1\right). \quad (19)$$

Сделаем численную оценку τ_0 . Коэффициенты α_0 и α_1 равны $\alpha_0 = 44,0 \cdot 10^3$ Дж/моль и $\alpha_1 = 5,84 \cdot 10^{-13}$ м³/(Па·моль). Остальные величины для сплава АМг6 были определены в статье [1]: $\sigma_0^0 = 165$ МПа, $U_0 = 126 \cdot 10^3$ Дж/моль, $\lambda = 0,0286$ (Па·ч)⁻¹. Тогда при $T = 295$ К и $\sigma_0 = 400$ МПа величина $\xi = 13,1$, а $\tau_0 = 3,65$ ч. Как упоминалось выше, расчёт по формуле (3) при постоянном активационном объеме $V^* = 325,2$ см³/моль даёт $\tau_0 = 2,87$ ч, а по формуле (7) при $V_0 = 252$ см³/моль и $\alpha = 17,4 \cdot 10^3$ Дж/моль – $\tau_0 = 3,42$ ч.

Однако прежде чем пользоваться выражениями (2), (6) и (19) для прогнозирования изменения предела текучести при возврате, необходимо вспомнить, что значения активационного объема V^* не измеряются непосредственно – они рассчитывались на основании наклона экспериментальных зависимостей σ от $\ln \tau$. По теории Кульман – Коттрелла – Эйтекина

$$\frac{d\sigma}{d \ln \tau} \approx -\left(\frac{V^*}{RT}\right)^{-1}, \quad (20)$$

откуда и были найдены значения V^* , использованные выше для нахождения параметров уравнений (4) и (8). Однако если V^* меняется в ходе возврата согласно этим уравнениям, то наклон кривых $\sigma(\ln \tau)$ должен быть несколько иным. Даже при использовании уравнения (2) с постоянным активационным объемом

$$\frac{d\sigma}{d \ln \tau} \approx -\left(\frac{V^*}{RT} + \frac{2}{\sigma_0 - \sigma_0^0}\right)^{-1}; \quad (21)$$

а если V^* описывается уравнениями (4) и (8), то, согласно (6) и (19),

$$\frac{d\sigma}{d \ln \tau} \approx -\left(\frac{V_0}{RT} + \frac{2}{\sigma_0 - \sigma_0^0}\right)^{-1}. \quad (22)$$

и

$$\frac{d\sigma}{d \ln \tau} \approx -\left(\frac{2\alpha_1(\sigma_0 - \sigma_0^0)}{RT} + \frac{3}{\sigma_0 - \sigma_0^0}\right)^{-1}. \quad (23)$$

соответственно. Зная наклон кривых для ряда исходных уровней упрочнения σ_0 , можно рассчитать величину V^* либо параметры V_0 или α_1 . В таблице приведены результаты такого расчёта, основанного на экспериментальных данных [1] о возврате в сплав АМг6 при $T = 295$ К. Видно, что эти константы значительно изменяются с изменением σ_0 . Это говорит о том, что уравнения (4) и (8) неверно описывают зависимость активационного объема при возврате от напряжения.

Можно попытаться построить и ещё один вариант теории возврата, приняв во внимание возможность обратных переходов атомов около точек закрепления дислокаций. В этом случае вместо (1) нужно будет записать

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\tau} &= -K \left[\exp\left(\frac{V^* \cdot (\sigma - \sigma_0^0)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{V^* \cdot (\sigma - \sigma_0^0)}{RT}\right) \right] = \\ &= K \operatorname{sh}\left(\frac{V^* \cdot (\sigma - \sigma_0^0)}{RT}\right), \end{aligned} \quad (24)$$

где $K = 2C \exp(-U_0/RT)$. Функция sh обеспечивает обращение скорости возврата в ноль при $\sigma \rightarrow \sigma_0^0$. Решение дифференциального уравнения (24) имеет вид

$$\ln \frac{\operatorname{th}(x/2)}{\operatorname{th}(x_0/2)} = -K \frac{V^*}{RT} \tau, \quad (25)$$

$$\text{где } x = \frac{V^* \cdot (\sigma - \sigma_0^0)}{RT}, \text{ а } x_0 = \frac{V^* \cdot (\sigma_0 - \sigma_0^0)}{RT}.$$

Если использовать найденные ранее значения σ_0^0 и V^* , то при $\sigma = 400$ МПа и $T = 295$ К получим $x = 31,2$. При таком значении x , и даже вдесятеро меньших, $\operatorname{sh} x \approx e^{-x}/2$, то есть модель фактически переходит в исходную.

Параметры уравнений, описывающих активационный объём, рассчитанные по наклону экспериментальных кривых возврата при 295 К (τ выражено в сутках)

σ_0	$\sigma_0 - \sigma_0^0$	$-\frac{d\sigma}{d \ln \tau}$	V^* по (20)	V^* по (21)	V_0 по (22)	α_1 по (23)
МПа (по [1])			см ³ /моль			см ³ /(МПа·моль)
427	262	7,67	320	301	301	0,557
394	229	7,53	326	304	304	0,641
339,5	174,5	6,92	354	326	326	0,895
309	144	6,57	373	339	339	1,119
261	96	4,89	502	451	451	2,213
210,5	45,5	2,40	1022	914	914	9,453

Иначе говоря, теория возврата, в которой учитывается возможность изменения активационного объёма в процессе снижения внутреннего напряжения, приводит к непреодолимому расхождению теоретических расчётов и эксперимента. В работе [1] были рассмотрены две модели возврата, позволяющие объяснить экспериментальные закономерности: а) движение и аннигиляция винтовых дислокаций со ступеньками и б) выход дислокаций из субзёрнённых границ. И в том, и в другом случае $V^* \sim b^2 l$, где l – расстояние между ступеньками на винтовых дислокациях или между узлами дислокационной сетки. Уменьшение V^* по мере роста σ_0 обусловлено увеличением числа пересечений по мере возрастания степени пластической деформации. Однако мы полагали, что из-за скольжения ступенек вдоль линии дислокации и аннигиляции расстояние l возрастает со временем, вызывая возрастание активационного объёма. Но возможно, что миграция ступенек затруднена атомами магния, и поэтому активационный объём остаётся неизменным в ходе возврата. Изменить его можно путём увеличения числа пересечений дислокаций.

Таким образом, результаты данного исследования свидетельствуют о постоянстве активационного объёма V^* в ходе возврата, хотя на величину

V^* и влияет уровень предела текучести после исходной нагартовки.

Выводы

Сделана попытка учесть возможность изменения активационного объёма в ходе возврата в сплаве АМгб в рамках модифицированной теории Кульман – Коттрелла – Эйтекина. На основании имеющихся опытных данных было использовано несколько вариантов описания такой зависимости. Во всех случаях наблюдалось резкое расхождение результатов расчёта с экспериментом, что, по видимому, свидетельствует о том, что величина активационного объёма остаётся постоянной в процессе возврата, хотя и зависит от степени исходной нагартовки.

Литература

1. Изучение и моделирование возврата в сплаве АМгб с целью прогнозирования ресурса эксплуатации деталей авиакосмической техники / Д.А. Мирзаев, Ю.Д. Корягин, Я.С. Добрынина, А.А. Звонков // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 98. – № 2. – С. 11–18.
2. Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. Специальные функции. – М.: Наука, 1968. – 344 с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИТЫХ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ХРОМОВАНАДИЕВЫХ СПЛАВОВ, ОБРАБОТАННЫХ НА ВТОРИЧНУЮ ТВЕРДОСТЬ

Ю.Д. Корягин, Демеке Нигусе Тадеге

Имеющиеся в литературе данные о явлении вторичной закалки в хромованадиевых сплавах весьма немногочисленны и касаются, в основном, изучения твердости и износостойкости [1, 2 и др.].

В связи с этим представлялось целесообразным более детальное изучение процессов формирования структуры и свойств хромованадиевых сплавов при обработке на вторичную твердость, а также исследование теплостойкости и износостойкости.

В настоящей работе приведены результаты исследования хромованадиевых сплавов, содержащих 2,5...3,5 % углерода, 14...20 % хрома и 3 % ванадия, подвергнутых обработке на вторичную твердость. На рис. 1 представлено изменение твердости ряда сплавов в зависимости от температуры отпуска. Анализ кривых зависимости твердости от температур отпуска показывает, что повышение содержания углерода с 2,5 до 3,5% при постоянной концентрации хрома и ванадия ведет к уменьшению твердости закаленных от высоких температур (1150...1200°C) и неотпущенных сплавов, что объясняется увеличением количества остаточного аустенита. Повышение содержания углерода, кроме того, несколько снижает температуру высокого отпуска, при которой достигается наибольшая твердость, что, вероятно, объясняется более ранним выделением карбидов.

Увеличение содержания хрома от 14 до 20% (при постоянной концентрации углерода и ванадия) повышает твердость закаленных и неотпущенных сплавов, а также температуру отпуска, при которой твердость сплавов остается выше HRC, 60 (рис. 1, а).

Хром, как известно [3, 4 и др.], тормозит процесс отпуска, что обусловлено его повышенным сродством к углероду в твердом растворе и образованием специальных карбидов, задерживающих снижение твердости при высоких температурах отпуска (выше 450 °C).

Как видно из рис. 1, в случае закалки хромованадиевых сплавов от высоких температур (1150°C и выше) при отпуске обнаруживается не только высокая устойчивость против снижения твердости, но и ее подъем в области температур 450...560°C. Наблюдаемое при этом увеличение твердости связано как с выделением мелкодисперсионных карбидов при температурах отпуска из γ и α фаз, так и с превращением при охлаждении остаточного аустенита в мартенсит [1, 2]. О разви-

тии процессов старения можно судить по изменению параметра решетки γ -фазы, который заметно уменьшается в области температур отпуска 450...560°C (рис. 2).

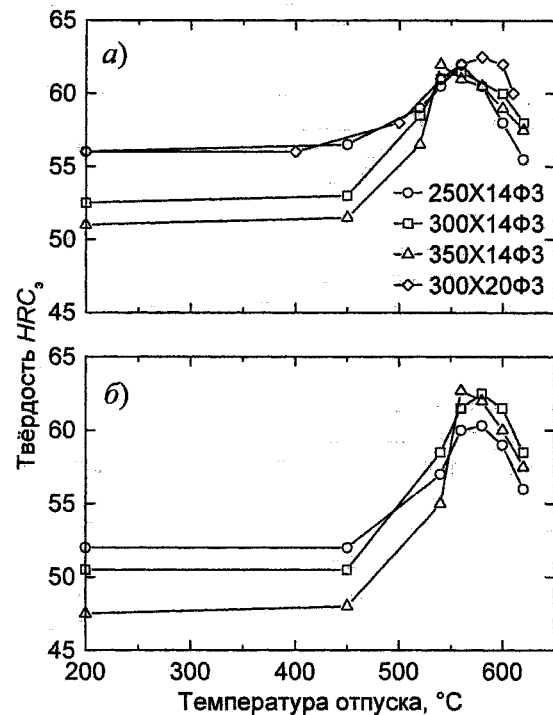


Рис. 1. Влияние температуры отпуска на твердость хромованадиевых сплавов, закаленных от 1150 (а) и 1200 °C (б)

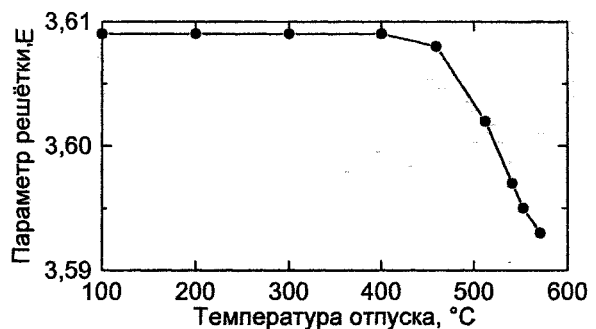


Рис. 2. Изменение параметра решётки остаточного аустенита сплава 300X20Ф3, закаленного от 1150°C, при отпуске

Отметим, что оптимум температуры отпуска при обработке сплавов на вторичную твердость определяется рядом факторов: заниженная температура отпуска не обеспечивает достаточно интен-

сивного развития процессов карбидообразования, аустенит в недостаточной мере обедняется углеродом и легирующими элементами, процесс дестабилизации аустенита протекает неполно. Вследствие этого при охлаждении не только до комнатной, но и до отрицательной температуры не реализуется мартенситное превращение в достаточной степени. С другой стороны, значительное повышение температуры отпуска не только ускоряет процесс коагуляции карбидной фазы, выделившейся как из мартенсита, так и из остаточного аустенита, но и может привести к диффузионному распаду последнего. При этом в случае существенного развития диффузионного распада аустенита явление вторичной закалки может не проявиться в полной мере.

Анализ результатов измерений твердости отпущенных образцов показали, что нижняя граница температур отпуска сплава может быть принята равной 500...520 °С. Для определения верхней границы отпуска были проведены эксперименты по оценке устойчивости остаточного аустенита в интервале температур от 200 до 650 °С. Установлено, что температура отпуска для сплава 300X20Ф3 при обработке на вторичную твердость не должна превышать 560 °С. Для сплава 300X14Ф3 верхней границей отпуска является температура 550 °С, при которой по истечении часовой выдержки наблюдаются начальные стадии распада остаточного аустенита на феррито-карбидную структуру (2...5 %).

Рассмотрим более подробно процессы происходящие при отпуске хромованадиевых сплавов, предварительно аустенитизированных при температуре 1150 °С. Изменение намагниченности (количества α -фазы) сплава 300X14Ф3 в процессе часовых отпусков при температурах 540...560 °С показано на рис. 3.

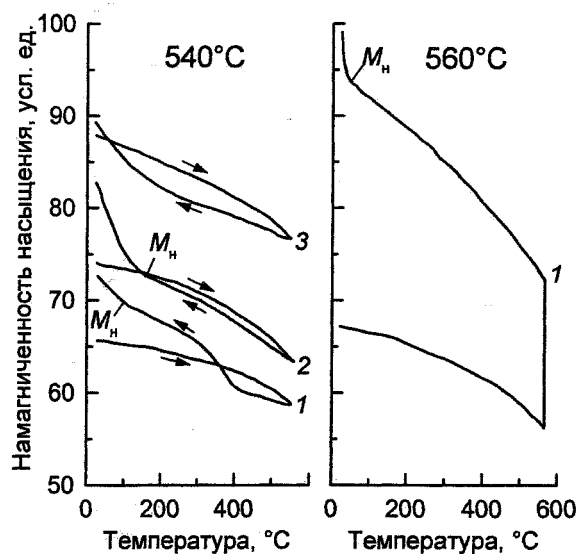


Рис. 3. Изменение намагниченности насыщения сплава 300X14Ф3, закаленного от 1150 °С, при нагреве до температуры отпуска, часовой выдержке и охлаждении. Цифры у кривых – порядковый номер отпуска

Как видно из рис. 3, при нагреве закаленного сплава 300X14Ф3 до температуры отпуска 540 °С и часовой изотермической выдержке при этой температуре остаточный аустенит не распадается на феррито-карбидную структуру. При охлаждении образцов от температур отпуска наблюдается мартенситное превращение. При первом отпуске $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение начинается при температуре 90...100 °С. При втором отпуске мартенситное превращение начинается уже при более высокой температуре (170...180 °С) и протекает более интенсивно. Отпуск при 560 °С сопровождается частичным распадом аустенита на феррито-карбидную структуру, а оставшаяся часть аустенита претерпевает мартенситное превращение при охлаждении от температуры отпуска. Дилатометрические исследования служат дополнительным подтверждением вышеизложенного.

Анализ магнитометрических и дилатометрических кривых охлаждения образцов от температур отпуска позволил выявить важную особенность, характерную для исследованных сплавов, – наличие промежуточного превращения остаточного аустенита, которое предшествует мартенситному $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу и реализуется при в температурном интервале 370...250 °С при охлаждении от температуры отпуска 530...550 °С.

Полученные результаты позволили достаточно точно определить верхнюю границу температуры отпуска сплавов, при которых диффузионный распад аустенита не протекает или успевает получить минимальное развитие, но при этом обеспечивается наиболее полный эффект вторичной закалки. Такой температурой отпуска является температура 540...550 °С для сплава 300X14Ф3 и 550...560 °С – для сплава 300X20Ф3.

Известно [5], что максимальная твердость быстрорежущей стали достигается обработкой на вторичную твердость, включающей несколько отпусков, обеспечивающих наиболее полное превращение остаточного аустенита. Представлялось важным исследовать влияние температуры и количества отпусков на твердость хромованадиевых сплавов.

Результаты опытов, в которых варьировались температура закалки, отпуска и число отпусков, показывают, что твердость хромованадиевых сплавов в зависимости от числа отпусков меняется, в основном, по кривым с максимумом. Чем ниже температура отпуска или чем выше температура закалки, тем больше число отпусков необходимо для получения наибольшей твердости. Повышение температуры закалки до 1200 °С смещает максимум твердости в сторону большего числа отпусков (рис. 4).

Следует отметить, что после закалки на максимальную твердость от температуры 950...1050 °С и низкого отпуска твердость хромованадиевых сплавов оказывается более высокой, чем после обработки на вторичную твердость (табл. 1). Од-

нако обработкой на вторичную твердость преследуется более важная цель – повышение теплостойкости сплавов.

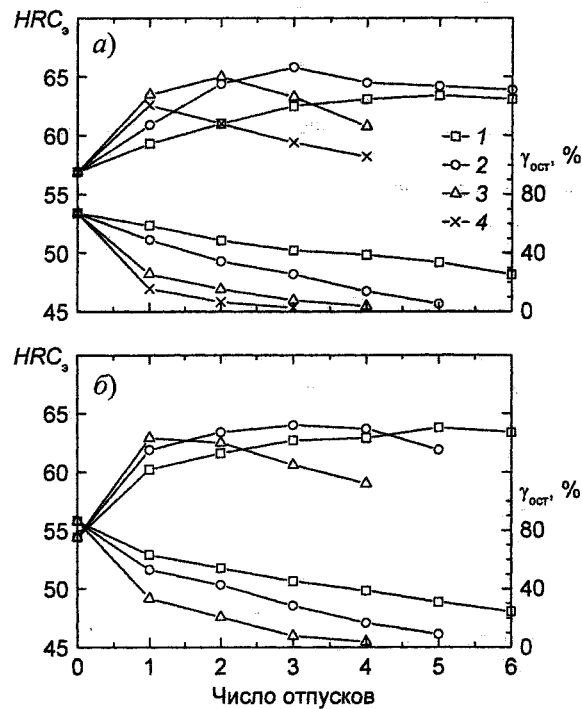


Рис. 4. Влияние числа и температуры отпусков на твердость и количество остаточного аустенита в сплаве 300X20Ф3, закаленном от 1150 (а) и 1200°С (б). Температуры отпуска: 1 – 520; 2 – 540; 3 – 560; 4 – 580 °С

Как видно из табл. 1, аустенитизацию сплавов при обработке на вторичную твердость следует осуществлять при температуре 1150 °С, которая является достаточной для растворения карбидных фаз, включая и карбиды ванадия [6]. В то же время стабильность аустенита сплавов, аустенитизированных от данной температуры, существенно меньше стабильности аустенита сплавов, закаленных ото 1200 °С, что создает предпосылки для получения в них высокотвердой мартенситной матрицы путем проведения двух-трехкратного отпуска при температурах 540...560 °С.

Таблица 1
Твердость хромованадиевых сплавов после обработки на максимальную и вторичную твердость

Марка сплава	Твердость, HRC ₂	
	Закалка на максимальную твердость	Обработка на вторичную твердость*
250X14Ф3	66,0	64,0 / 64,0
300X14Ф3	68,0	65,5 / 65,0
350X14Ф3	68,5	64,5 / 64,5
300X20Ф3	67,5	65,5 / 64,0
350X20Ф3	66,5	64,0 / 63,0

* В числителе – после аустенитизации при 1150 °С, в знаменателе – после аустенитизации при 1200 °С.

В хромованадиевых сплавах после обработки на вторичную твердость изучались структура и фазовый состав. Наиболее подробно исследовались сплавы 300X14Ф3 и 300X20Ф3, имеющие состав, близкий к эвтектическому, и обладающие высокой твердостью после обработки на вторичную твердость. Установлено, что хром и ванадий сосредоточены, в основном, в карбидной фазе. Анализ карбидных осадков показал, что содержание легирующих элементов в карбидной фазе определяется режимом термической обработки сплава. Показано, что содержание хрома в карбидной фазе сплавов 300X14Ф3 и 300X20Ф3, закаленных от 1150 °С, уменьшается по сравнению с концентрацией хрома в карбидной фазе сплавов, обработанных на максимальную твердость от 10,8 до 7,4 % и от 13,8 до 12,2 % соответственно. Двукратный отпуск при температурах 530...550 °С сопровождается перераспределением хрома, между карбидной фазой и матрицей. Содержание хрома в карбидной фазе возрастает и достигает для сплава 300X14Ф3 – 9,2 %, а для сплава 300X20Ф3 – 13,5 %.

Рентгенограммы с карбидных осадков сплавов 300X14Ф3 и 300X20Ф3, обработанных на вторичную твердость, убедительно доказывают, что преобладающей карбидной фазой являются карбиды типа M_7C_3 . Вместе с тем на рентгенограммах присутствуют также линии, принадлежащие карбидам типа $M_{23}C_6$, которые отсутствовали на рентгенограммах данных сплавов, обработанных на максимальную твердость. Образование карбида $M_{23}C_6$, вероятно, происходит при высокотемпературном отпуске в процессе обогащения хромом вторичных карбидов M_7C_3 . Образование же вторичных карбидов M_7C_3 возможно как в результате карбидного превращения $M_3C \rightarrow M_7C_3$, так и из нерасстворившихся при нагреве под закалку карбидов, являющихся центрами зарождения карбидной фазы при отпуске. Кроме того, такими центрами могли быть и области с высокими содержаниями хрома и углерода, которые остались на месте растворившихся при аустенитизации карбидов M_7C_3 . Наличие карбидов в структуре сплавов подтверждается электронномикроскопическими исследованиями.

На сплавах, обработанных на вторичную твердость, была оценена теплостойкость согласно ГОСТ 19265-73. Для определения теплостойкости сплавы подвергали четырехчасовому отпуску при температурах 540, 560, 580°С, охлаждали и замеряли твердость. Одновременно для сравнения отпускали образцы из сталей P18 и X12Ф1, предварительно обработанные на вторичную твердость, а также ряд сплавов, закаленных на максимальную твердость (табл. 2).

Анализ результатов свидетельствует, что теплостойкость исследованных сплавов, обработанных на вторичную твердость, в основном, составляет 560...580 °С и значительно превосходит теплостойкость данных сплавов, закаленных на максимальную твердость, а также теплостойкость стали X12Ф1.

Износостойкость хромованадиевых сплавов с 14 и 20 % хрома изучалась в условиях износа закреплёнными абразивными частицами и монолитным абразивом. Результаты испытаний представлены в табл. 3, где для сравнения приведены данные для стали P18 и твёрдого сплава ВК8.

Таблица 2
Твёрдость HRC₃ термообработанных хромованадиевых сплавов и после дополнительного четырёхчасового отпуска

Сплав	После закалки	После отпуска при температурах		
		540°C	560°C	580°C
250X14Ф3	63,5	62,5	59,5	57,5
300X14Ф3	65,0	63,5	61,5	59,5
350X14Ф3	63,5	62,5	61,0	57,5
300X20Ф3	64,5	63,5	62,0	58,5
X12Ф1	62,5	58,0	55,5	51,0
P18	64,5	64,5	63,0	61,5
300X14Ф3*	67,5	55,5	54,0	49,0
300X20Ф3*	67,0	56,0	54,5	50,0

* Образцы обработаны на максимальную твердость.

Таблица 3
Износостойкость (К) хромованадиевых сплавов, закаленных на вторичную твердость

Марка сплава	HRC ₃	Относительная износостойкость, К	
		Износ монолитным абразивом	Износ закреплёнными абразивными частицами
250X14Ф3	64,0	2,87	2,55
300X14Ф3	65,5	3,32	3,05
350X14Ф3	65,0	3,36	3,00
250X20Ф3	64,0	2,90	2,70
300X20Ф3	65,0	3,44	3,15
350X20Ф3	64,5	3,41	3,02
P18	64,5	2,69	2,58
ВК8		4,41	4,52

Приведенные выше результаты показывают, что в исследованных хромованадиевых сплавах, закаленных от повышенных температур, наблюдается эффект вторичной закалки после отпуска при температурах 450–580 °С, обусловленный дисперсионным твердением и мартенситным превращением остаточного аустенита. Явление вторичной закалки обеспечивает исследованным сплавам повышенную теплостойкость, а также достаточно высокую износостойкость в условиях абразивного изнашивания.

Литература

1. Штейнберг М.М., Мирзаева Н.М., Кондратенко Е.В. Явление вторичной закалки в хромистом чугуне // Вопросы производства и обработки стали: Сб. науч. тр. №188. – Челябинск: ЧПИ, 1975. – С. 146–153.
2. Dupin P., Saverna J., Schissler J. Microstructure of White Cast Iron Matrixes with High Chromium Content. // Bull. Cercle d'Études des Métaux. – 1983. – V. 15. – No. 4. – P. 35–47.
3. Белоус М.В., Черепин В.Т., Васильев М.А. Превращения при отпуске стали. – М.: Металлургия, 1973. – 232 с.
4. Дворядкин Ю.С., Косыко З.К. Отпуск закаленной высокохромистой стали 3X13 // Металлургическая и горнорудная промышленность. – Днепропетровск: Проминь, 1973. – №8. – С. 81–82.
5. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. – М.: Металлургиздат, 1975. – 584 с.
6. Полищук И.Е. Карбидообразование при отпуске сложнлегированных сталей в зависимости от содержания хрома // Легирование стали и сплавов. – Киев, 1975. – С. 44–45.
7. Металловедение и термическая обработка стали: Спр. изд. 3 изд. перераб. и доп. в 3-х т. Том 2. Основы термической обработки / Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия, 1983. – 368 с.

ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТЬ ЛИТЫХ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ АБРАЗИВНОМ ИЗНАШИВАНИИ

Л.Г. Журавлев, Демеке Нигусе Тадеге, Ю.Д. Корягин

В многочисленных работах по изучению абразивного изнашивания исследованы две большие группы материалов: стали с различным содержанием углерода и легирующих элементов и высокохромистые чугуны. Промежуточная область изучена в меньшей степени, в связи с чем для исследования были выбраны сплавы, содержащие около двух процентов углерода, легированные хромом, марганцем и молибденом в сравнительно небольших количествах (см. таблицу). Строго говоря, эти сплавы являются чугунами, но количество эвтектических карбидов в них невелико и они по структуре и свойствам близки к сталям.

Таблица
Химический состав сталей

Марка стали	Химический состав сталей				
	C	Si	Mn	Cr	Mo
215Г2Л	2,17	0,25	1,62	—	—
200Х2М2ГЛ	1,98	0,24	0,64	2,15	1,66
200Х4М2ГЛ	2,01	0,28	0,71	3,69	1,59

Слитки сталей были выплавлены в печи Таммана с графитовыми нагревателями в восстановительной среде. Отбор проб в кварцевую трубку был произведён при температуре 1600 °С.

Испытания на изнашивание проводили при трении торца цилиндрического образца об абразивное полотно, подобно тому, как это делалось в работах М.М. Хрущёва и М.А. Бабичева. Особенности конструкции испытательной машины и методики испытаний описаны в [1]. Эталонном для оценки относительной износоустойчивости ε служила сталь 110Г13Л, закалённая в воде от 1000 °С:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_{\text{эт}}}{\Delta l_{\text{обр}}} \cdot \frac{d_{\text{обр}}^2}{d_{\text{эт}}^2},$$

где $\Delta l_{\text{эт}}$, $\Delta l_{\text{обр}}$ – линейный износ (уменьшение длины) эталона и образца соответственно, $d_{\text{эт}}$, $d_{\text{обр}}$ – диаметры эталона и образца (около 4,5 мм).

Твёрдость измеряли методом Виккерса при нагрузке 98,1 Н.

Термическая обработка образцов заключалась в закалке в воде от различных температур. Для защиты от окисления и обезуглероживания образцы помещали в кварцевые или стальные трубки и засыпали порошком, полученным при дроблении электродов. Изменение длины образцов измеряли индикатором часового типа с ценой деления 0,01 мм.

Твёрдость исследованных сталей непрерывно снижается с повышением температуры закалки от 860 до 1000 °С (и до 1150 °С – для стали 215Г2Л), тогда как износоустойчивость изменяется по кривой с максимумом (рис. 1), соответствующем закалке от 920 °С. После закалки от этой температуры стали в наибольшей мере различаются по износоустойчивости. Следует заметить, что сталь 215Г2Л, показавшая наиболее высокую износоустойчивость, имеет твёрдость ниже, чем другие исследованные стали. При закалке от 980 °С и от более высоких температур различия сталей по износоустойчивости практически исчезают, несмотря на сохраняющиеся различия твёрдостей.

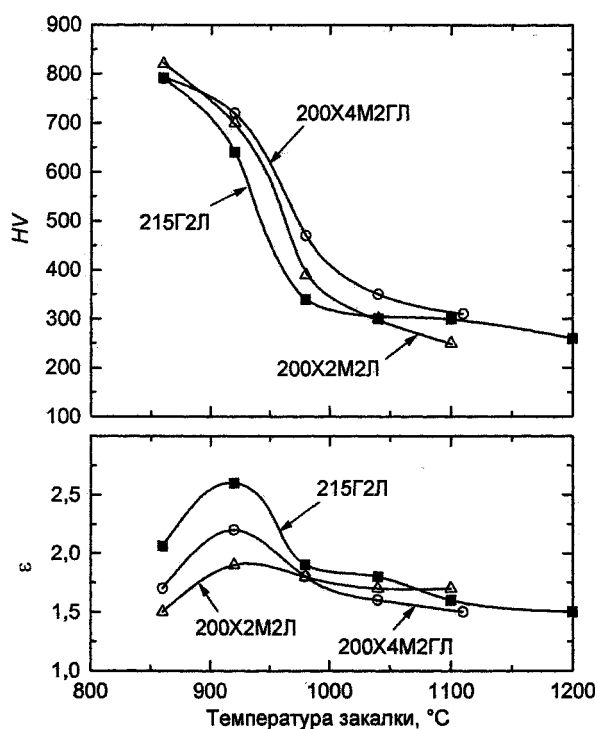


Рис. 1. Влияние температуры нагрева под закалку на твёрдость HV и износоустойчивость ε исследованных сталей

Основываясь на многочисленных исследованиях, прежде всего на работах Л.Г. Коршунова, М.А. Филиппова и Л.С. Маликова, можно утверждать, что описанные изменения твёрдости и износоустойчивости с повышением температуры нагрева под закалку обусловлены растворением карбидов, увеличением количества остаточного аустенита и изменением степени его активности

по отношению к образованию мартенсита при охлаждении и деформировании.

Для подтверждения этого провели dilatометрическое исследование стали 200X4M2ГЛ. Образец диаметром 4 и длиной 50 мм последовательно нагревали в dilatометре системы Шевенара (головка SN), охлаждали на воздухе и снова повторяли аналогичные циклы, всякий раз повышая температуру нагрева. Таким образом получили пять dilatограмм с температурой нагрева 800, 850, 900, 975, и 1070 °C, две из которых приведены на рис. 2. Заметим, что на всех dilatограммах при нагреве зарегистрированы значительные эффекты распада остаточного аустенита, полученного в результате неполного мартенситного превращения при охлаждении во время записи предыдущей dilatограммы, и новые эффекты мартенситного превращения. Сравнивая dilatограммы *a* и *б* на рис. 2, нетрудно заметить, что «горбы» при нагреве с вершинами при 330 и 350 °C соответственно свидетельствуют о значительном увеличении количества остаточного аустенита при повышении температуры нагрева от 800 до 975 °C. С этим согласуется снижение мартенситной точки с 330 °C (после нагрева до 850 °C) до 170 °C в результате нагрева до 975 °C (рис. 3). Напомним, что на каждой данной dilatограмме эффект распада остаточного аустенита обусловлен температурой нагрева при записи предшествующей dilatограммы и значением M_n на ней.

Как следует из dilatограммы на рис. 2, *б*, после нагрева до 1070 °C при охлаждении мартенситная точка находится около 110 °C и при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры образуется лишь небольшое количество мартенсита. Следовательно, сталь 200X4M2ГЛ после такой обработки должна состоять преимущественно из аустенита и некоторого количества карбидов, что и было подтверждено при исследовании микроструктуры образца, закалённого в воде от 1100 °C. С другой стороны, мартенсит в этом образце не был обнаружен. Это расхождение с результатом dilatометрического анализа может быть обусловлено тем, что температура закалки последнего образца выше, чем температура нагрева в dilatометре (1100 и 1070 °C соответственно), а также тем, что запись dilatограммы и микроструктурное исследование проводили на разных образцах. Кроме того, dilatометрические образцы охлаждаются на воздухе, находясь в кварцевой трубке, а образцы для всех других исследований закалывали в воде. Более медленное охлаждение в первом случае приводит к тому, что часть аустенита претерпевает превращение выше мартенситной точки. Так, на рис. 2, *a* этому соответствует увеличение объёма образца в интервале 510...400 °C. Аналогичные явления наблюдались и на других dilatограммах, но с повышением температуры нагрева этот эффект ослабевает вследствие повышения устойчивости переохлаждённого аустенита. При охлаждении после нагрева до 1070 °C (см. рис. 2, *б*)

рассматриваемый эффект обнаруживается с трудом, но, по-видимому, он всё же существует. Если допустить, что в верхней части интервала превращения аустенита выше M_n , а также при более высоких температурах возможно выделение карбидов, то мартенситная точка должна несколько повыситься. Это повлечёт за собой увеличение полноты мартенситного превращения, что отображается на dilatограммах. Закалка тонкого образца в воде исключает превращения аустенита выше M_n , мартенситная точка снижается, что и может объяснить отсутствие мартенсита в образце, закалённом от 1100 °C.

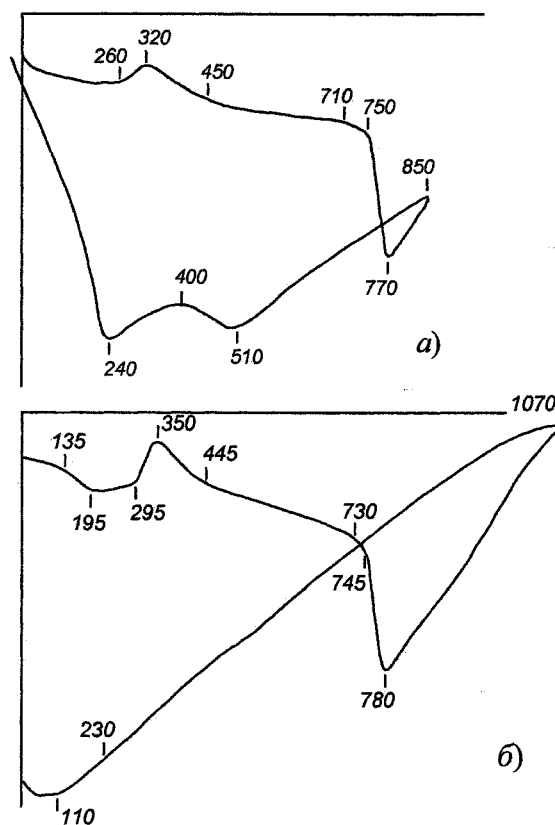


Рис. 2. Dilatограммы стали 200X4M2ГЛ, полученные после предварительного нагрева до 800 (а) и 975 °C (б) с охлаждением на воздухе

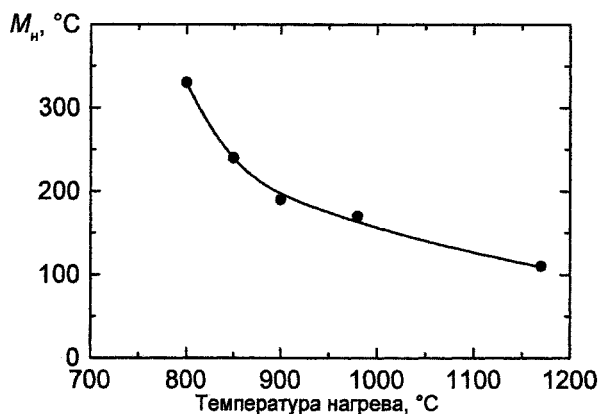


Рис. 3. Влияние температуры аустенитизации стали 200X4M2ГЛ на мартенситную точку при охлаждении образцов на воздухе

Таким образом, вся совокупность рассмотренных выше результатов исследования – снижение твёрдости с повышением температуры нагрева под закалку, изменение характера дилатограмм и, наконец, изменение микроструктуры – свидетельствует о сохранении в стали 200Х4М2ГЛ значительных количеств остаточного аустенита вплоть до полного исключения превращений. Очевидно, что вместе с повышением количества остаточного аустенита возрастает и его стабильность, что и объясняет экстремальный характер зависимости износоустойчивости от температуры закалки. Возрастание износоустойчивости при повышении температуры закалки от 860 до 920 °С, происходящее несмотря на снижение твёрдости, вызвано образованием метастабильного остаточного аустенита, превращающегося в мартенсит при изнашивании, как это было показано в ряде предшествовавших исследований, например в [2–4]. Снижение износоустойчивости при дальнейшем повышении температуры закалки обусловлено повышением стабильности остаточного аустенита, снижением его вклада в сопротивление изнашиванию, а также общим снижением твёрдости стали. Заметим, что твердость мартенсита при этом, конечно, возрастает, но это не может компенсировать влияние указанных выше факторов.

Известно, что наибольшая износоустойчивость, обусловленная превращением остаточного аустенита в мартенсит деформации при изнашивании, в разных сталях наблюдается при различном

количестве аустенита. Так, в стали Х12Ф1 максимум износоустойчивости достигается при 70...80% остаточного аустенита, а в стали Х12 – при 50...60% [5]. Наиболее вероятной причиной этого является более высокое содержание углерода в стали Х12, чем в Х12Ф1. С этим согласуется достижение максимума износоустойчивости в исследованных сталях после закалки от 920 °С, когда количество остаточного аустенита ещё не слишком велико.

Литература

1. Жуковец И.И. *Механические испытания металлов.* – М, Высшая школа, 1986. – С. 199.
2. Попов В.С., Брыков Н.Н. *Структурные изменения в нестабильноаустенитных сталях при абразивном изнашивании.* // *МиТОМ.* – 1971. – № 9. – С. 54–55.
3. *Влияние мартенситного превращения на упрочнение и износоустойчивость аустенитных сталей при трении* / Л.Г. Кориунов, И.Н. Богачёв, Л.Д. Чумакова, Г.И. Ткачёва // *ФММ.* – 1973. – Т. 36. – Вып. 5. – С. 1005.
4. Филиппов М.А., Луговых В.Е., Адриановская Н.Б. *Износоустойчивость углеродистых метастабильных аустенитных сталей при абразивном изнашивании.* // *МиТОМ.* – 1989. – № 5. – С. 55–58.
5. Попов В.С., Луняка В.Л. *Изменения в поверхностном слое сплавов при абразивном изнашивании.* // *МиТОМ.* – 1974. – № 8. – С. 77–78.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЛИТОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

М.А. Смирнов, Ю.Д. Корягин, С.Л. Кузнецов

Использование выкотемпературной термомеханической обработки (ВТМО), заключающейся в совмещении горячей пластической деформации с закалкой, исключающей развитие рекристаллизационных процессов, позволяет повысить кратковременную и длительную прочность многих дисперсионно-твердеющих жаропрочных сплавов на основе железа и никеля [1, 2]. Такие данные были получены на материалах, которые перед осуществлением ВТМО подвергались обработке давлением. Представлялось целесообразным выяснить характер влияния ВТМО на структуру и свойства дисперсионно-твердеющих сплавов с исходной литой структурой. В производственных условиях такая обработка может быть реализована при изготовлении деталей штамповкой из литых заготовок. ВТМО можно применять и для поверхностного упрочнения литых изделий, например, путем обкатки роликами.

В настоящей работе рассмотрено воздействие ВТМО на механические свойства литого сплава ХН77ТЮР (ЭИ437Б). Слиток этого сплава диаметром 500 мм имел до половины своей толщины зону столбчатых кристаллов и внутреннюю зону равноосных кристаллов. Из обеих зон параллельно оси слитка вырезали заготовки сечением 12×16 мм. После нагрева на 1080 °С с выдержкой 8 часов их подвергали деформации прокаткой с обжатиями 15 и 30 % и скоростью 1 с⁻¹ с последующим охлаждением в воде. Такая обработка сопровождалась образованием субзеренной структуры и незначительным развитием рекристаллизационных процессов: рекристаллизованные зерна составляли не более 5 % объема металла. На большеугловых границах наблюдалось формирование характерной для ВТМО зубчатости. Обычная термическая обработка (ОТО) заключалась в закалке заготовок от 1080 °С.

Кратковременные и длительные испытания на растяжение проводили на пятикратных образцах с диаметром рабочей части 5 мм после стандартного режима старения (750 °С, 16 ч). Кроме того, определяли ударную вязкость *KCU* и на сканирующем микроскопе Tesla BS301 изучали характер изломов.

ВТМО по сравнению с ОТО заметно повысила прочностные характеристики литого сплава ХН77ТЮР при комнатной температуре испытания и в тем большей мере, чем выше степень обжатия при прокатке (табл. 1). Эффект термомеханического упрочнения наблюдался вне зависимости от характера литой структуры. Образцы, вырезанные из зоны с равноосными кристаллами, имели мень-

шие значения пределов текучести и прочности, чем образцы из зоны со столбчатыми кристаллами, но для них прирост прочностных свойств после ВТМО оказался наиболее значительным. В этом случае деформация 30 % обеспечила повышение пределов текучести и прочности на 20...27 %. Одновременно с прочностью после ВТМО увеличилась пластичность сплава. Наибольший рост относительного удлинения (в 1,5...4 раза) и относительного сужения (в 1,7...3 раза) имел место после деформации с обжатием 30 %. Использование ВТМО позволило также значительно повысить ударную вязкость. Испытания образцов, вырезанных из зоны со столбчатыми кристаллами, показали, что характер воздействия ВТМО на механические свойства сохраняется и в условиях кратковременного нагружения при 650 °С (табл. 2).

Дополнительно влияние ВТМО с деформацией 30 % на ударную вязкость оценивали после 16-часового старения в широком интервале температур (650...850 °С). Установлено, что существенный рост *KCU* после такой обработке (в 1,5...2 раза) наблюдается при всех исследованных режимах старения. Разрушение состаренного литого сплава при динамическом нагружении происходило в основном хрупко по границам столбчатых кристаллов. На зернограничной поверхности изломов, как правило, присутствовали стержнеобразные

Таблица 1
Механические свойства сплава ХН77ТЮР при комнатной температуре испытания

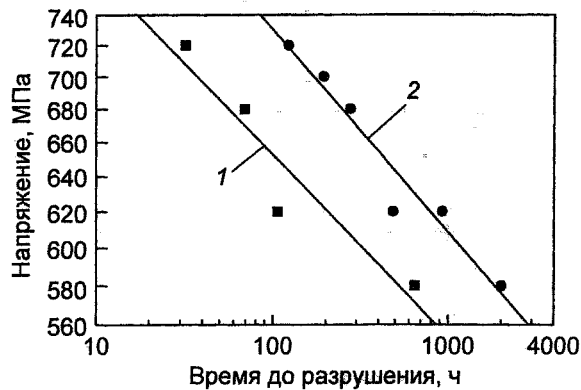
Режим обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	<i>KCU</i> , МДж/м ²
Образцы из зоны столбчатых кристаллов					
ОТО	740	840	4,0	9,0	0,30
ВТМО: $\epsilon=15\%$	820	930	12,0	19,5	0,53
$\epsilon=30\%$	850	1000	16,0	26,0	0,70
Образцы из зоны равноосных кристаллов					
ОТО	690	780	5,0	12,5	0,34
ВТМО: $\epsilon=15\%$	820	890	9,5	16,5	0,55
$\epsilon=30\%$	830	990	12,5	22,0	0,70

Таблица 2
Механические свойства сплава ХН77ТЮР при 650 °С

Режим обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	<i>KCU</i> , МДж/м ²
ОТО	560	720	11,2	20,0	0,42
ВТМО: $\epsilon=15\%$	660	800	15,0	26,0	—
$\epsilon=30\%$	690	850	16,8	26,0	0,80

частицы. После ВТМО преобладал вязкий чашечный излом, характерный для транскристаллитного развития трещин.

Учитывая данные работы [1], влияние ВТМО на жаропрочность образцов, вырезанных из зоны со столбчатыми кристаллами, оценивали при умеренной температуре (600 °С). Термомеханическая обработка увеличила время до разрушения в несколько раз (см. рисунок). Судя по наклону линий длительной прочности для ОТО и ВТМО, для упрочненного состояния характерна достаточно высокая стабильность.



Длительная прочность сплава ХН77ТЮР при 600 °С:
1 – ОТО, 2 – ВТМО с деформацией 30 %

Таким образом, для дисперсионно-твердеющего сплава ХН77ТЮР использование ВТМО позволяет повысить кратковременную и длительную прочность при умеренных температурах нагружения, а также обеспечить рост пластичности и ударной вязкости. Такое благоприятное воздействие термомеханической обработки реализуется при исходной структуре как со столбчатыми, так и с равноосными кристаллами. Причины наблюдаемого характера изменения свойств литого сплава при ВТМО аналогичны тем, которые имеют место при термомеханическом упрочнении дисперсионно-твердеющих никелевых сплавов с исходной деформированной структурой.

Литература

1. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на свойства жаропрочности сплава ХН77ТЮР / В.Д. Садовский, Е.Н. Соколов, С.Н. Петрова и др. // Физика металлов и металловедение. – 1964. – Т. 17. – Вып. 6. – С. 845–852.
2. Смирнов М.А., Петрова С.Н., Смирнов Л.В. Высокотемпературная термомеханическая обработка и хрупкость сталей и сплавов. – М.: Наука, 1991. – 167 с.

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ СТАЛИ 40ХГМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

*Е.А. Фоминых, О.К. Токовой, Д.А. Мирзаев,
Н.И. Воробьев, Д.В. Шабуров, В.И. Хяккинен*

Общеизвестно, что водород обладает аномально высокой диффузионной подвижностью по сравнению с другими элементами. Имеющиеся литературные данные [1, 2] свидетельствуют о том, что водород, растворенный в стали, выделяется из нее даже при комнатной температуре, а также при эксплуатации готовых изделий. В заготовках большого сечения диффузионный выход водорода из центральных зон, в силу кинетических затруднений, практически невозможен. Накапливаясь в различных несплошностях структуры в молекулярном виде, он создает избыточное давление, которое, суммируясь с внутренними напряжениями любого происхождения (термические, структурные, деформационные), может превысить предел прочности стали и вызвать внутренние хрупкие трещины – флокены. Ввиду того, что в крупных изделиях структура по сечению может быть различной (в т. ч. дефектной), ее водородопроницаемость будет разной. Таким образом, возможны разные скорости транспорта водорода по сечению, что может увеличивать неравномерность распределения водорода по сечению изделия из металла.

Целью данной работы явилось изучение в лабораторных условиях кинетики выделения водорода из образцов стали 40ХГМ с различной структурой при комнатной температуре.

Методика эксперимента

Исследование¹ проводили на стали 40ХГМ имеющей следующий химический состав: %С 0,41; %Mn 0,63; %Cr 1,05; %Mo 0,18; %Si 0,32; %S 0,023; %P 0,013.

Для исследования были отобраны пробы после двух способов деформации: от крупной поковки сечением 550 мм и от катаной заготовки диаметром 180 мм. Место, а также схема отбора проб показаны на рис. 1. Исследуемые образцы диаметром 24 мм и длиной 90 мм насыщали водородом при температуре 1000 °С в течение 3 часов. Схема установки показана на рис. 2. Концентрация водорода в образце после насыщения так же, как и в работе [3] составляла около 4...5 см³/100 г металла. Затем образцы извлекали из печи и охлаждали водой из спрея. Свидетельством того, что в ходе такой обработки происходит поступление водорода в металл, является его последующее выделение в виде газовых пузырьков с поверхности образца металла. На фотографии (рис. 3) сопоставлены два

образца, помещенные в стакан с дистиллированной водой. Видно, что на поверхности наводороженного образца (слева) появляются пузырьки газа, в то время как на образце, не обработанном в среде водорода, они отсутствуют.

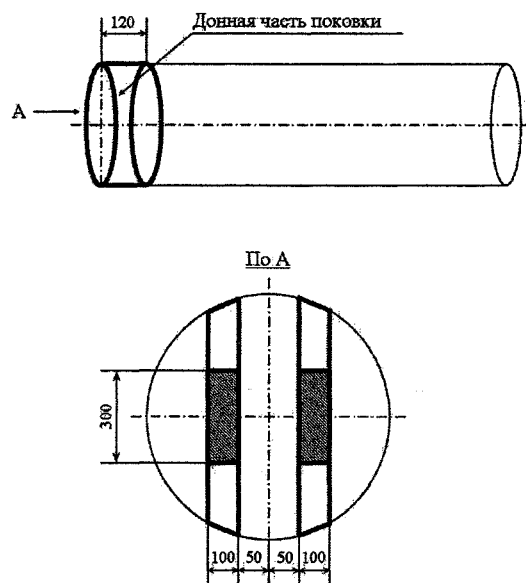


Рис. 1. Схема вырезки образцов из поковки

Кинетику выделения водорода из образцов стали при комнатной температуре (30 °С) изучали в установке, показанной на рис. 4. После полного охлаждения образца его помещали в емкость с водой для нагрева до температуры исследования. Предварительно все элементы установки термостатировали. Затем образец помещали в стеклянный реактор 7, уравнивали давление в измерительной системе, приближая его к атмосферному, соединяли систему с датчиком давления 3 и включали самописец. Одновременно с записью давления в системе по барометру фиксировали изменение атмосферного давления для последующей корректировки данных. Опыты продолжались до тех пор, пока не прекращалось увеличение давления в системе.

Решение уравнения Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

для диффузионного выделения водорода из цилиндрического образца длиной l и радиусом r

¹ В работе принимал участие Д.С. Зуев.

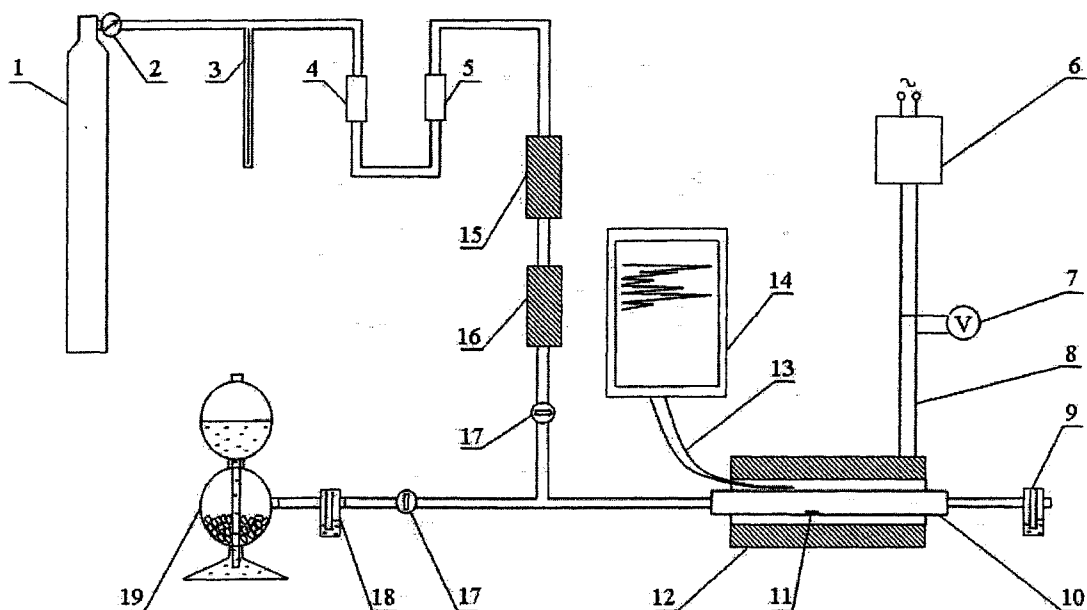


Рис. 2. Схема установки для насыщения образцов водородом:

1 – баллон с аргоном; 2 – редуктор; 3 – маностат; 4 – силикагель; 5 – ангидрон; 6 – тиристорный блок управления; 7 – вольтметр; 8 – токоподвод; 9 – склянка Тищенко с маслом; 10 – реакционная трубка; 11 – образец; 12 – трубчатая печь; 13 – термопара; 14 – потенциометр; 15 – печь с железной стружкой; 16 – печь с медной проволокой; 17 – краны; 18 – склянка Тищенко с концентрированной серной кислотой; 19 – аппарат Кипа

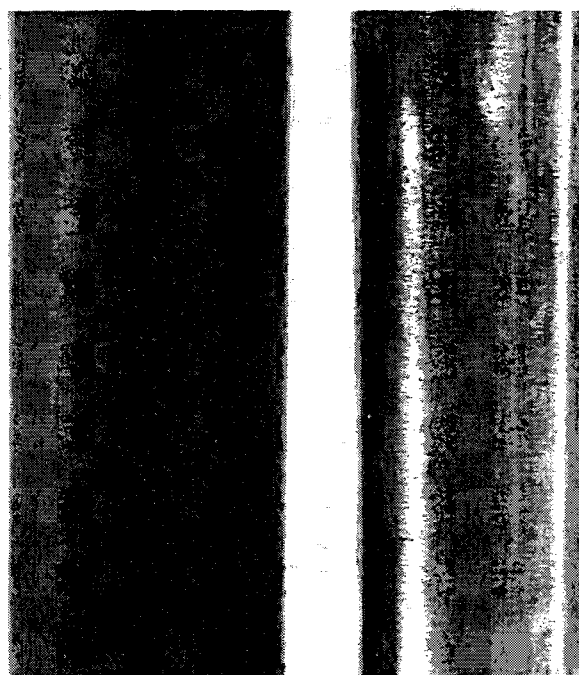


Рис. 3. Выделение водорода из образца поковки
(пояснения в тексте)

представляли в виде бесконечного ряда функций, зависящих от переменных r и τ [4]. Однако вскоре после начала выделения все члены ряда, кроме первого, резко уменьшаются. Наступает основной «регулярный» режим диффузии. В этом режиме средняя по объему концентрация водорода $C(\tau)$ зависит только от времени

$$C_H - C(\tau) = C_H \left[1 - \frac{32}{\pi^2 \mu_1^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2} - \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right) D\tau \right], \quad (2)$$

где C_H – начальная концентрация водорода. Разность $C_H - C$ представляет количество водорода, вышедшего из образца. Она пропорциональна P – давлению водорода в системе. После выделения

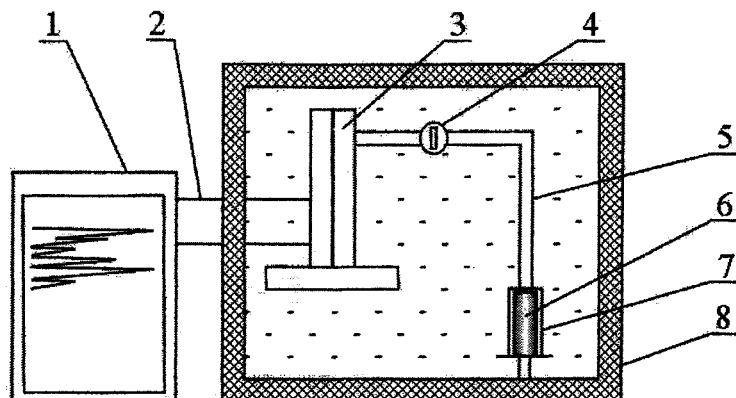


Рис. 4. Схема установки для определения давления выделившегося водорода:
1 – самописец (диск – 250); 2 – токоподвод; 3 – датчик давления «Метран»; 4 – кран;
5 – резиновый шланг; 6 – образец металла; 7 – стеклянный реактор; 8 – термостат

всего водорода давление достигнет предельного значения $P^{\text{пред}}$. Из уравнения (2) следует

$$-\ln\left(1 - \frac{P}{P^{\text{пред}}}\right) = -\ln\frac{32}{\pi^2\mu_1^2} + \left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right) D\tau, \quad (3)$$

где $\mu_1 = 2,405$ – первый корень функции Бесселя нулевого порядка: $J_0(\mu_n) = 0$.

Уравнение (3) позволяет вычислить коэффициент диффузии водорода в металле при комнатной температуре, так как в координатах

$$-\ln\left(1 - \frac{P}{P^{\text{пред}}}\right) \text{ и } \tau \text{ величина } \left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right) D \text{ пред-}$$

ставляет собой тангенс угла β наклона прямой к оси абсцисс.

Тогда

$$D_H = \frac{\text{tg}\beta}{\left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{\mu_1^2}{r_0^2}\right)}. \quad (4)$$

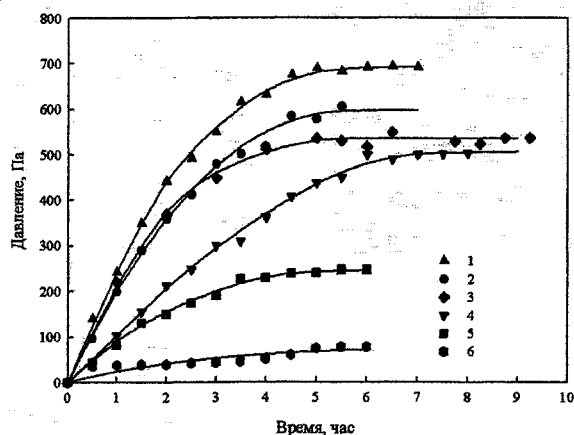


Рис. 5. Кинетические кривые выделения водорода:
1–3 – кованый металл; 4–6 – катаный металл

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты опытов представлены на рис. 5 в обычных координатах. Всего было изучено 6 образцов, из них три образца кованного и три образца катаного металла. Экспериментальные данные

представляли в координатах $-\ln\left(1 - \frac{P}{P^{\text{пред}}}\right) - \tau$

(рис. 6), после чего методом наименьших квадратов рассчитывали тангенс угла наклона прямой, а затем по уравнению (4) – коэффициент диффузии водорода. На рис. 6 для примера показана экспериментальная прямая, полученная при исследовании кованой заготовки (коэффициент корреляции $r = 0,99$), расчетная величина коэффициента диффузии водорода по которой составила $5,85 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

В табл. 1 сведены результаты всех опытов. Полученные значения превышают результаты, полученные экстраполяцией высокотемпературной зависимости на комнатную температуру. Так, например по Сайксу [5] это значение составляет

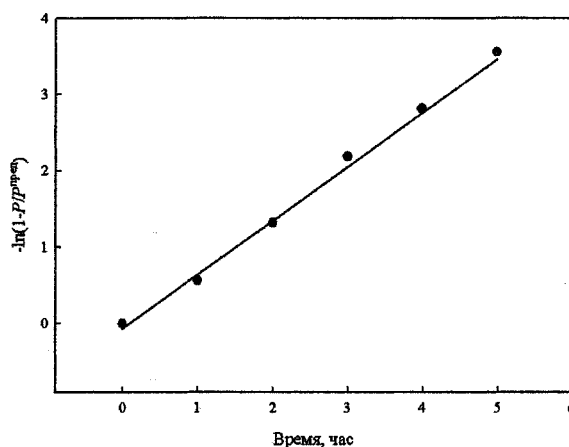


Рис. 6. К расчету коэффициента диффузии водорода D_H

Результаты расчета коэффициента диффузии водорода (см²/с) в стали 40ХГМ при температуре 30 °С

Таблица 1

Способ деформации металла	Номер образца			Средние данные
	1	2	3	
ковка	$5,85 \cdot 10^{-5}$	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$5,98 \cdot 10^{-5}$	$5,87 \cdot 10^{-5}$
прокатка	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$3,76 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$

$1,71 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а по Гельду – Рябову [6] – $1,06 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Наряду с этим имеются данные [7], что эффективный (то есть измеренный) коэффициент диффузии водорода в железе при комнатной температуре имел значение около $2 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Различие в подвижности водорода в ковном и катаном металле и более высокие значения по сравнению с литературными данными [5...7] может быть связано со структурой образцов промышленного металла.

Более рыхлая структура кованого металла и ее явная направленность (рис. 7) по сравнению с катаной заготовкой, облегчает выделение водорода. Как видно (см. рис. 7) в строении излома имеется определенная направленность, что видимо, облегчает удаление водорода. Это предположение подтверждает и макрокартинка выделения пузырьков

водорода из образцов заготовки. Если на поверхности образцов из катаного металла они расположены достаточно равномерно, то выделение пузырьков водорода из кованых образцов стали 40ХГМ происходило неравномерно и соответствовало направленности излома.

Другим направлением исследования выделения водорода из образцов поковок при комнатной температуре является определение инкубационного периода роста флокенов.

Полагая, что вырезанные образцы (диаметр 24 мм, длина 90 мм) являются моделью поковки диаметром 550 мм в масштабе 1:22,9 с целью обеспечения условий подобия модели оригиналу использовали следующий подход [8].

Для определения времени выделения водорода из поковки совокупность величин, характери-

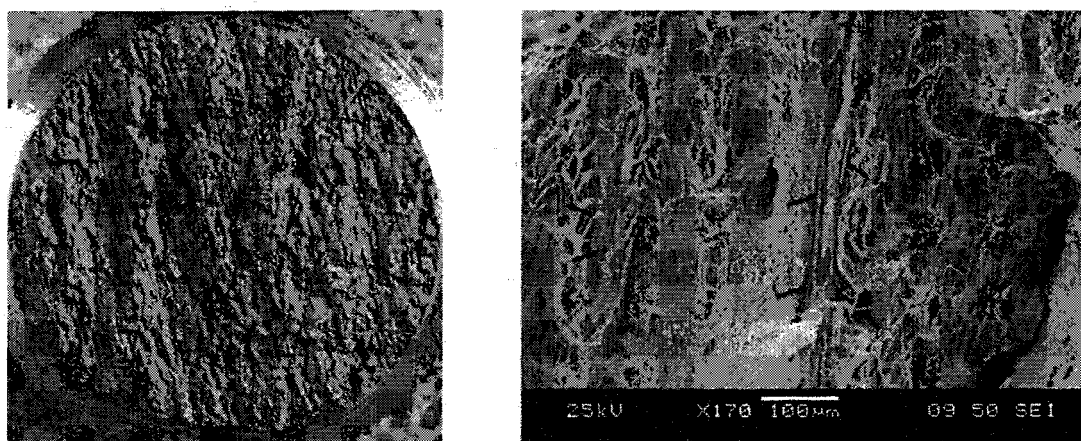


Рис. 7. Излом образца поковки: а – общий вид излома; б – фрагмент излома, $\times 170$; стрелками показаны сульфиды марганца

Приведение величин к безразмерному виду

Таблица 2

Величина	Единица измерения	Масштаб	Представляемая единица	Безразмерная величина	Операция с единицами
τ	с	–	–	$T = \tau D / l^2$	$\frac{с \cdot \frac{м^2}{с} \cdot 1}{с \cdot \frac{м^2}{с}}$
ρ	кг/м ³	ρ	кг	$\varphi = \rho / \rho$	$\frac{кг \cdot \frac{м^3}{кг}}{м^3 \cdot \frac{кг}{м^3}}$
l_1	м	l_1	м	$L_1 = l_1 / l_1 = 1$	$\frac{м \cdot 1}{м}$
l_i	м	–	–	$L_i = l_i / l_1$	$\frac{м \cdot 1}{м}$
D	м ² /с	D	с	$\mathcal{D} = D / D$	$\frac{м^2 \cdot \frac{с}{м^2}}{с}$

зующих физическую систему оригинала и модели представляли в виде

$$\tau = \psi (D, \rho, l_1, \dots, l_i), \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии водорода; ρ – плотность поковки; l_1, \dots, l_i – геометрические размеры. Для приведения совокупности (5) к безразмерному виду (табл. 2) выделили три параметра (ρ, l, D), содержащие независимые основные единицы (кг, м, с), которые использовали в качестве масштабов. Согласно π -теореме [9] получили 2 безразмерных комплекса

$$m = n - k = 5 - 3 = 2,$$

где $n = 5$ – число размерных величин; $k = 3$ – число независимых единиц.

Представленный в табл. 2 безразмерный комплекс T является аналогом общеизвестного критерия подобия Фурье ($Fo = D\tau/l^2$).

Запишем совокупность (5) в безразмерном виде

$$\frac{\tau D}{l^2} = F\left(\frac{l_i}{l}\right). \quad (6)$$

Приняв константу геометрического подобия $l/l = 1/22,9$, вычислим значение основных параметров модели

$$\frac{\tau D}{l^2} = \frac{\tau' D'}{(l')^2}, \quad (7)$$

тогда

$$\tau = \tau' \frac{D'}{D} \left(\frac{l}{l'}\right)^2 = \tau' \left(\frac{l}{l'}\right)^2 = \tau' \left(\frac{22,9}{1}\right)^2 = 524,4 \tau'. \quad (8)$$

В уравнениях (7) и (8) штрихами помечены параметры, относящиеся к модели. Уравнение (8) позволяет произвести пересчет времени выделения водорода из поковки, с модели на оригинал.

Если согласно опытам, среднее время выделения водорода из образца поковки составляет 5–6 часов, то для оригинала эта величина составит $\tau = 524,4 \cdot (5 \dots 6)$ часов = 2612...3134 часов или ~108...130 суток.

Следует заметить, что в течение первых 0,5...1,0 часа проведенных опытов (рис. 5) нарастающее давление происходило с максимальной скоростью, то есть линейно, а затем постепенно уменьшалось и через 5...6 часов стабилизировалось на постоянном уровне. Можно предположить, что в это время происходило максимальное увеличение

давления и в микропустотах внутри заготовки, вызывающее при определенных условиях растрескивание металла и образование флокенов.

Расчет по уравнению (8) $\tau = 524,4 \cdot (0,5 \dots 1) = 262,2 \dots 524,4$ часа $\cong 11 \dots 22$ суток позволяет оценить этот период для больших промышленных поволоков в 11...22 суток. Таким образом, можно предполагать, что инкубационный период роста флокенов в поволоках диаметром 500...600 мм составляет от 11 до 22 суток.

Выводы

Методом десорбции газа с поверхности образца из стали 40ХГМ определили коэффициент диффузии водорода в кованом и катаном металле при комнатной температуре. Средняя величина коэффициента диффузии водорода в кованой и катаной заготовке составляет, соответственно, $5,87 \cdot 10^{-5}$ и $3,02 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Установлена зависимость этой величины от неоднородности структуры образца. Расчеты показали, что инкубационный период роста флокенов в поволоках диаметром 500...600 мм составляет от 11 до 22 суток.

Литература

1. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. – М.: Металлургия, 1968. – 281 с.
2. Клячко Ю.А., Атласов А.Г., Шатино М.М. Анализ газов, неметаллических включений и карбидов в стали. – М.: Металлургиздат, 1953. – 595 с.
3. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1967. – 255 с.
4. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. – М.: Металлургия, 1966.
5. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
6. Рябов Р.А. Поведение водорода в сплавах на основе железа. – Автореф. докт. дис. – Свердловск: УПИ, 1974. – 46 с.
7. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.
8. Марков Б.Л., Кирсанов А.А. Физическое моделирование в металлургии. – М.: Металлургия, 1984. – 117 с.
9. Гухман А.А. Введение в теорию подобия. – М.: Высшая школа, 1973. – 295 с.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛЯ ИЗЛОЖНИЦЫ ПРИ ЛИТЬЕ ОДНОТОННЫХ БЛОКОВ ЦИНКА

М.А. Иванов, В.И. Швецов, Б.А. Кулаков

На сегодняшний день проведено большое количество исследований и опубликованы обширные сведения о чугунных изложницах для заливки слитков из стали. В то же время сведений о стойкости изложниц для заливки чистого цинка и сплавов на его основе практически нет. Принято считать, что стойкость изложниц для низкотемпературных сплавов, например для цинка с температурой плавления $419,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, не является актуальной задачей, так как число наливов, которые они могут выдерживать, по зарубежным данным, достигает 2000, и в сравнении с изложницами, предназначенными для стальных слитков, которые выдерживают только 80–100 наливов, является большим достижением. Однако практика наших предприятий свидетельствует об обратном. Многие изложницы в производстве цинковых блоков не выдерживают и 400 заливок, а 1000 заливок считается верхним уровнем стойкости.

Изложницы выходят из строя, главным образом, по причине образования трещин, зарождение и развитие которых связано с неравномерностью нагрева и охлаждения различных их частей. Поэтому определение температурных полей в изложницах является актуальной задачей в раскрытии возможностей повышения их стойкости.

На производстве экспериментальное определение температур затруднено. С наружной поверхности изложница охлаждается проточной водой, а с внутренней поверхностью контактирует расплав, что искажает результаты измерений тем-

пературы термопарой. Поэтому для оценки температурных полей в стенке изложницы целесообразно использовать расчет методом конечных разностей [1, 2]. Описанный алгоритм реализован в компьютерной программе AngelCast, которая моделирует температурные поля, начиная с заливки изложницы цинком и кончая выбивкой готового блока.

При моделировании использовались производственные данные. Температура заливки цинка $450\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, время заливки одной тонны металла 4 мин, охлаждение блока в изложнице до извлечения 43 мин и продолжительность простоя до следующей заливки 10 мин. Общий цикл получения однотонного блока цинка составляет 57 мин.

Схема расположения наиболее характерных в изложнице для однотонного блока представлена на рис. 1. На основе результатов моделирования построены графики (рис. 2 и 3) зависимостей температуры от времени в различных точках, для полного цикла работы изложницы, при условии направления струи заливаемого цинка в центр изложницы.

На рис. 2 представлены графики зависимостей температуры от времени в точках, расположенных на дне и прилежащих стенках изложницы. Наибольшие температуры имеют внутренние стенки и дно изложницы (поз. 1, 3 и 5). Причем дно изложницы (поз. 1 и 2) наиболее теплонагружено из всех поверхностей. А прилегающие ко дну внутренние (поз. 3 и 5) и внешние (поз. 4 и 6)

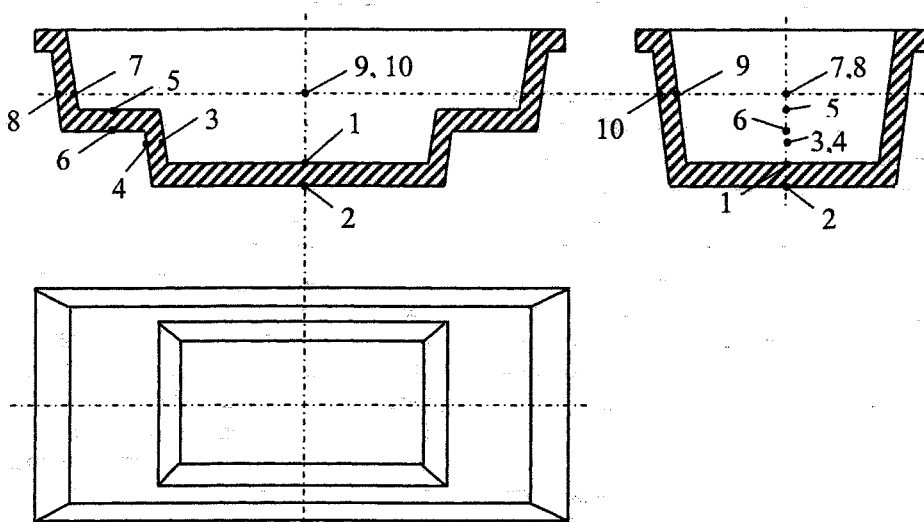


Рис. 1. Схема расположения контрольных точек

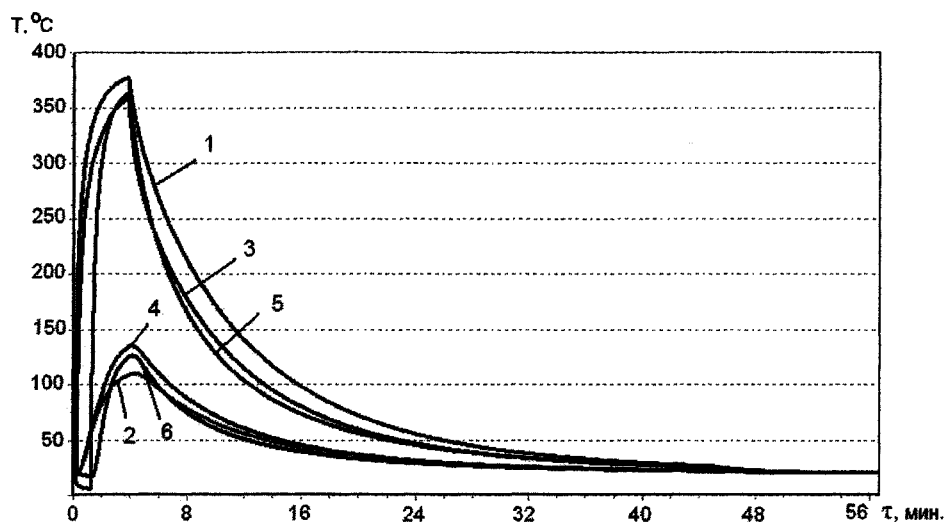


Рис. 2. Зависимость температуры от времени на дне и прилежащих стенках изложницы

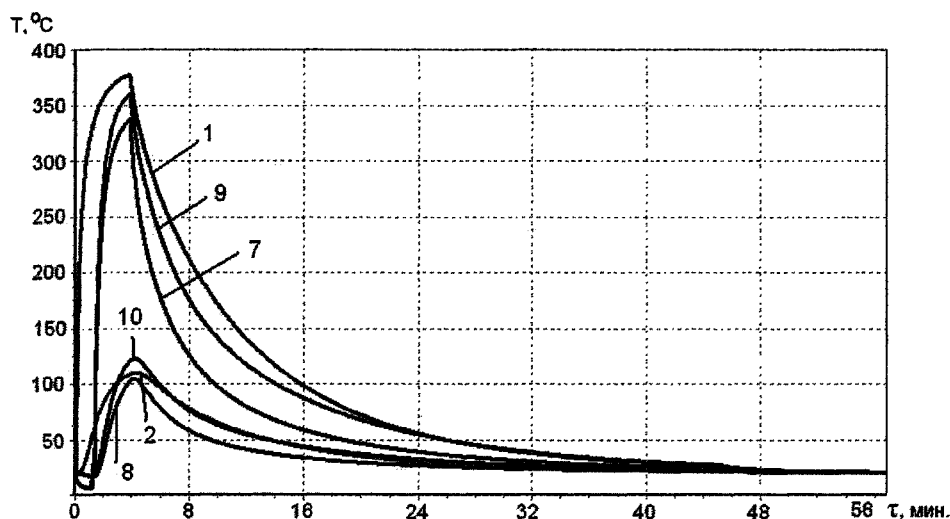


Рис. 3. Зависимость температуры от времени на дне и боковых стенках изложницы

стенки имеют примерно одинаковые температуры и перепад между ними незначительный. Максимальный перепад в стенках изложницы возникает в конце заливки цинка, затем изложница прогревается, а цинк начинает кристаллизоваться и температура внутренней поверхности стабилизируется. Всё это способствует снижению температурной неоднородности по сечению стенок, которая к концу цикла постепенно стремятся к минимуму. Необходимо также отметить, что максимумы температур на наружной и внутренней стенках смещены относительно друг друга по времени на 1–2 мин.

На рис. 3 представлены графики зависимостей

температуры от времени в точках боковых стенок в сравнении с точками на дне изложницы. Хорошо заметно температурную неравномерность в боковых стенках, в сравнении с донной частью. Продольная боковая стенка изложницы (поз. 9 и 10) более теплонагружена, чем торцевая (поз. 7 и 8)¹. Таким образом, до наиболее высоких температур нагревается донная часть изложницы, а в боковых стенках нагрев на 70–80 °С ниже. При этом продольная боковая стенка имеет температуру выше, чем боковая торцевая. Что свидетельствует о большем её теплонагружении и температурной деформации в период нагрева и охлаждения. Это подтверждается на практике, так как именно боко-

¹ В силу ограниченного объема не предоставляется возможность описать все точки (поля), которые желательно рассмотреть для расчета напряжений и деформаций.

вая стенка изложницы чаще всего растрескивается в процессе эксплуатации.

Таким образом, полученные зависимости необходимо использовать в разработке технологических мероприятий по повышению стойкости изложниц. Для предотвращения большого температурного перепада в сечениях стенок и между стенками изложницы, необходимо использовать чугуны с максимальной теплопроводностью, а также теплоизоляционные покрытия на основе оксида цинка. Такое покрытие обеспечит снижение коэффициента теплоотдачи от расплава к стенкам изложницы и перепад температур, как по сечению, так и между различными элементами. А для выравнивания температур между боковыми стенками необходимо либо варьировать слой теплоизоляци-

онного покрытия, что затруднительно в производственных условиях, или изменять толщины стенок, увеличивая их в местах наибольших градиентов.

При финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

Литература

1. Андерсон Д., Таннехилл Дж., Плетчер Р. *Вычислительная гидромеханика и теплообмен: В 2-х т.: Пер. с англ.* – М.: Мир, 1990. – 385 с.
2. Иванов М.А., Швецов В.И., Кулаков Б.А. *Использование метода конечных разностей для описания температурного поля работы изложницы // Авиационно-технологические системы: Межвузовский сборник научных трудов.* – Уфа: Изд-во УГАТУ, 2004. – С. 173–178.

**ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 10(50) 2005

Серия «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 6

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 22.12.2005. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 12,09. Уч.-изд. л. 11,22. Тираж 160 экз. Заказ 362/66.

Группа МЭНП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.