

ВЕСТНИК

ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО № 10 (65)
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА 2006

ISSN 1990-8482

СЕРИЯ

«МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 7

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Редакционная коллегия:

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

СОДЕРЖАНИЕ

РЯБУХИН А.Г. Расчет энтропии кристаллических оксидов титана	3
ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системах Cu-Zn-P-O и Cu-Pb-P-O при температурах 1100...1300 °C	7
ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Анализ процессов взаимодействия между медным расплавом и сопряженными неметаллическими фазами в системах Cu-Fe-O, Cu-Fe-Si-O	11
ТРОФИМОВ Е.А., МИХАЙЛОВ Г.Г. Физико-химический анализ фазовых равновесий в системах Co-C-O, Co-Si-O, Co-Al-O и Co-C-Si-O при температурах существования жидкого металла	15
РЯБУХИН А.Г., ГРУБА О.Н. Термохимические характеристики силицидов хрома при стандартных условиях	19
ГРУБА О.Н., РЯБУХИН А.Г. Температурные зависимости термических характеристик силицидов хрома переменного состава	27

Содержание

РОЩИН А.В., РЯБУХИН А.Г., РОЩИН В.Е., ДРОЗИН А.Д. Расчет параметров структуры и энтальпии образования хромишпинелей	32
РОЩИН А.В., БЕРДНИКОВ А.А., ГОЙХЕНБЕРГ Ю.Н., РЯБУХИН А.Г., РОЩИН В.Е. Состав и структура продуктов частичного восстановления кремния из кремнезема	38
НЕВРАЕВА К.И., ПАШКЕЕВ И.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г. Исследование пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве до 1000 °С	43
РОЩИН А.В., ГРИБАНОВ В.П., АСАНОВ А.В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд	49
РОЖИХИНА И.Д. К вопросу о дефосфорации марганцевых сплавов	56
РОЖИХИНА И.Д. Выплавка высококачественного марганцевого сплава	61
ГИЗАТУЛИН Р.А. Закономерности распределения газовой фазы в жидкости при продувке снизу	63
ЛУКАВАЯ М.С., МИХАЙЛОВ Г.Г. Анализ процесса затягивания погружных стakanов при непрерывной разливке стали	69
СУРОВ А.Н., ПОТАПОВ В.И., БУГАЕВ М.С. Расчет температурных полей в полых слитках при электрошлаковом переплаве	73
ИГИЗЬЯНОВА Н.А., ПОТАПОВ В.И. О расчете электромагнитных процессов при электрошлаковом переплаве	76
АРЧУГОВ С.А., МИХАЙЛОВ Г.Г., ЛУКАВЫЙ С.М., ДЬЯЧУК В.В., ЖЕРЕБЦОВ Д.А., ВИННИК Д.А. Высокотемпературная установка для выращивания оксидных монокристаллов	78
ДУБИНСКИЙ Ф.С., ВЫДРИН А.В., СОСЕДКОВА М.А., МАЛЬЦЕВ П.А. Моделирование температурных полей в очаге деформации при прокатке сортовых профилей	82
МИРЗАЕВ Д.А., ФОМИНЫХ Е.А., ТОКОВОЙ О.К., ШАБУРОВ Д.В. Термокинетическая диаграмма распада аустенита стали 40ХГМ (АiSi 4140)	86
УРЦЕВ В.Н., ОКИШЕВ К.Ю., МИРЗАЕВ Д.А., ДЕГТЯРЁВ В.Н., ЯКОВЛЕВА И.Л. Кинетические закономерности образования перлита из аустенита, подвергнутого деформации	90
ДУБРОВИН В.К., КАРПИНСКИЙ А.В., КУЛАКОВ Б.А., КАРКАРИН А.М., ПАШНИНА О.М. Опыт и перспективы применения цементных формовочных смесей	96
ДУБРОВИН В.К., ЗНАМЕНСКИЙ Л.Г., ПАШНИНА О.М., ВАРЛАМОВ А.С. Комбинированные формооболочки для литья по выплавляемым моделям	98
ЗАЙЦЕВ А.А., ШВЕЦОВ В.И., КУЛАКОВ Б.А. Явление зонной графитизации в отливках из высокопрочного чугуна	101
СИДОРЕНКО А.Ю., МИХАЙЛОВ Г.Г., ЖИВОТОВСКАЯ Г.П. Получение серно-кислого никеля из отработанных электролитов медной промышленности	104

РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ТИТАНА

А.Г. Рябухин

Введение

Энтропия является важной термодинамической и теплотехнической характеристикой, так как определяет необратимую часть тепловой энергии, то есть определяет КПД и необратимость системы. Энтропия – структурно-чувствительное свойство, которое изменяется даже при аллотропических и иных изменениях пространственного расположения частиц.

Многочисленные попытки вычисления энтропии сложных соединений суммированием энтропий элементов или их инкрементов не дают результатов, согласующихся с экспериментальными данными. Для простых веществ в состоянии идеальных газов статистическая физика дает теоретическое решение для величины энтропии [1]. Для растворов тоже имеются некоторые решения [2–8].

Сложно обстоит дело с кристаллическими веществами, но именно они представляют теоретический и огромный практический интерес. Особенно это касается оксидов (самых распространенных в природе и в шлаках соединений). При раскислении сталей существенная доля важных легирующих компонентов (V, Ti, Mn и др.) переходит в шлак. Зачастую концентрация в шлаке может достигать их содержания в бедных рудах. Поэтому разумное сохранение (складирование) шлаков имеет колоссальное экономическое и экологическое значение.

Математическая модель

В работах [9–11] дана математическая модель расчетов теплоемкости оксидов (дальтонилов и бертоллидов). Сущность этой модели состоит в том, что обратная величина интегрального значения свойства равна сумме обратных величин компонентов с учетом объемной структурной постоянной. Эта модель показала хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными теплоемкостей многочисленных оксидов и их температурных зависимостей [11]. Поэтому оправдала себя идея деления C_{p-x} на области твердых растворов.

В основу разрабатываемой математической модели расчета энтропии кристаллических оксидов положена сущность модели теплоемкости.

Принципиальные положения модели:

1. Абсолютная энтропия сложного вещества складывается из двух величин: энтропии, связанной с массой соединения (ΔS_m – от mass), и энтропии, связанной с межчастичным взаимодействием (ΔS_m – от interaction). Все расчеты относятся к 1 молью металла, а энтропии выражены в Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

$$S = \Delta S_m + \Delta S_m; \quad (1)$$

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

Так как рассматривается кристаллическое состояние, то у частиц имеется только одна степень свободы поступательного движения – вдоль пути реакции. Отсюда $\frac{1}{2} R$. M – относительная молекулярная масса, отнесенная к 1 молью металла.

ΔS_m рассчитывается как разность известных величин S и ΔS_m

$$\Delta S_m = S - \Delta S_m. \quad (3)$$

2. В зависимости от электронного строения атомов, а следовательно от числа степеней окисления и характера химических взаимодействий, определяющих структуру вещества, диктуется возможность и необходимость образования нескольких областей твердых растворов (ОТР)

3. В каждой ОТР выделяется кристаллообразующий компонент (КО). В 1 ОТР кристаллообразующим является металл, во 2 ОТР – MeO или близкий по составу оксид с установленной кристаллической структурой и известной энтропией. При образовании 3 ОТР в качестве КО выступает оксид, ближайший к границе 2 ОТР.

4. Расчетное уравнение имеет вид

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{\Delta S_m(\text{KO})} - \frac{x - x_{\text{KO}}}{k [\Delta S_m(\text{O}) + \Delta S_m(\text{KO})]}, \quad (4)$$

где k – структурная постоянная [1, 11], количественно характеризующая пространственное расположение взаимодействующих частиц. При переходе от сочетания одних структур (например, 1 ОТР) к другому (например, 2 ОТР) происходит изменение величины k . При этом изменяется и угол наклона линейной зависимости (4). Величина k в каждой ОТР определяется сочетанием структурных констант, характерных для границ ОТР.

5. ΔS_m не является функцией температуры, поэтому температурная зависимость энтропии определяется изменениями ΔS_m компонентов.

Результаты расчетов и их обсуждение

Экспериментальные данные для расчетов взяты из [12, с. 593; 13, с. 351; 14; 15].

В качестве объектов для определения адекватности расчетов и экспериментальных (справочных) величин выбраны систем титан – кислород. Этот металл образует стехиометрические (дальтониды) и нестехиометрические (бертоллиды) оксиды, для которых имеются достаточно надежные

экспериментальные данные по составам, структурам и энтропиям.

Постоянным компонентом оксидов является кислород. При адсорбции, которая предшествует образованию сложного соединения (в результате химического взаимодействия), газы диссоциируют на радикалы или атомы [17, с. 373]. Атомы не находятся в свободном состоянии, при адсорбции они сразу вступают в связь с металлом или диффундируют через оксид.

$$S^0(\text{O}_2, 298, \text{r}) = 205,035 \pm 0,008;$$

$$S_m = \frac{1}{2} R \ln 15,9994 = 11,5261;$$

$$S_m(\text{O}) = 102,5175 - 11,5261 = 90,9914.$$

Эта величина будет использоваться в расчетах.

Система титан – кислород

В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчетов для системы Ti–O. Ti кристаллизуется в структуре ГПУ (Mg), TiO – в ГЦК

(NaCl), TiO₂ (рутил) – в тетрагональной (TiO₂).

В первой ОТР кристаллообразующим является металл (титан). Постепенно структура ГПУ (Mg) переходит в структуру ГЦК (NaCl). Этому соответствует структурная постоянная $k_1 = \sqrt{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{3} = 0,81650$.

Уравнение (4) приобретает вид:

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO}_x)} = \frac{1}{\Delta S_m(\text{Ti})} - \frac{x}{0,8165[\Delta S_m(\text{O}) + \Delta S_m(\text{Ti})]} \quad (5)$$

После подстановки экспериментальных величин, получаем:

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO}_x)} = 0,06877 - 0,01161x. \quad (6)$$

Во второй ОТР кристаллообразующим является TiO. В этом случае наблюдается переход от

Таблица 1

Энтропии оксидов титана

	Вещество	Структура	M	S [14, 15]	ΔS_m ур. (2)	ΔS_m ур. (3)	ΔS_m^{-1}	ΔS_m^{-1} ур. (6) ур. (8)	S ур. (1)
1	Ti	ГПУ (Mg)	47,90	30,627 ± 0,084	16,085	14,542	0,06877	0,06880	30,626
2	TiO	ГЦК (NaCl)	63,90	34,769 ± 0,209	17,283	17,486	0,05719	0,05717	34,775
3	TiO _{1,5} Ti ₂ O ₃	моно	71,90	40,604 ± 0,209	17,773	22,831	0,04380	0,04407	40,464
4	TiO _{1,667} Ti ₃ O ₅	моно	74,567	43,123 ± 0,418	17,925	25,198	0,03969	0,03970	43,116
5	TiO _{1,75} Ti ₄ O ₇	трикл	75,90	44,622 ± 0,628	17,998	26,624	0,03756	0,03731	44,658
6	TiO ₂ (рутил)	тетр	79,90	50,620 ± 0,209	18,212	32,408	0,03086	0,03095	50,522

Таблица 2

Энтропии нестехиометрических оксидов титана и их ΔG

	Вещество	M	ΔS_m	ΔS_m расч. ур. (6), (8)	ΔS_m^{-1}	$\Delta S_{\text{расч}}$ ур. (3)	$-\Delta_f H$ [14]	$-P$ ур. (9)	$-\Delta_f S$ ур. (10)	$-\Delta_f G$ ур. (11)
1	TiO _{0,1}	49,50	16,221	14,791	0,0676	31,012	57,321	40,875	9,863	54,380
2	TiO _{0,2}	51,10	16,354	15,049	0,0668	31,403	114,64	51,131	19,728	108,76
3	TiO _{0,3}	52,70	16,482	15,317	0,0653	31,797	171,96	61,382	29,583	163,14
4	TiO _{0,4}	54,30	16,606	15,594	0,0641	32,200	229,28	71,634	39,434	217,53
5	TiO _{0,5}	55,90	16,727	15,878	0,0630	32,605	286,60	85,886	49,281	270,72
6	TiO _{0,67}	58,57	16,920	16,384	0,0610	33,304	382,14	98,972	65,668	362,56
7	TiO _{0,8}	60,70	17,069	16,811	0,0595	33,380	433,88	112,64	78,761	410,40
8	TiO _{0,9}	62,30	17,177	17,145	0,0583	34,322	479,91	122,89	88,571	453,50
9	TiO _{1,01}	64,06	17,293	17,574	0,0569	34,867	530,50	134,17	99,303	500,89
10	TiO _{1,1}	65,50	17,386	18,337	0,0545	35,723	571,95	143,40	107,68	539,85
11	TiO _{1,20}	67,10	17,486	19,352	0,0519	36,738	617,98	153,65	116,91	583,12
12	TiO _{1,22}	67,72	17,506	19,463	0,0514	36,969	627,18	155,70	118,73	591,78
13	TiO _{1,25}	67,90	17,535	19,767	0,0506	37,302	640,99	158,77	121,47	604,77
14	TiO _{1,33}	69,23	17,616	20,662	0,0484	38,278	679,34	167,32	129,04	640,87

структуры ГЦК (NaCl) к тетрагональной у TiO_2 . Этому переходу отвечает структурная постоянная

$$k_2 = 1 - \frac{1}{K(\text{temp})} = 1 - \frac{3\sqrt{3}}{8} = 0,35048. \text{ При } x > 1:$$

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO}_x)} = \frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO})} \cdot \frac{1}{x-1} \cdot \frac{1}{0,35048 [\Delta S_m(\text{O}) + \Delta S_m(\text{TiO})]} \quad (7)$$

После подстановки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{\Delta S_m(\text{TiO}_x)} = 0,08347 - 0,0263x \quad (8)$$

Результаты расчетов по уравнениям (6) и (8) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

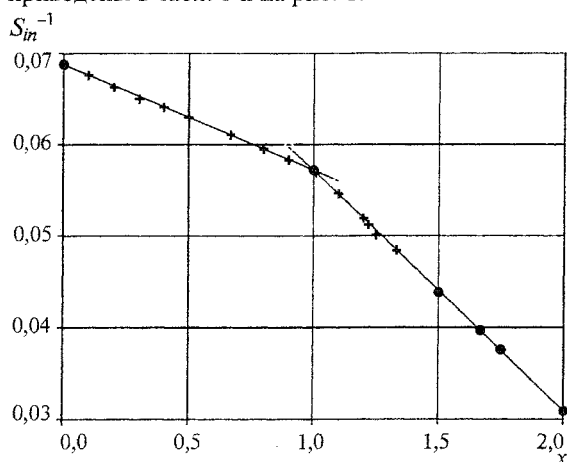


Рис. 1. Зависимость обратной величины энтропии взаимодействия от состава оксидов титана:
+ – эксперимент; • – расчет

Из сравнения полученных расчетных величин ΔS_m^{-1} и S с экспериментальными следует, что согласие не выходит за пределы доверительных интервалов последних.

Данные рис. 1 показывают хорошее согласие расчетных данных по линейным уравнениям (6) и (8) с опытными данными.

Полученные результаты позволяют использовать уравнения (6) и (8) для расчета энтропий нестехиометрических оксидов титана, для которых в справочной литературе приводятся данные по составам [15], структурам [15–17], энтальпиям образования [15, 17]. Наши расчеты являются предсказательными, они могут служить ориентирами для экспериментальных исследований.

В табл. 2 и на рис. 1 приведены результаты расчетов по уравнениям (6) и (8).

Полученные данные позволяют определить ΔG нестехиометрических оксидов титана (бертоллидов). В работах автора [1, 6, 18] обоснована и подтверждена справочными результатами перспективность использования Пи-потенциала (P)

$$P(\text{TiO}_x) = -S(\text{Ti}) - xS(\text{O}). \quad (9)$$

С другой стороны

$$P(\text{TiO}_x) = \Delta_f S(\text{TiO}_x) - S(\text{TiO}_x). \quad (10)$$

Решение уравнений (9) и (10) позволяет определить $\Delta_f S$.

$$\Delta_f G = \Delta_f H - T\Delta_f S. \quad (11)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Выводы

1. Предложена модель расчета энтропии кристаллических оксидов.
2. Измеряемая энтропия включает две компоненты: определяемая массой ΔS_m (mass) и взаимодействием ΔS_{in} (interaction).
3. Математическая часть модели предусматривает аддитивность обратных величин ΔS_{in} компонентов с учетом кристаллического строения веществ.
4. Адекватность расчетов и экспериментов показана на примерах стехиометрических и нестехиометрических оксидов титана.
5. Математическая модель обладает подтвержденным свойством предсказательности.
6. Зависимость величины энтропии взаимодействия от зарядности ионов, количества и распределения электронов, магнитной восприимчивости, температуры и т.д. требует специальных исследований ΔS_{in} .

Литература

1. Э.А. Мелвин – Хьюз. Физическая химия. – М.: ИИЛ, 1962. – Кн. 1 и 2. – 1148 с.
2. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: Монография. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ. – 115 с.
3. Рябухин А.Г. Электрохимические и коррозионные свойства пористых электродов. – Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1976. – 132 с.
4. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциал в водных растворах. – М.: ИИЛ, 1954. – 400 с.
5. Рябухин А.Г. Расчет стандартной энтропии гидратированных катионов// Журн. физ. химии. – 1981. – Т. LV. – № 7. – С. 1670–1673.
6. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия электрона в водном растворе// Журн. физ. химии. – 1977. – Т. LI. – № 4. – С. 968–969.
7. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия катионов (s^2p^6) в водном растворе// Изв. ЧМЗ УрО РАН. – Челябинск, 2000. – Вып. 3. – С. 26–27.
8. Рябухин А.Г. Энтропия гидратации катионов (s^2p^6)// Изв. ЧМЗ УрО РАН. – Челябинск, 2000. – Вып. 3. – С. 77–78.
9. Рябухин А.Г. Расчет молярных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических бинарных соединений (бертоллидов)// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2003. – Вып. 4. – № 8. – С. 134–141.
10. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений// Изв. ЧМЗ УрО РАН. – Челябинск, 2003. – Вып. 4(21). – С. 38–42.

-
11. Рябухин А.Г., Стенников М.А. *Теплоемкость кристаллических оксидов: Монография.* – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 87 с.
12. *Химическая энциклопедия.* – М.: БРЭ, 1995. – Т. 4. – 639 с.
13. *Химическая энциклопедия.* – М.: СЭ, 198. – Т. 1. – 623 с.
14. *Термические константы веществ: Справ. в 10 вып./* Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, 1974. – Т. VII, ч. 1. – 342 с.
15. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд.: в 4 т./* Под ред. В.П. Глушко – М.: Наука, 1978. – Т. I, кн. 2. – 326 с; 1982. – Т. IV, кн. 2. – 559 с.
16. *Физико-химические свойства окислов: Справ./* Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Metallurgia, 1978. – 471 с.
17. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. *Теория абсолютных скоростей реакций: пер. с англ.* – М.: ИИЛ, 1948. – 583 с.
18. Рябухин А.Г. *Способ согласования термических свойств веществ//* Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск, 2000. – Вып. 2. – С. 29–31.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Cu–Zn–P–O И Cu–Pb–P–O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1100...1300 °C

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

При выплавке латуни и бронз для раскисления меди часто используют фосфор. Для прояснения вопроса о продуктах такого раскисления ранее нами использован метод построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) и была построена диаграмма системы Cu–P–O [1].

С увеличением числа элементов в металлическом расплаве картина фазовых равновесий осложняется. Целью настоящей работы стало изучение фазовых равновесий в системах Cu–Zn–P–O и Cu–Pb–P–O посредством построения ПРKM этих систем для температур 1100...1300 °C.

Для расчета диаграмм использовались константы равновесия реакций компонентов медного расплава, приведенные в табл. 1. Расчет активностей компонентов металлического расплава осуществлен с использованием параметров взаимодействия первого порядка (табл. 2). Значения ряда необходимых термодинамических функций уточнены на основе данных, приведенных в справочнике [2]. Для расчета активностей компонентов

неметаллического расплава использовалось приближение теории совершенных ионных расплавов. При этом принималось, что в составе неметаллического расплава системы Cu–Zn–P–O присутствуют ионы Cu^+ , Zn^{2+} , O^{2-} , PO_3^- , а в расплаве системы Cu–Pb–P–O – Cu^+ , Pb^{2+} , O^{2-} , PO_3^- . Необходимые для построения диаграмм численные решения систем уравнений, связывающих изменения потенциала Гиббса с выражениями для активностей компонентов взаимодействующих фаз, находились посредством специальной программы для ЭВМ. Для определения картины фазовых равновесий в изучаемых системах использовались двойные диаграммы состояния систем ZnO–P₂O₅, PbO–P₂O₅ из справочника [3], а также диаграмма системы Cu₂O–P₂O₅ из справочника [4].

На рис. 1–3 представлены рассчитанные в ходе работы изотермические разрезы ПРKM системы Cu–Zn–P–O для температур 1100, 1200 и 1300 °C. На этих диаграммах в области I заданы составы металла, который находится в равновесии с твер-

Таблица 1
Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов медного расплава

№	Процесс	Константа равновесия, K	Температурная зависимость, lg K
1	$(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{Cu}_2\text{O})}$	$-4231 / T + 2,960$
2	$[\text{Cu}_2\text{O}] = 2\text{Cu} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$-6500 / T + 4,458$
3	$(\text{CuPO}_3) = [\text{P}] + 3[\text{O}] + \text{Cu}$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{P}]} / a_{(\text{CuPO}_3)}$	$-46494 / T + 23,443$
4	$[\text{CuPO}_3] = [\text{P}] + 3[\text{O}] + \text{Cu}$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{P}]}$	$-46952 / T + 23,745$
5	$(\text{ZnO}) = [\text{Zn}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Zn}]} / a_{(\text{ZnO})}$	$-11265 / T + 5,737$
6	$[\text{ZnO}] = [\text{Zn}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Zn}]}$	$-14333 / T + 7,102$
7	$(\text{PbO}) = [\text{Pb}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Pb}]} / a_{(\text{PbO})}$	$-5524 / T + 5,492$

Таблица 2
Температурные зависимости параметров взаимодействия в медном расплаве

e'_j	Зависимость	e'_j	Зависимость
e_{O}^{O}	$-630 / T + 0,327$	e_{P}^{P}	$259 / T - 0,0046$
$e_{\text{Zn}}^{\text{Zn}}$	$-926 / T + 0,6$	$e_{\text{Pb}}^{\text{Pb}}$	$67,6 / T + 0,0012$
e_{O}^{Zn}	$-128 / T$	e_{Zn}^{O}	$-523 / T$
e_{O}^{Pb}	$-22 / T$	e_{Pb}^{O}	$-281 / T$
e_{O}^{P}	$-177 / T$	e_{P}^{O}	$-342 / T$

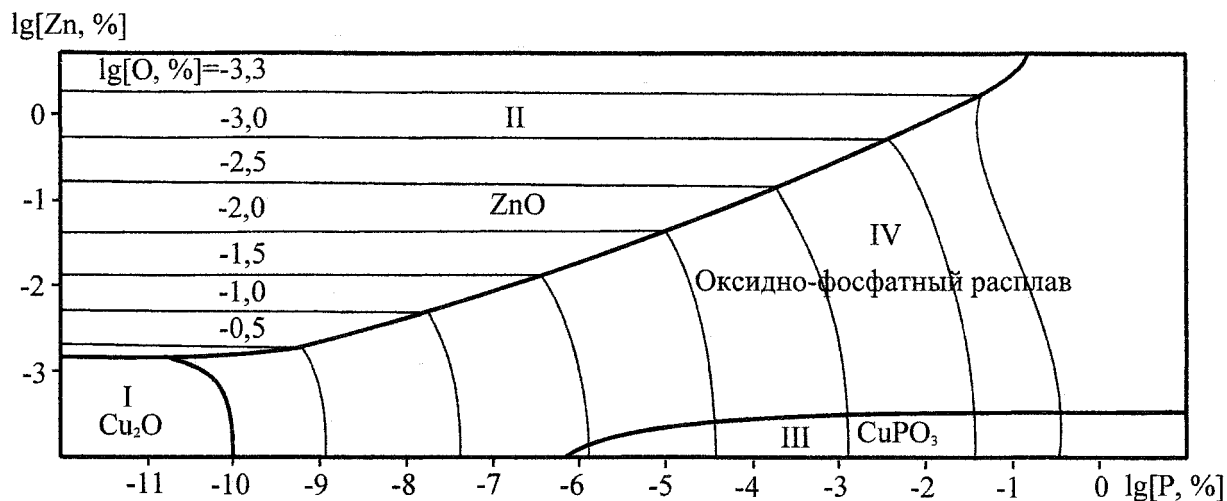


Рис. 1. ПКМ системы Cu-Zn-P-O при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

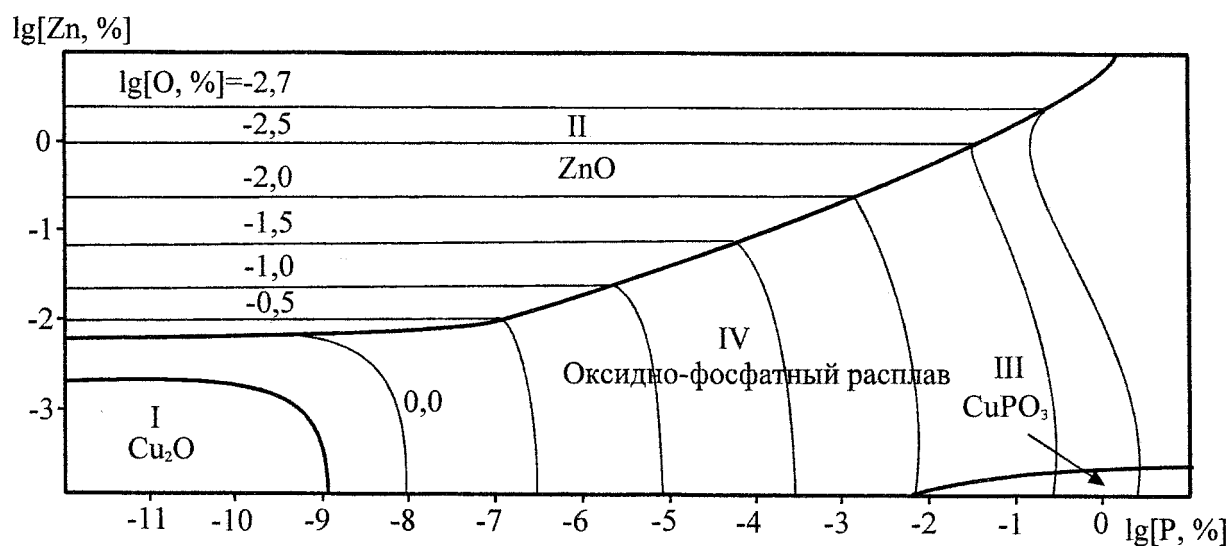


Рис. 2. ПКМ системы Cu-Zn-P-O при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

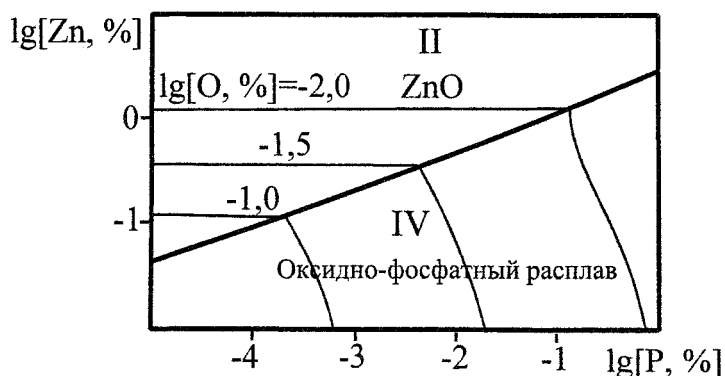


Рис. 3. Фрагмент ПКМ системы Cu-Zn-P-O при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

дым купритом, в области II – с твердым оксидом цинка, в области III – с твердым CuPO_3 , и в области IV – с оксидно-фосфатным расплавом этой системы. С увеличением температуры картина фазовых равновесий упрощается, и при $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ остаются только две из указанных областей – II и IV. Тонкими линиями на диаграммах показаны

линии равной концентрации кислорода в медном расплаве.

Применим построенные диаграммы для анализа процесса легирования фосфором содержащих цинк (в количестве 3...7 %) бронз. Согласно [5], сразу после введения лигатуры (фосфористой меди) на поверхность металла (в работе использова-

лись сплавы Бр05Ц5С5, Бр03Ц7С5Н1 и Бр08Ц4) фосфор растворяется в сплаве, после чего зеркало жидкого металла в этом месте на некоторое время очищается от шлака. Цинк окисляется до ZnO, который задерживается в шлаке. Шлак в результате становится рыхлым, с небольшим количеством корочек меди, и легко снимается с поверхности металла. При этом указывается, что до введения фосфора шлак прочно связан с металлом, содержит большое количество меди и с трудом снимается с ее поверхности.

В свете проведенных расчетов можно объяснить эти явления локальным превышением содержания фосфора в поверхностном слое жидкого металла. В равновесии с таким поверхностным слоем находится жидкий шлак. В процессе выравнивания содержания фосфора в металле, его содержание в поверхностном слое металла падает, состав металла перемещается из области IV в область II, и слой сыпучего шлака восстанавливается. В период существования жидкого шлака, он способствует всплыванию и ассимилирует частицы ZnO, отделяя их от меди. В результате даже

относительно небольшие количества добавленного в металл фосфора способствуют очистке металла от включений ZnO и как следствие – резкому повышению содержания в шлаке ZnO и снижению потерь меди со шлаком (эффект, отмеченный автором работы [5]).

При содержании фосфора в металле от 0,01 до 0,1 % шлак остается твердым, затем с увеличением содержания фосфора сыпучий шлак «тает» и почти полностью исчезает с поверхности металла, а при содержании фосфора 0,3 % (что хорошо соотносится с границей между областями II и IV на рис. 2), на поверхности становятся заметны капли жидкого шлака [5].

Разрезы ПРКМ системы Cu-Pb-P-O при температурах 1100 и 1200 °C приведены на рис. 4 и 5.

На этих диаграммах в области I заданы составы металла, который находится в равновесии с твердым купритом, в области II – с твердым CuPO₃ и в области III – с оксидно-фосфатным расплавом. Тонкими линиями на диаграммах показаны линии равной концентрации кислорода в медном расплаве.

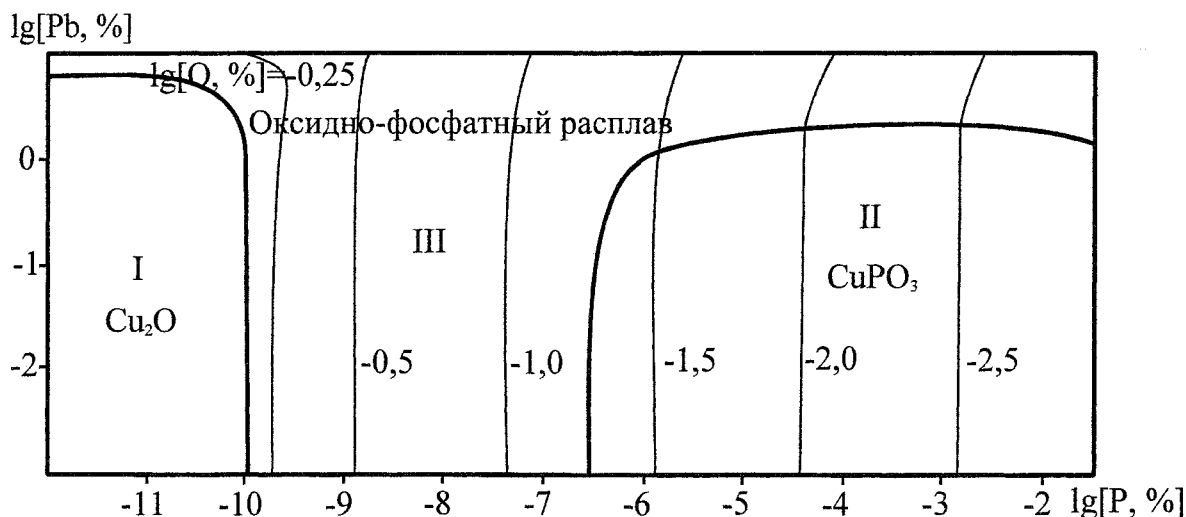


Рис. 4. ПРКМ системы Cu-Pb-P-O при T = 1100 °C

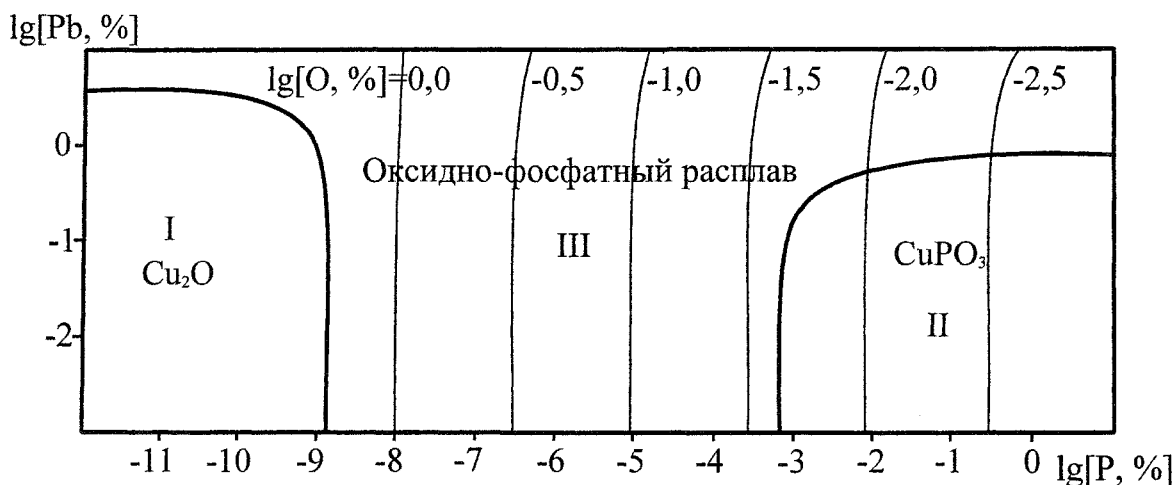


Рис. 5. ПРКМ системы Cu-Pb-P-O при T = 1200 °C

Выводы

Посредством термодинамических расчетов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для систем Cu–Zn–P–O и Cu–Pb–P–O. Результаты расчета сопоставлены с имеющимися по системе Cu–Zn–P–O экспериментальными данными. Разработанные ПРКМ могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода и фосфора с цинком и свинцом в медном расплаве.

Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию – «Развитие научного потенциала высшей школы». Код проекта – 4304.

Литература

1. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Физико-химический анализ фазовых равновесий в системе

Cu–P–O при температурах 1100–1300 °С// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2004. – № 8(37) – С. 31–33.

2. Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов: Справочник/ А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов, С.Н. Алешина и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 124 с.

3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 2. – Л.: Наука. – 1986. – 359 с.

4. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 1. Двойные системы/ Н.А. Горюнов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1965. – 546 с.

5. Чурсин В.М. Плавка медных сплавов. – М.: Metallurgia, 1982. – 152 с.

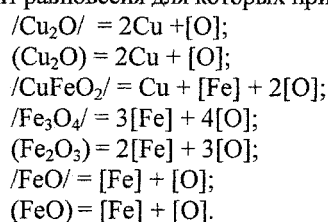
АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МЕДНЫМ РАСПЛАВОМ И СОПРЯЖЕННЫМИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ В СИСТЕМАХ Cu–Fe–O, Cu–Fe–Si–O*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

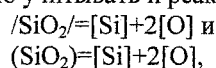
Оксидные соединения системы Cu–Fe–O образуются в процессе пирометаллургического производства меди из высокожелезистого сырья. В ряде случаев они осложняют технологию процесса, являются причиной химических потерь извлекаемого металла. Термодинамический анализ равновесия медный расплав – шлак в системе Cu–Fe–O интересен как для изучения процесса пирометаллургического рафинирования, так и для оптимизации раскисления меди железом и комплексными раскислителями, содержащими железо [1–7].

Данные о составе шлака, находящегося в равновесии с медным расплавом, показывают, что в шлаке могут присутствовать ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} [3–5]. В то же время исключается возможность нахождения медного расплава в равновесии с твердым гематитом (Fe_2O_3). При низких концентрациях железа возможно образование дельфоссита ($CuFeO_2$). Согласно расчетам И.С. Куликова [8], образование окиси железа менее вероятно, чем $CuFeO_2$. Отмечается, что образование этого химического соединения возможно лишь в случае разбавленных его растворов в закиси меди при следовых (порядка 10^{-4} %) концентрациях железа в меди.

В соответствии с этим, в системе Cu–Fe–O процессы взаимодействия железа с кислородом в жидкой меди могут быть описаны следующими химическими реакциями, температурные зависимости констант равновесия для которых приводятся в табл. 1:



Для описания системы Cu–Fe–Si–O необходимо учитывать и реакции:



используемые для описания равновесий в системе Cu–Si–O.

Наконец, в системе Cu–Fe–Si–O помимо соединений характерных для тройных систем Cu–Fe–O и Cu–Si–O может присутствовать фаялит (Fe_2SiO_4), равновесие которого с медным расплавом можно описать следующим уравнением реакции:

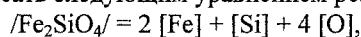


Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов медного расплава

№	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мас. %	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(Cu_2O) = 2Cu + [O]$	$K = a_{[O]} / a_{(Cu_2O)}$	$-3140/T + 2,250$
2	$/Cu_2O/ = 2Cu + [O]$	$K = a_{[O]}$	$-6500/T + 4,468$
3	$/CuFeO_2/ =$ $= Cu + [Fe] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[Fe]}$	$-22562/T + 10,208$
4	$/Fe_3O_4/ = 3[Fe] + 4[O]$	$K = a_{[O]}^4 a_{[Fe]}^3$	$-50048/T + 20,984$
5	$(Fe_2O_3) = 2[Fe] + 3[O]$	$K = a_{[Fe]}^2 a_{[O]}^3 / a_{(Fe_2O_3)}$	$-33258/T + 13,915$
6	$/FeO/ = [Fe] + [O]$	$K = a_{[O]} a_{[Fe]}$	$-12389/T + 5,084$
7	$(FeO) = [Fe] + [O]$	$K = a_{[O]} a_{[Fe]} / a_{(FeO)}$	$-10706/T + 4,054$
8	$(SiO_2) = [Si] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[Si]} / a_{(SiO_2)}$	$-37780/T + 10,524$
9	$/SiO_2/ = [Si] + 2[O]$	$K = a_{[O]}^2 a_{[Si]}$	$-38183/T + 10,726$
10	$/Fe_2SiO_4/ = 2[Fe] + [Si] + 4[O]$	$K = a_{[O]}^4 a_{[Si]} a_{[Fe]}^2$	$-64854/T + 21,996$

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК–4255.2006.3.

выражение для константы равновесия которой, приведенное в табл. 1, получено на основе данных, приведенных в работе [9] об образовании этого силиката из соответствующих оксидов, и зависимостей констант равновесия реакций образования оксидов железа и кремния из компонентов медного расплава.

Для расчета активностей компонентов неметаллического расплава в настоящей работе использовалось приближение теории совершенных ионных расплавов. При этом принималось, что в составе неметаллического расплава системы Cu-Fe-O присутствуют ионы Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} , а в расплаве системы Cu-Fe-Si-O – Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} и SiO_4^{2-} .

Для расчета активностей компонентов медного расплава применялись параметры взаимодействия первого порядка, температурные зависимости которых приведены в табл. 2.

Результаты расчета координат ПРКМ для системы Cu-Fe-O представлены на рис. 1.

В области I заданы составы металла, равновесного с оксидным расплавом, в области II медь находится в равновесии с Cu_2O , в области III – с CuFeO_2 , в области IV – с Fe_3O_4 , в области V – с FeO .

Также на рис. 1 отражены результаты наших экспериментов. С целью проверки адекватности приведенного расчета медно-железный сплав (2 %) расплавляли в алундовом тигле. Насыщение расплава кислородом проводили путем добавления Cu_2O (х.ч.) и продувкой воздухом до появления окисной пленки. Затем тигель закрывался и выдерживался при постоянной температуре, в атмосфере аргона в течение 2 часов.

После этого образец закаливали в воде, окисную пленку растворяли в соляной кислоте и гравиметрически анализировали на содержание железа, меди и кислорода [10]. Содержание железа в металле определяли фотометрически [11], а кислорода – металлографически, изучением нетравленного шлифа в поляризованном свете [12]. Три опыта проводились при температуре 1100 °C, а один при $T = 1225$ °C.

Составы оксидных фаз практически соответствуют расчетным. Так, в составе оксидной пленки первой плавки (точка 1) отношение числа атомов железа к числу атомов кислорода составило 0,98; содержание меди в оксидной фазе менее 0,3 %. Таким образом, можно считать, что в равновесии с ме-

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия

e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость	e_j^i	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$-630 / T + 0,327$	e_{O}^{Si}	$-4870 / T + 2,654$	e_{Si}^{O}	$-8523 / T + 4,644$
$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	$159 / T$	e_{O}^{Fe}	$-500 / T$	e_{Fe}^{O}	$-170 / T$
$e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$	$-209 / T + 0,138$	$e_{\text{Fe}}^{\text{Si}}$	0	$e_{\text{Si}}^{\text{Fe}}$	0

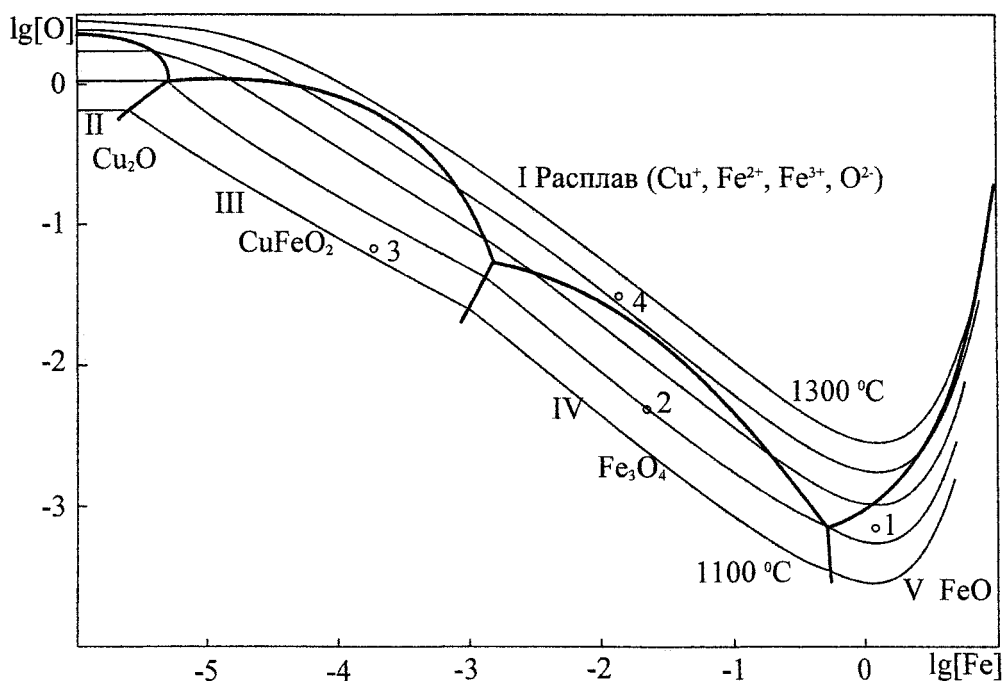


Рис. 1. ПРКМ системы Cu-Fe-O. Экспериментальные данные настоящей работы: 1, 2, 3 – 1100 °C; 4 – 1225 °C

таллом, состав которого соответствует точке 1, находится вюстит. Во втором опыте (точка 2) в равновесии с металлом находится магнетит (меди менее 1%). В третьем – дельтафосфит ($\text{Cu} - 26,6$ ат. %, $\text{Fe} - 25$ ат. %, $\text{O} - 48,4$ ат. %). В четвертом опыте состав равновесной оксидной фазы соответствует составу шлака, представляющего собой расплав Cu_2O , Fe_2O_3 и FeO ($\text{Cu} - 9,1$ ат. %, $\text{Fe} - 44,3$ ат. %, $\text{O} - 46,6$ ат. %).

Рис. 2 отражает результаты расчета координат ПРКМ для системы Cu-Fe-Si-O при 1250°C . На этом рисунке можно видеть, что в равновесии с металлом могут находиться четыре различные оксидные фазы. В области I – заданы составы металла равновесного с оксидным расплавом, включающим ионы, Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} и SiO_4^{2-} ; в области II металл сосуществует с твердым SiO_2 ; в области III металл сосуществует с дельтафосфитом, и в области IV металл сосуществует с вюститом.

относящиеся к ней, составляют основу шлаков медеплавильного производства, которые в значительной степени определяют состав полученной анодной меди.

Известно, что в реальных шлаках железо содержится, главным образом, в двухвалентной форме [2–5]. Результаты исследований показывают, что двухвалентное железо преобладает в шлаке при относительно высоком его содержании в металле и низкой концентрации кислорода (результаты наших работ в этом совпадают с оценкой И.С. Куликова, приведенной в работе [8]).

В расчетах фазовых равновесий зачастую пренебрегают возможностью существования в шлаке трехвалентного железа [13]. Считают, что железо находится только в виде Fe^{2+} . В результате расчет равновесного содержания железа в металле проводят с использованием константы равновесия реак-

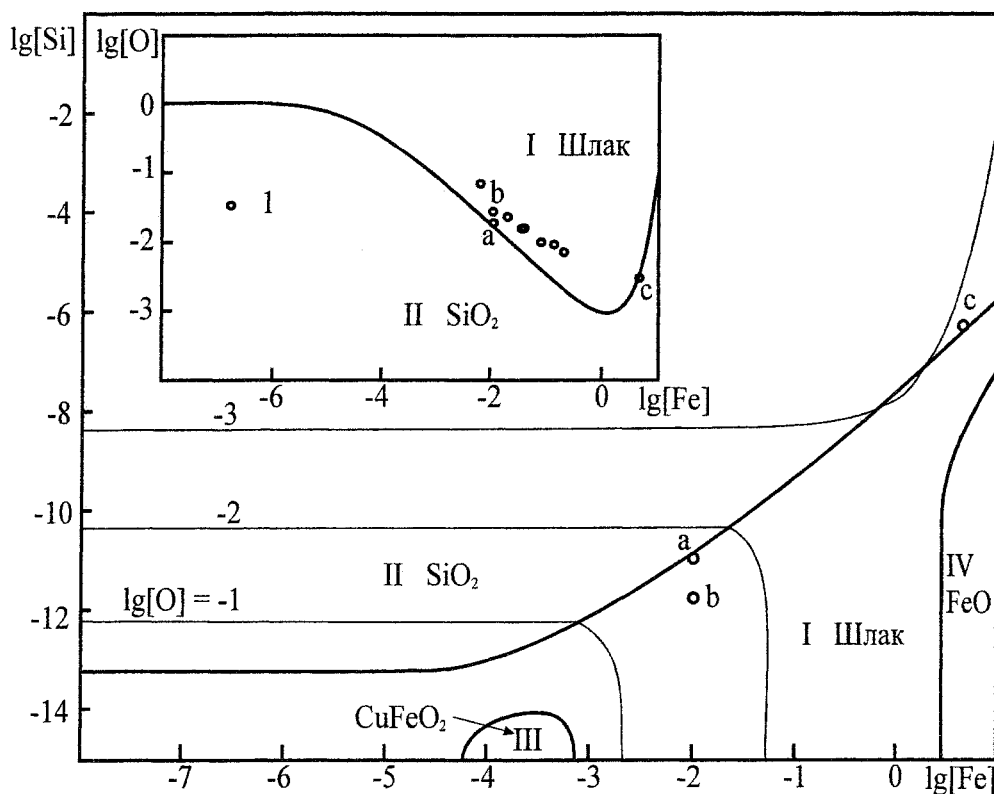


Рис. 2. ПРКМ системы Cu-Si-Fe-O при $T = 1250^\circ\text{C}$.
1 – экспериментальные данные Т.А. Багровой и др. [3]

На этом же рисунке отражены экспериментальные данные работы Багровой и др. [3], в которой исследовался шлаковый расплав, находящийся в равновесии с твердым оксидом кремния при данной температуре. Видно, что данные этой работы в целом соответствуют границе между областями I и II.

Диagramмы системы Cu-Fe-Si-O и, в частности, ПРКМ этой системы представляют значительный интерес для практики, поскольку вещества,

при образовании только оксида двухвалентного железа, что не вполне корректно.

На рис. 3 представлены результаты расчета изменения катионного состава в шлаке равновесном с медным расплавом и твердым SiO_2 , в зависимости от содержания железа в меди, для системы Cu-Si-Fe-O при $T = 1250^\circ\text{C}$. Такой вид кривых (для концентраций железа в металле свыше 0,01 мас. %), качественно подтверждается данными работы [3].

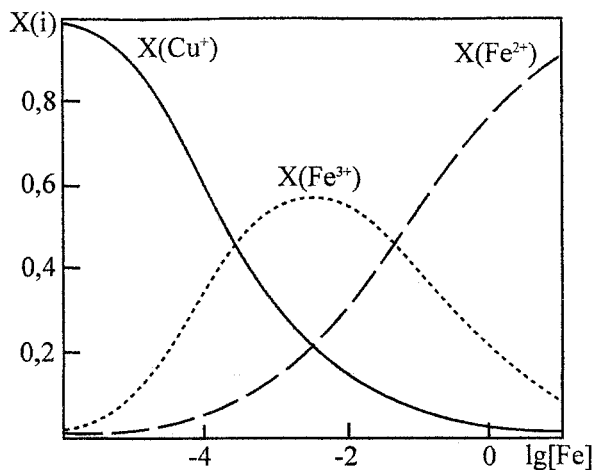


Рис. 3. Изменения катионного состава в шлаке равновесном с медным расплавом и твердым SiO_2 , в зависимости от содержания железа в меди, для системы Cu-Si-Fe-O при $T = 1250^\circ\text{C}$

Выводы

Посредством термодинамических расчетов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для систем Cu-Fe-O и Cu-Fe-Si-O . Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными. Разработанные ПРКМ могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода, железа и кремния в медном расплаве.

Литература

1. Reddy R.G., Acholoni C.C. Activity coefficient of $\text{CuO}_{0.5}$ in alumina saturated iron silicate slags// *Met. Trans.* – 1984. – V. B.15. – № 6. – P. 345.
2. Исследование растворимости меди и никеля в насыщенных SiO_2 железосиликатных шлаках/ Л.И. Дитятковский, А.Д. Васкевич, А.В. Ванюков и др.// *Изв. вузов. Цв. мет.* – 1983. – № 5. – С. 16.
3. Активности компонентов в системе медь – шлак – газовая фаза/ Т.А. Багрова, В.В. Га-

луценко, В.А. Каплан, А.В. Тарасов// *Цветные металлы.* – 1991. – № 3. – С. 10.

4. Термодинамическое исследование системы Fe-Cu-S-O-Si / В.Я. Зайцев, В.С. Цесарский, Б.М. Сагимбеков, А.С. Сафронов// *Научные труды МИСиС.* – 1978. – № 111. – С. 34.

5. Растворимость меди в железосиликатных расплавах: Исследования процессов получения тяжёлых цветных и благородных металлов/ В.Я. Зайцев, В.С. Цесарский, А.Д. Васкевич и др.// *Научные труды МИСиС.* – 1976. – № 91. – С. 17.

6. Takeda Y., Yazawa A. Activity of FeO and solubility of copper in $\text{NaO}_{0.5}\text{-SiO}_2\text{-FeO}$ slag saturated with solid iron// *Trans. Jap. Inst. Metals.* – 1988. – 29. – № 3. – P. 244–235.

7. Sanchez M., Acuna J., Luraschi A.A. Experimental study of slag–metal equilibria in the system Cu-Fe-O // *2nd Int. Symp. met. slags and fluxes, fall extract. and process met. meet., lake tahoe, nev., nov. 11–14, 1984*. Warrendale, Pa, 1984, 755–775.

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

9. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: *Металлургия*, 1985. – 344 с.

10. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. – М.: *Химия*, 1975. – 280 с.

11. Медь. Методы анализа. – М.: *Издательство стандартов*, 1986. – 80 с.

12. Беккерт М., Клемм Х. – *Справочник по металлографическому травлению.* – М.: *Металлургия*, 1979. – 336 с.

13. Расчет равновесного распределения кислорода и железа между медью и шлаковым расплавом/ О.Б. Ранский, И.Ф. Худяков, В.И. Антоненко и др.// *Цветная металлургия.* – 1989. – № 6. – С. 33–37.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O И Co–C–Si–O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

Взаимодействие элементов, растворенных в жидком кобальте с растворенным в нем кислородом, с образованием твердых, жидких и газообразных оксидных фаз, реализуется в частности, в ходе восстановления кобальта при электроплавке кобальтовых руд и штейнов цветной металлургии, а также в ходе окислительного рафинирования и раскисления кобальта [1].

Исследование происходящих при этом взаимодействий (в частности, их термодинамических аспектов) в металле, находящемся в равновесии с различными оксидными фазами, интересно как с практической, так и с теоретической точек зрения.

Имеющиеся в литературе данные о таких исследованиях [2] не позволяют прямо использовать

их результаты для достаточно полного моделирования реальных технологических процессов с единых термодинамических позиций.

В связи с вышеизложенным была поставлена задача проведения термодинамического анализа систем Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O, Co–C–Si–O в области температур 1500...1600 °С при содержании кобальта в системе более 90 % путем построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) для этих систем. Термодинамические константы, использованные в ходе работы, сведены в табл. 1 и 2. Большая часть этих значений заимствована из работы [3], другие рассчитаны нами с использованием данных приводимых в этой же работе.

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия
компонентов кобальтового расплава

№	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мас. %; p – давление, атм	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(\text{CoO}) = \text{Co} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{CoO})}$	$-6463 / T + 3,37$
2	$ \text{CoO} = \text{Co} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$-9090 / T + 4,56$
3	$(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]} / a_{(\text{SiO}_2)}$	$-36181 / T + 13,046$
4	$ \text{SiO}_2 = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]}$	$-36584 / T + 13,248$
5	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2$	$-65832 / T + 21,942$
6	$ \text{CoAl}_2\text{O}_4 = \text{Co} + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Al}]}^2$	$-76888 / T + 26,808$
7	$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}}$	$-4310 / T - 1,576$
8	$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}_2}$	$-15693 / T + 3,659$

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия

e'_j	Температурная зависимость	e'_j	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$-375 / T$	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$243 / T$
$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	$369 / T$	e_{C}^{C}	$375 / T$
e_{O}^{Al}	$-1050 / T$	e_{Al}^{O}	$-1772 / T$
e_{O}^{Si}	$-386 / T$	e_{Si}^{O}	$-676 / T$
e_{O}^{C}	$-1853 / T$	e_{C}^{O}	$-1390 / T$

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК–4255.2006.3.

Для расчета активностей компонентов оксидного расплава в системе CoO-SiO_2 использовано приближение теории субрегулярных ионных расплавов [4]. Значения энергетических параметров теории, определенные по данным о диаграмме состояния этой системы, приведенным в справочнике [5]: $Q_{1112} = -91327$ Дж/моль, $Q_{1122} = -333607$ Дж/моль и $Q_{1222} = 125566$ Дж/моль.

Рассмотрим построенную в ходе работы поверхность растворимости компонентов для системы Co-C-O . Расчет проводился для двух вариантов составов газовых фаз. В первом случае суммарное парциальное давление углекислого и угарного газов было принято равным 0,1 атм. Во втором случае оно равняется 1 атм. Результаты расчета представлены на рис. 1. В области I заданы составы металла, равновесного с твердым CoO , в области II – с газовой фазой (CO , CO_2). Содержание CO_2 в газе сильно уступает содержанию угарного газа. На линии 1–2 определены составы ме-

талла, равновесного с жидкими оксидами и газовой фазой. Очевидно, что повышение давления оксидов углерода смещает межфазную границу 1–2 в сторону более высоких концентраций углерода в жидком металле.

Рассмотренная диаграмма является ключевой для изучения более сложных систем.

На рис. 2 построена ПРКМ системы Co-Si-O , изотермы растворимости кислорода и кремния в жидком кобальте.

Линия 1–2 показывает составы металла, находящегося в равновесии с твердым CoO и жидким расплавом оксидов кобальта и кремния. Аналогичная линия 3–4 разделяет составы металла, равновесного как с жидким шлаком, так и кремнеземом. В области I определены составы металла, равновесного с оксидом кобальта. В области II – составы металла, находящегося в равновесии с расплавом оксидов кремния и кобальта. Область III демонстрирует составы металла, равновесные с кремнеземом.

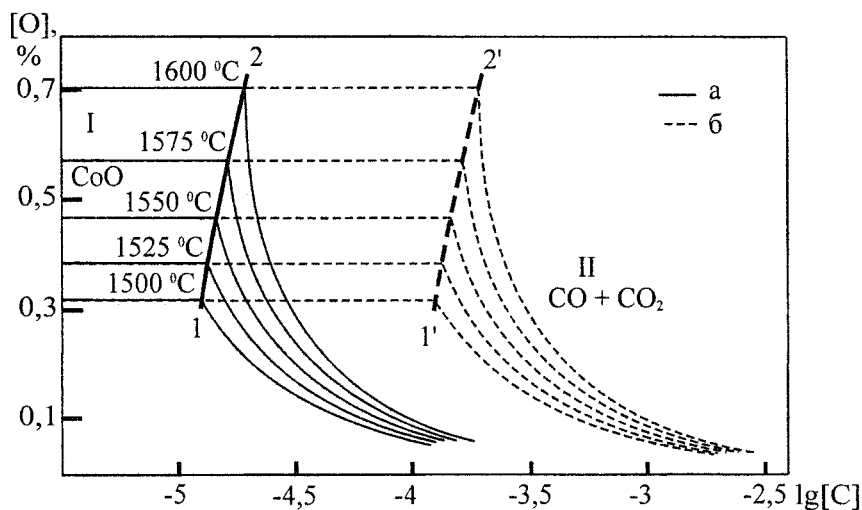


Рис. 1. ПРКМ системы Co-C-O :
а – суммарное давление оксидов углерода 0,0101 МПа;
б – суммарное давление оксидов углерода 0,1013 МПа

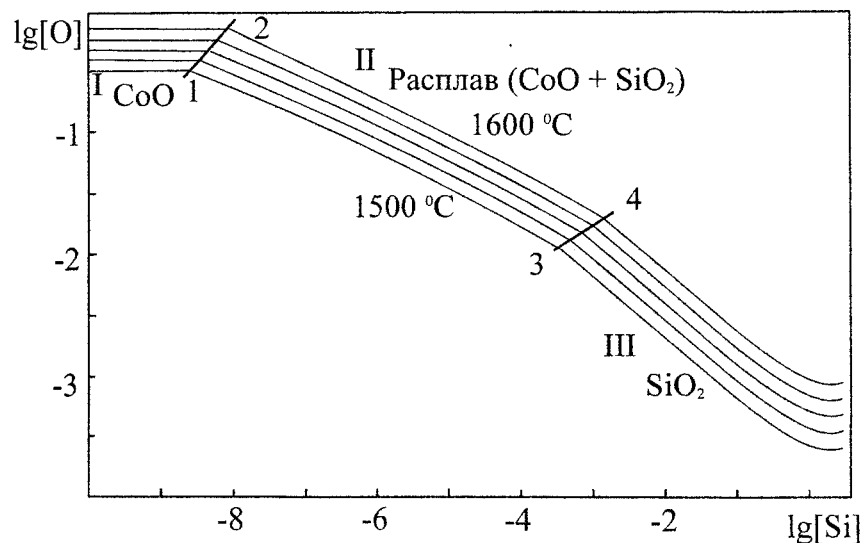


Рис. 2. ПРКМ системы Co-Si-O

На рис. 3 построена ПРКМ системы Co-Al-O. Линия 1-2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым CoO и твердой шпинелью (CoAl_2O_4). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом кобальта. В области II – составы металла, находящегося в равновесии со шпинелью CoAl_2O_4 . Линия 3-4 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии со шпинелью и твердым оксидом алюминия, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Al_2O_3 .

Последовательность окисления примесей, температурный режим плавки, раскисленность расплава во многом определяются соотношением между содержащимися в нем углеродом и кремнием. Наибольшую информацию о фазовых равновесиях в системе Co-C-Si-O можно получить, построив ПРКМ этой системы. При определении координат ПРКМ были совместно проанализированы все возможные реакции между кислородом, кобальтом, кремнием и углеродом. На рис. 4 представлено изотермическое сечение ПРКМ при 1550°C и суммарном давлении оксидов углерода

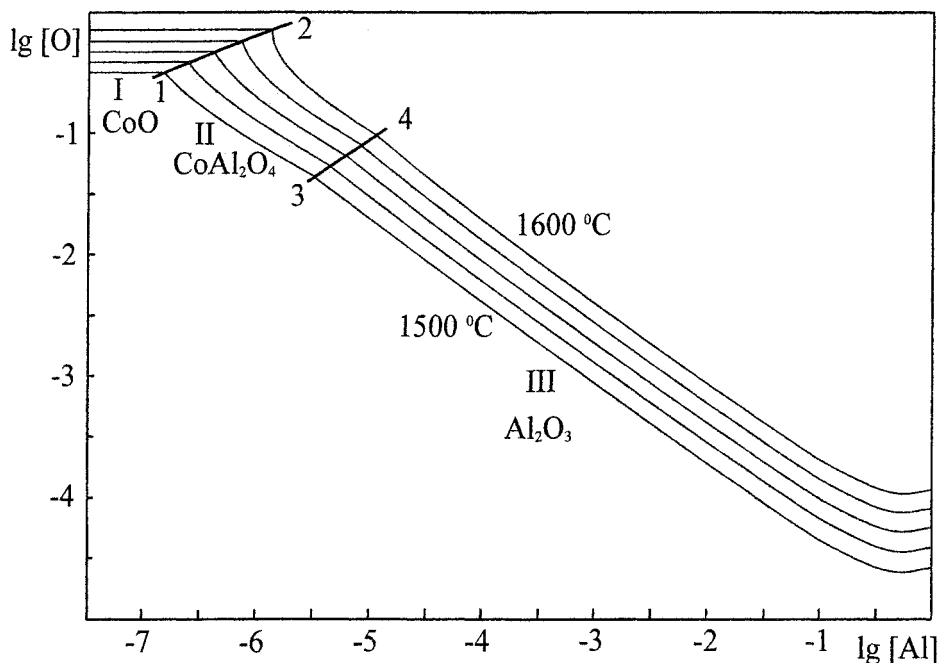
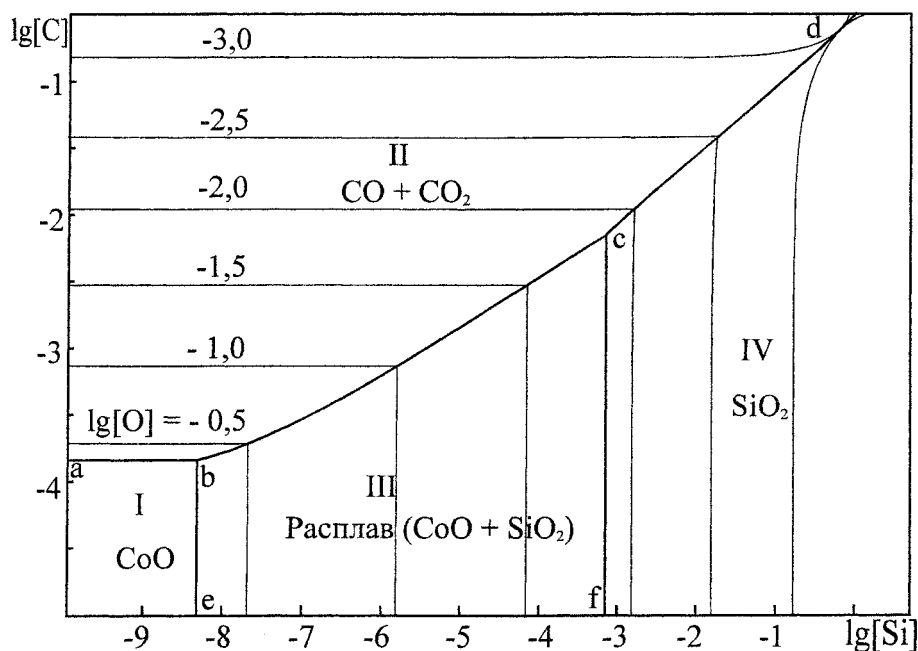


Рис. 3. ПРКМ системы Co-Al-O

Рис. 4. Изотермический разрез ПРКМ системы Co-C-Si-O при 1550°C и суммарном давлении оксидов углерода $0,1013\text{ МПа}$

1 атм. На линии a–b заданы составы металла, равновесного с газовой фазой и твердым оксидом кобальта, на линии b–c – с газовой фазой и расплавом оксидов исследуемой системы, на линии b–e – жидким расплавом и CoO, на линии c–d показаны составы металла, находящегося в равновесии с газовой фазой и твердым кремнеземом и, наконец, линия c–f обозначает состав, равновесный как с кремнеземом, так и с расплавленными оксидами.

Полученные диаграммы позволяют объяснить состав неметаллических включений в кобальте, позволяют проектировать процессы рафинирования металлического расплава и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

Выводы

Посредством термодинамических расчетов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) для систем Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O и Co–C–Si–O. Разработанные ПРKM могут быть использованы для анализа технологиче-

ских процессов, связанных с взаимодействием кислорода, углерода, кремния и алюминия в жидком кобальте.

Литература

1. Береговский В.И., Кистяковский Б.Б. *Металлургия меди и никеля*. – М.: *Металлургия*, 1972. – 456 с.
2. Худяков И.Ф., Кляйн С.Э., Агеев Н.Г. *Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов*. – М.: *Металлургия*, 1993. – 510 с.
3. Куликов И.С. *Раскисление металлов*. – М.: *Металлургия*, 1975. – 504 с.
4. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. *Термодинамика раскисления стали*. – М.: *Металлургия*, 1993. – 144 с.
5. *Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып.1. Двойные системы/ Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Латин, Н.Н. Курцева* – Л.: *Наука, Ленингр. отд.*, 1969 – 822 с.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИЛИЦИДОВ ХРОМА ПРИ СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

Среди разнообразных направлений использования хрома в металлургии наибольший удельный вес (~75 %) занимают окислительно-восстановительные процессы с участием оксидов хрома. В ходе процесса восстановления оксида хрома свободным кремнием при высокой температуре в качестве промежуточных продуктов образуются различные силициды хрома. Некоторые из них имеют самостоятельное значение.

В системе «хром – кремний» [1] обнаружены следующие силициды хрома, устойчивые в твердом состоянии: Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi и CrSi_2 . Кроме того, по данным [2, 3] в системе возможно существование Cr_2Si . В опубликованных результатах исследований [4] приведены экспериментальные значения термодинамических свойств CrSi_2 , CrSi , Cr_5Si_3 и Cr_3Si , определенные методом ЭДС. Исследования строения и свойств проводились главным образом сплавов хрома с кремнием в жидком состоянии [5]. Термодинамические свойства соединений, оцененные по разным литературным источникам, имеют существенные расхождения в значениях.

Термодинамический анализ и выбор рациональных условий проведения процесса силикотермического восстановления Cr_2O_3 при производстве металлического хрома осложнен отсутствием базовых структурных и термодинамических параметров для силицидов хрома.

Таким образом, в справочной литературе не содержится достаточно полных сведений, необходимых для глубокого термодинамического анализа рассматриваемой системы. В то же время отсутствуют убедительные методики расчета термодинамических характеристик (S^0 , $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$) для веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, отвечающие имеющимся справочным данным [6, 7].

В разработанных математических моделях расчета термодинамических характеристик используются некоторые общие понятия и обозначения.

1. Состав бинарных кристаллических соединений Me_xA_y приводится к виду $\text{MeA}_{x/y}$ или MeA_x , т.е. все расчеты ведутся на 1 моль металла в соединении. Подобный прием широко используется при проведении термодинамических расчетов, поскольку позволяет сравнивать свойства соединений различного состава.

2. Поле диаграммы «свойство – состав» разбивается на области твердых растворов (ОТР-1, ОТР-2 и т.д.), разделяемых кривыми равновесия между ними. В одну ОТР объединяются соединения, имеющие один и тот же, либо близкий тип кри-

сталлической структуры. Границей диаграммы является дальтонид с максимальной степенью окисления (например, CrO_3 в системе $\text{Cr} - \text{O}$).

3. В каждой области выделяется кристаллообразующий (КО) компонент. В первой ОТР кристаллообразующим всегда является сам металл. Кристаллообразующим компонентом в последующих областях твердых растворов (ОТР-2, ОТР-3 и т.д.) является наиболее термодинамически устойчивый дальтонид.

4. Постепенное изменение состава внутри каждой ОТР приводит к тому, что меняется характер атомно-молекулярного взаимодействия, а это в свою очередь приводит к преобразованию пространственного расположения частиц. Количественно этот переход от одной кристаллической формации к другой отражается объемной структурной постоянной K_n , являющейся специфической величиной для каждой конкретной области. Для определения K_n используются структурные константы k [8] одномерных (простые вещества) и разноразмерных (сложные вещества) частиц, характерных для примитивной – $k_{\text{прим}}$, тетраэдрической – $k_{\text{тетраэд}}$, октаэдрической – $k_{\text{окт}}$, ОЦК – $k_{\text{ОЦК}}$ и ГПУ – $k_{\text{ГПУ}}$ структур.

Разработанные математические модели базируются на имеющихся экспериментальных (справочных) данных [1–3, 9–12]. Значения C_p , S , $\Delta_f S$ выражены в Дж·моль⁻¹·К⁻¹, $\Delta_f H$, $\Delta_f G$ – в кДж·моль⁻¹·К⁻¹.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Математическая модель расчета теплоемкости кристаллических соединений подтверждена многочисленными справочными данными на примерах оксидов *s*-, *p*- и *d*-элементов произвольного состава, а также на трехкомпонентных оксидных ферри- и хромшпинелях, ильменитах [6, 13]. Эта модель успешно использована при расчетах теплоемкости кристаллических нитридов марганца. В работе [14] была доказана возможность применения модели для случая, когда компонент А – твердое вещество, на примере карбидов хрома произвольного состава.

Расчет молярной теплоемкости для соединения любого состава в пределах одной ОТР (если компонент А при стандартных условиях – кристаллическое вещество) проводится по уравнению:

$$C_p^{-1}(\text{MeA}_x) = C_p^{-1}(\text{КО}) \pm \frac{x - x_{\text{КО}}}{K_n [x_n C_p(A) + C_p(\text{КО})]}, \quad (1)$$

где $C_p(\text{КО})$ – молярная теплоемкость кристаллообразующего вещества; $x_{\text{КО}}$ и x – мольная доля

компонента А в КО и в рассматриваемом соединении соответственно; x_n – координата внешней границы рассматриваемой ОТП.

Для расчетов уравнение (1) приводится к виду:

$$C_p^{-1}(\text{MeA}_x) = a_c \pm b_c x. \quad (2)$$

Совместное решение ур. (2) для смежных областей дает возможность аналитически определить координаты их границ.

В табл. 1 приведены исходные справочные данные для силицидов хрома, являющиеся опорными для проверки математических моделей. Из анализа кристаллических структур силицидов хрома следует, что диаграмма $C_p^{-1} - x$ должна состоять из двух ОТП.

Первая ОТП: Cr – Cr₄Si₃ (переход структуры: ОЦК → тетрагональная);

вторая ОТП: Cr₄Si₃ – CrSi₂ (тетрагональная → ГПУ).

ОТП-1: Cr – Cr₄Si₃ ($x = 0 \div 0,75$). КО – Cr

Переходу от Cr (ОЦК) к Cr₄Si₃ (кубич.) соответствует объемная структурная постоянная

$$K_1 = k_{\text{ОЦК-2}} \cdot k_{\text{кубич.-4}} \cdot K_{\text{КЧ}} = 2(\sqrt{3} - 1) \cdot \frac{1}{8} \cdot 6 = 1,09808.$$

Из анализа взаимосвязи структура–состав (табл. 1, колонки 1 и 2) следует, что граница раздела ОТП проходит через состав Cr₄Si₃ (CrSi_{0,75}), где происходит изменение кристаллических сингоний. Однако для Cr₄Si₃ данные отсутствуют, поэтому используется величина $C_p^0(\text{Cr}_3\text{Si}_3)$.

Ур. (1) для данной области принимает вид:

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = C_p^{-1}(\text{Cr}) - \frac{x - 0}{K_1 [x_n C_p(\text{Si}) + C_p(\text{Cr})]}, \quad (3)$$

$(x_n = 0,6).$

После подстановки численных величин в ур. (3):

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,04246 - \frac{x}{1,09808(0,6 \cdot 20,042 + 23,550)}; \quad (4)$$

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,04246 - 0,05729x.$$

ОТП-2: Cr₄Si₃ – CrSi₂ ($x = 0,75 \div 2,0$). КО – CrSi

Переходу от Cr₄Si₃ (тетраг.) к CrSi₂ (ГПУ) соответствует комбинация линейных структурных констант

$$K_2 = k_{\text{тетраг}} \cdot k_{\text{ГПУ-6}} \cdot K_{\text{КЧ}} = \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\sqrt{2} - 1} \cdot 6 = 1,81066.$$

Для ОТП-2 расчетное ур. (1) принимает вид:

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = C_p^{-1}(\text{CrSi}) - \frac{x - x_{\text{КО}}}{K_2 [x_n C_p(\text{Si}) + C_p(\text{CrSi})]}, \quad (5)$$

$(x_n = 2,0).$

После подстановки численных величин в ур.

(5) получим:

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,02217 - \frac{x - 1,0}{1,81066(2,0 \cdot 20,042 + 45,104)}; \quad (6)$$

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,02865 - 0,00648x.$$

Результаты расчетов по ур. (4) и (5) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Совместное решение уравнений, описывающих зависимости обратной теплоемкости от состава

Таблица 1

Стандартные молярные теплоемкости C_p силицидов хрома

№	Вещество	Структура, [2, 9, 11]	C_p , [2, 3, 10]	C_p^{-1}	C_p^{-1} , ур. (4), (6)	C_p , расч.
	1	2	3	4	5	6
1	Si	ГЦК-4 (алмаз)	20,042±0,042			
2	Cr	ОЦК-2 (α-Fe)	23,550±0,126	0,04246		
3	Cr ₃ Si CrSi _{0,33333}	кубич.-4 (Cr ₃ Si)	88,282±0,460 29,427	0,03398	0,03393	88,426 29,475
4	Cr ₂ Si CrSi _{0,5}	кубич.-4 (CaF ₂)			0,02966	67,431 33,715
5	Cr ₅ Si ₃ CrSi _{0,6}	тетрагон. (W ₅ Si ₃)	184,389±0,920 36,878	0,02712	0,02710	184,502 36,900
6	Cr ₄ Si ₃ CrSi _{0,75}	тетраг.			0,02379	168,138 42,034
7	CrSi	кубич.-4 (FeSi)	45,104±0,251	0,02217	0,02217	45,106
8	Cr ₃ Si ₄ CrSi _{1,33333}	куб.-8 (MgAl ₂ O ₄)			0,02001	149,925 49,975
9	Cr ₂ Si ₃ CrSi _{1,5}	ГПУ-8 (Mn ₂ O ₃)			0,01893	105,652 52,826
10	CrSi ₂	ГПУ-6 (α-SiO ₂)	63,597±0,335	0,01572	0,01569	63,735

ва силицидов хрома для граничащих областей твердых растворов, позволяет аналитически определить состав границы между ОТР. Так, из ур. (4) и (6) находим состав, отвечающий границе между ОТР-1 и ОТР-2 $x_{1-2} = 0,72228$, что близко к составу предположенного Cr_4Si_3 ($\text{CrSi}_{0,75}$).

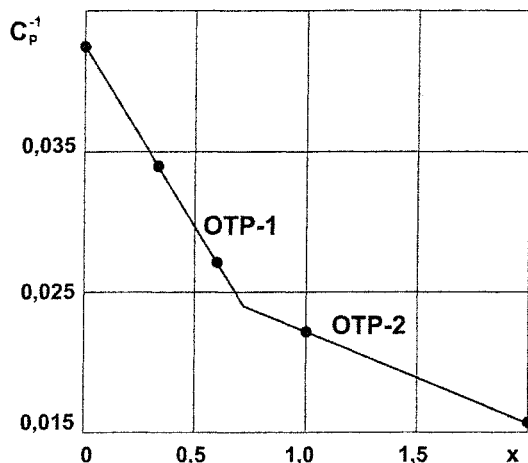


Рис. 1. Зависимость обратной теплоемкости силицидов хрома (CrSi_x) от состава (* — эксперимент, — — расчет)

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ

Одной из важнейших термодинамических и теплотехнических характеристик веществ является энтропия. Наибольший теоретический и практический интерес представляет расчет энтропии веществ, находящихся в конденсированном состоянии, так как для веществ в газовой фазе вопрос решен методами статистической физики.

Основные положения предлагаемой математической модели [15].

1. Абсолютная энтропия сложного вещества складывается из двух независимых величин: ΔS_m (от *mass*), связанной с массой и ΔS_m (от *interaction*), определяемой межчастичным взаимодействием:

$$S = \Delta S_m + \Delta S_m. \quad (7)$$

Массовая составляющая энтропии рассчитывается по уравнению:

$$\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M, \quad (8)$$

где R — универсальная газовая постоянная; M — относительная атомная (молекулярная) масса, отнесенная к одному молю металла. ΔS_m рассчитывается как разность известных величин S и ΔS_m .

2. Обратная величина ΔS_m бинарного вещества равна сумме обратных величин компонентов с учетом состава и кристаллических структур. В общем виде расчетное уравнение зависимости ΔS_m^{-1} от x (для случая, когда компонент А при стандартных условиях — кристаллическое вещество) выглядит [14]:

$$\Delta S_m^{-1}(\text{MeA}_x) = \Delta S_m^{-1}(\text{KO}) \pm \frac{x - x_{\text{KO}}}{K_n [x_n \Delta S_m(A) + \Delta S_m(\text{KO})]}. \quad (9)$$

Для расчетов ур. (9) приводится к более удобному виду:

$$\Delta S_m^{-1}(\text{MeA}_x) = a_s \pm b_s x. \quad (10)$$

Совместное решение ур. (10) для смежных областей дает возможность аналитически определить координаты их границ.

В табл. 2. приведены исходные данные для расчетов стандартной энтропии для соединений в системе Cr — Si. Анализ имеющейся информации показывает, что в рассматриваемой системе существует три области твердых растворов.

Таблица 2

Молярная энтропия силицидов хрома при стандартных условиях

№	Вещество	Структура	S ,	ΔS_m ,	ΔS_m^{-1}	ΔS_m^{-1} ,	S ,
			[2, 3, 10, 11]	ур. (8)		ур. (12, 14, 16)	ур. (7)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Si	ГЦК-4 (алмаз)	18,859±0,034	13,865			
2	Cr	ОЦК-2 (α -Fe)	23,604±0,209	16,426	0,13931		
3	Cr_3Si $\text{CrSi}_{0,33333}$	кубич.-4 (Cr_3Si)	95,814±1,464 31,938	17,114	0,06746	0,06733±0,00014	95,902±0,089 31,968±0,030
4	Cr_2Si $\text{CrSi}_{0,5}$	кубич.-4 (CaF_2)		17,420		0,05998	68,181 34,091
5	Cr_5Si_3 $\text{CrSi}_{0,6}$	тетрагон. (W_5Si_3)	177,402±3,138 35,480	17,593	0,05591	0,05550	178,056 35,611
6	Cr_4Si_3 $\text{CrSi}_{0,75}$	тетраг.		17,840		0,04877	153,374 38,344
7	CrSi	кубич.-4 (FeSi)	45,020±0,837	18,221	0,03732	0,03744±0,00012	44,932±0,085
8	Cr_3Si_4 $\text{CrSi}_{1,33333}$	куб.-8 (MgAl_2O_4)		18,681		0,03404	144,180 48,060
9	Cr_2Si_3 $\text{CrSi}_{1,5}$	ГПУ-8 (Mn_2O_3)		18,893		0,03240	99,520 49,760
10	CrSi ₂	ГПУ-6 (α -SiO ₂)	55,647±1,046	19,471	0,02764	0,02747	55,870

ОТР-1: Cr-Cr₃Si (x = 0÷0,33333). КО - Cr

В этой ОТР по мере внедрения кремния в кристаллическую решетку металла происходит переход от структуры ОЦК-2 (Cr) к кубической структуре (Cr₃Si). Вероятно, это вещество находится на границе между областями твердых растворов. Для

ОЦК-2 структурная константа $k_{\text{ОЦК-2}} = \frac{1}{12(\sqrt{2}-1)}$,

для кубической $k_{\text{куб.-2}} = \frac{3\sqrt{3}}{8}$. Объемная структурная постоянная ОТР-1:

$$K_1 = k_{\text{ОЦК-2}} \cdot k_{\text{куб.-2}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{1}{12(\sqrt{2}-1)} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 4 = 0,52269$$

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

Ур. (9) принимает вид:

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{-1}(\text{Cr}) - \frac{x-0}{K_1 [x_n \Delta S_m(\text{Si}) + \Delta S_m(\text{Cr})]} \quad (11)$$

После подстановки ур. (10) окончательно примет вид:

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,13931 - \frac{x}{0,52269 [0,33333 \cdot 4,994 + 7,178]},$$

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,13931 - 0,21636x. \quad (12)$$

ОТР-2: Cr₃Si - CrSi (x = 0,33333÷1,0). КО - Cr₃Si

Во второй области твердых растворов переходу от кубической структуры, содержащей два атома в элементарной ячейке ($k_{\text{куб.-2}} = \frac{3\sqrt{3}}{8}$), к куби-

ческой с четырьмя атомами в ячейке ($k_{\text{куб.-4}} = \frac{\sqrt{3}}{4}$) отвечает объемная структурная постоянная

$$K_2 = k_{\text{куб.-2}} \cdot k_{\text{куб.-4}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 1,12500$$

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

В качестве КО используем Cr₃Si, тогда расчетное ур. (9) примет вид:

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_{0,33333}) - \frac{x-0,33333}{K_2 [x_n \Delta S_m(\text{Si}) + \Delta S_m(\text{CrSi}_{0,33333})]} \quad (13)$$

После подстановки численных величин уравнение (13) преобразуется к виду:

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,06746 - \frac{x-0,33333}{1,12500 [1,0 \cdot 4,994 + 14,824]},$$

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,08241 - 0,04485x. \quad (14)$$

ОТР-3: CrSi - CrSi₂ (x = 1,0÷2,0). КО - CrSi

В третьей области твердых растворов наблюдается переход от кубической структуры, содержа-

щей в элементарной ячейке 4 атома ($k_{\text{куб.-4}} = \frac{8\sqrt{2}}{3}$),

к структуре ГПУ ($k_{\text{ГПУ-6}} = \frac{\sqrt{3}-1}{6}$) отвечает объемная структурная постоянная

$$K_3 = k_{\text{куб.-4}} \cdot k_{\text{ГПУ-6}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}-1}{6} \cdot 6 = 2,76074$$

(координационное число $\kappa_{\text{КЧ}} = 6$).

В рассматриваемой ОТР в качестве кристаллообразующего выбран силицид хрома CrSi, тогда основное уравнение модели (9) примет вид:

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}) - \frac{x-1,0}{K_3 [x_n \Delta S_m(\text{Si}) + \Delta S_m(\text{CrSi})]} \quad (15)$$

После подстановки численных величин уравнение (15) преобразуется в:

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,03732 - \frac{x-1,0}{2,76074 [2,0 \cdot 4,994 + 26,799]}$$

$$\Delta S_m^{-1}(\text{CrSi}_x) = 0,04717 - 0,00985x. \quad (16)$$

Вычисленные значения ΔS_m^{-1} и S представлены на рис. 2. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными величинами (табл. 2).

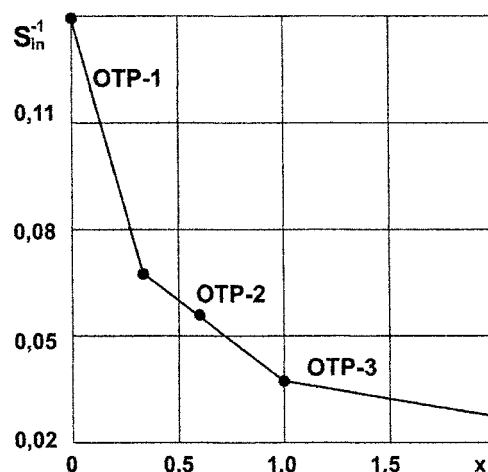


Рис. 2. Зависимость обратной энтропии взаимодействия силицидов хрома (CrSi_x) от состава (• - эксперимент, — - расчет)

Совместное решение ур. (12) и (14), (14) и (16) подтверждает правильность выбора границ между ОТР: $x_{1-2} = 0,33176$, $x_{2-3} = 1,00686$.

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Наряду с теплоемкостью и энтропией в технической и химической термодинамике важнейшими характеристиками являются энтальпия и энергия Гиббса. В основу разработанной модели расчета $\Delta_f H_{298}^0(\text{MeA}_x)$ положены универсальные правила линейной аппроксимации [16], предло-

женные автором для проверки известных, определения неизвестных термических характеристик и их внутреннего согласования.

1. Согласно предлагаемой модели [18, 19] стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^0$ (MeA_x) выражается как удельная величина h (удельная энтальпия):

$$h = \frac{-\Delta_f H_{298}^0}{\Sigma z} \quad (17)$$

Коэффициент Σz равен сумме ядерных зарядов z (порядковых номеров элементов) с учетом состава соединения.

2. Зависимость h от состава в рамках одной ОТП можно описать линейным уравнением вида:

$$h = a_n + K_n x \quad (18)$$

Графически эта зависимость имеет вид ломаной прямой. Координаты точек перелома отвечают составам границ между областями твердых растворов. Так как для каждой ОТП объемная структурная постоянная K_n имеет свое численное значение, определяемое сочетанием структурных констант веществ на границах ОТП, то координаты самих границ определяются совместным решением соответствующих уравнений (18) для соседних областей.

В табл. 3 приведены справочные значения стандартных энтальпий образования для четырех силицидов. Информация, содержащаяся в табл. 3, а также анализ характера зависимости $S_m^{-1}(x)$ показывают, что для исследуемой системы диаграмма $h-x$ так же должна содержать три ОТП с теми же границами или близкими к ним [17, 18].

ОТП-1: Cr-Cr₃Si ($x = 0 \div 0,33333$). КО-Cr

В этой ОТП по мере внедрения кремния происходит переход от структуры ОЦК (Cr) к кубической структуре (Cr₃Si). Для ОЦК структурная константа

$$k_{\text{ОЦК-2}} = \frac{2\sqrt{3}}{4}, \text{ для кубической } - k_{\text{куб.-4}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}, \text{ ко-}$$

ординационное число $\kappa_{\text{КЧ}} = 6$. Объемная структурная постоянная ОТП-1:

$$K_1 = k_{\text{ОЦК}} \cdot k_{\text{куб.}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = 2 \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot 6 = 4,77297.$$

По определению первая область начинается с $x = 0$, следовательно, основное уравнение модели расчета стандартной энтальпии образования (ур. (18)) приводится к более простому виду:

$$h_1(\text{CrSi}_x) = 4,77297x \quad (19)$$

ОТП-2: Cr₃Si-Cr₅Si₃ ($x = 0,33333 \div 0,6$). КО-Cr₅Si₃

В этой области в качестве КО используем Cr₅Si₃. При переходе от кубической структуры, содержащей четыре атома в элементарной ячейке

$$(k_{\text{куб.-4}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}) \text{ к ГПУ } (k_{\text{ГПУ-4}} = \frac{\sqrt{3}}{4}) \text{ объемная}$$

структурная постоянная второй области

$$K_2 = k_{\text{куб.-4}} \cdot k_{\text{ГПУ-4}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4 = 1,59099$$

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

Ур. (18) окончательно принимает вид:

$$h_2(\text{CrSi}_x) = 1,06066 + 1,59099x \quad (20)$$

Результаты расчетов по ур. (19) и (20) представлены в табл. 3 и на рис. 3. Их совместное позволяет определить границу между областями ОТП-1 и ОТП-2: $x_{1-2} = 0,33333$, что точно отвечает составу CrSi_{0,33333} (Cr₃Si).

Таблица 3

Стандартная энтальпия образования силицидов хрома CrSi_x

№	Вещество	Структура	$-\Delta_f H$,	$z(\text{CrSi}_x)$	$h_{1,2,3}$	$h_{1,2,3}$,	$-\Delta_f H$,
			[1-3, 10, 12]			ур. (19)-(21)	ур. (17)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Cr	ОЦК (α -Fe)	0	24,0	0	0	0
2	Cr ₃ Si CrSi _{0,33333}	куб.-2 (CrSi ₃)	138,072±6,276 46,024	28,66667	1,60549	1,59099	136,824 45,608
3	Cr ₂ Si CrSi _{0,5}	куб.-4 (CaF ₂)	-	31,0		1,85616	115,082 57,541
4	Cr ₅ Si ₃ CrSi _{0,6}	ГПУ-4 (W ₅ Si ₃)	326,352±6,092 65,270	32,4	2,01451	2,01525	326,470 65,294
5	Cr ₄ Si ₃ CrSi _{0,75}	куб.-4 (Th ₃ P ₄)	-	34,5		1,92339	265,428 66,357
6	CrSi	куб.-4 (FeSi)	71,128±6,276	38	1,87179	1,77030	67,271
7	Cr ₃ Si ₄ CrSi _{1,33333}	куб.-8 (MgAl ₂ O ₄)	-	42,66667		1,56618	200,472 66,824
8	Cr ₂ Si ₃ CrSi _{1,5}	ГПУ-2 (NiAs)	-	45		1,46412	131,770 65,885
9	CrSi ₂	ГПУ-3 (CrSi ₂)	59,831±4,184	52	1,15060	1,15793	60,212

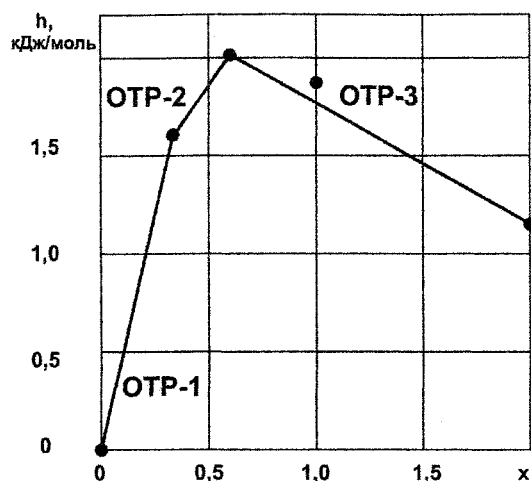


Рис. 3. Зависимость стандартной удельной энтальпии образования силицидов хрома (CrSi_x) от состава (• – эксперимент, — – расчет)

ОТП-3: $\text{Cr}_5\text{Si}_3 - \text{CrSi}_2$ ($x = 0,6 \div 2,0$)

При переходе от структуры Cr_5Si_3 ($k_{\text{ТПУ-4}} = \frac{\sqrt{3}}{4}$) к структуре, в которой кристаллизуется соединение CrSi_2 ($k_{\text{ТПУ-8}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}$) объемная структурная постоянная для третьей области

$$K_3 = k_{\text{ТПУ-4}} \cdot k_{\text{ТПУ-8}} \cdot \kappa_{\text{КЧ}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot 4 = 0,61237$$

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

Ур. (18) для третьей области окончательно принимает вид:

$$h_3(\text{CrSi}_x) = 2,38267 - 0,61237x. \quad (21)$$

Результаты расчетов по ур. (21) также приведены в табл. 3 и на рис. 3. На рисунке 3 привлекает

внимание явное «выпадение» из зависимости силицида CrSi , однако расчетная величина $\Delta H_{298}^0(\text{CrSi})$ не выходит за границы доверительного интервала справочного значения.

Решая совместно ур. (20) и (21), определим границу между ОТП-2 и ОТП-3: $x_{2-3} = 0,599997$, что практически отвечает составу граничного соединения – силицида Cr_5Si_3 ($\text{CrSi}_{0,6}$).

СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ

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. Расчет $\Delta_f G$ проводился по уравнению Гиббса. Применительно к стандартным условиям образования сложного вещества уравнение выглядит:

$$\Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - T \Delta_f S_{298}^0. \quad (21)$$

Для определения энтропии образования вещества использовали свойства P -потенциала [19], что позволило согласовать величины $\Delta_f H$ и $\Delta_f G$ соединений:

$$P = \Delta_f S_T^0 - S_T^0, \quad (22)$$

$$P(\text{Me}_y \text{A}_z) = yP(\text{Me}) + zP(\text{A}) = -yS(\text{Me}) - zS(\text{A}). \quad (23)$$

Очевидно, что удельная энергия Гиббса g

$$g = -\frac{\Delta_f G}{\Sigma z} \quad (24)$$

подобно удельной энтальпии h , образует такие же

Таблица 4

Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ силицидов хрома CrSi_x

№	Вещество	$\Delta_f G_{298}^0$,	S_{298}^0 ,	$-P$,	$\Delta_f S_{298}^0$,	$\Delta_f H_{298}^0$,	g ,	$\Delta_f G_{298}^0$,
		[2, 3, 12]	(табл. 2)	ур. (23)	ур. (22)	(табл. 3)	ур. (24)	ур. (21)
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Cr	0	23,604±0,209	23,604	0	0	0	0
2	Cr_3Si $\text{CrSi}_{0,33333}$	-137,134	95,991	-89,671	6,320	-136,824	1,6129	-138,707
3	Cr_2Si $\text{CrSi}_{0,5}$	–	68,182	-66,067	2,115	-115,082	1,8663	-115,712
4	Cr_5Si_3 $\text{CrSi}_{0,6}$	-328,662	178,055	-174,597	3,458	-326,47	2,0216	-327,500
5	Cr_4Si_3 $\text{CrSi}_{0,75}$	–	153,376	-150,993	2,383	-265,428	1,9285	-266,138
6	CrSi	-71,889	44,847	-42,463	2,384	-67,271	1,7890	-67,981
7	Cr_3Si_4 $\text{CrSi}_{1,33333}$	–	144,18	-146,248	-2,068	200,472	1,5614	-199,856
8	Cr_2Si_3 $\text{CrSi}_{1,5}$	–	99,52	-103,785	-4,265	131,77	1,4500	-130,499
9	CrSi_2	-58,734	55,87	-61,322	-5,452	60,212	1,1267	-58,587

области твердых растворов. Зависимости $h(x)$ и $\Delta S_m^{-1}(x)$ внутри ОТР являются линейными функциями состава, следовательно, и зависимость $g(x)$ должна иметь аналогичный линейный характер:

$$g = a_g + K_n x. \quad (25)$$

Координаты границы между областями твердых растворов определяются совместным решением соответствующих уравнений (25) для сопряженных областей. В точках, отвечающих составам границ, наблюдаются излом $g = f(x)$.

Результаты расчетов P -потенциала и энтропий образования силицидов хрома приведены в табл. 4. По уравнению (21) с использованием полученных ранее S_{298}^0 и $\Delta_f H_{298}^0$ (табл. 2, 3) рассчитаны $\Delta_f G_{298}^0$ силицидов хрома, также представленные в табл. 4.

В табл. 4 приведены значения удельной энергии Гиббса g , а на рис. 4 графически представлена ее зависимость от состава. Определение аналитического вида зависимостей $g(x)$ для каждой из трех выделенных ОТР, позволяет рассчитать $\Delta_f G_{298}^0$ для любых соединений, лежащих по составу в этой области.

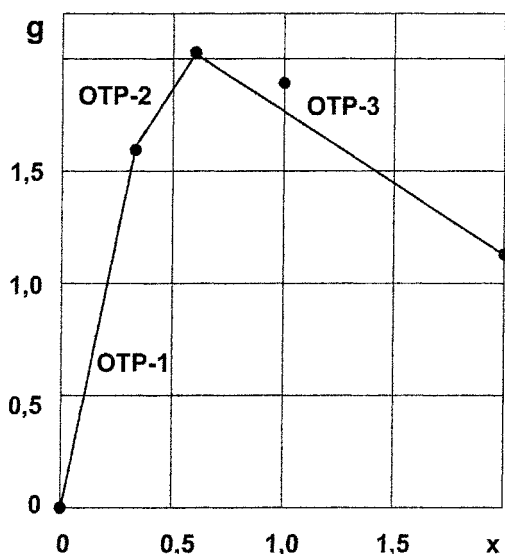


Рис. 4. Зависимость стандартной удельной энергии Гиббса образования от состава силицидов хрома (CrSi_x) (• – эксперимент, — – расчет)

Выводы

1. Разработаны математические модели расчета молярных теплоемкости, энтропии, энтальпии образования и энергии Гиббса образования при стандартной температуре для бинарных соединений, в которых оба компонента при стандартных условиях находятся в кристаллическом состоянии.

2. Корректность разработанных математических моделей расчета подтверждена согласием с имеющимися справочными данными по кристаллическим силицидам хрома.

3. Использование уравнений моделей позволяет рассчитывать значения термодинамических функций для бинарных соединений произвольного состава при стандартной температуре.

Литература

1. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 2. Металликислородные соединения силикатных систем/ Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь и др. – Л.: Наука, 1969. – 372 с.
2. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Металлургия хрома. – М.: Металлургия, 1965. – 183 с.
3. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/ У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцов и др.; Под общ. ред. д.т.н. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
4. Термодинамические свойства силицидов хрома/ В.Н. Еременко, Г.М. Лукашенко, В.Р. Сидорко и др.// Порошковая металлургия, 1972. – № 7. – С. 61–65.
5. Кремний и его сплавы/ В.М. Денисов, С.А. Истомин, О.И. Подкопаев и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 467 с.
6. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Теплоемкость кристаллических оксидов. Монография. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 84 с.
7. 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.
8. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: ИИЛ, 1962. – Кн. 1, 2. – 1148 с.
9. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – 1988–1998. – Т. 1–5.
10. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып.; Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНТИ. – 1974. – Вып. VII (Т.2). – 343 с.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ Под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
12. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып./ Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНТИ, 1972. – Вып. VI. – 369 с.
13. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – Вып. 4(21). – С. 38–42.
14. 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.

15. Рябухин А.Г. Математическая модель расчета энтропии кристаллических оксидов// Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6. – № 6(46). – С. 179–186.

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

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

18. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава// Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия». – 2005. – № 10(50). – Вып. 6. – С. 9–13.

19. Рябухин А.Г. Р-потенциал// Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 1999. – Вып. 3. – С. 23–25.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛИЦИДОВ ХРОМА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

О.Н. Груба, А.Г. Рябухин

Наряду с алюмотермическим способом производства металлического хрома в настоящее время широко используется метод силикотермии, что позволяет в ряде случаев получить металл необходимого качества, но с меньшими затратами на производство, главным образом благодаря снижению стоимости восстановителя. В ходе процесса восстановления оксида хрома свободным кремнием при высокой температуре в качестве промежуточных продуктов образуется смесь силицидов хрома различного состава.

Диаграмма состояния системы хром – кремний [1] носит весьма условный характер. Найдено, что основное количество силицидов образуется при температурах выше 873 К [2]. В системе обнаружены следующие кристаллические силициды хрома: Cr₃Si (15,9 % (мас.) Si), CrSi (64,93 % (мас.) Si) и CrSi₂ (48,07 % (мас.) Si). По данным [1, 3, 4] возможно существование Cr₂Si и Cr₅Si₃. Большинство соединений принято считать фазами переменного состава с широкими областями гомогенности. Выбор рациональных условий проведения процесса силикотермического восстановления затруднен отсутствием достоверной информации о термодинамических параметрах силицидов хрома и их температурных зависимостях.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТРОПИЯ

Поле диаграммы «свойство – состав» разбивается на области твердых растворов (ОТР), включающие в себя соединения одинакового (или близкого) типа кристаллической структуры.

В каждой области выделяется кристаллообразующий (КО) компонент. В первой ОТР кристаллообразующим всегда является сам металл. В последующих областях твердых растворов (ОТР-2, ОТР-3 и т.д.) за КО принимается устойчивое стехиометрическое соединение с известной структурой и свойствами.

Постепенное изменение состава внутри каждой ОТР приводит к преобразованию пространственного расположения частиц. Количественно этот переход от одной кристаллической формации к другой отражается объемной структурной постоянной K_n , являющейся характерной величиной для каждой конкретной области. Для определения K_n используются структурные константы k [5] кристаллических решеток граничных соединений.

В модели расчета молярной энтропии принимается, что абсолютная энтропия сложного вещества определяется суммой двух величин: ΔS_m (от mass), связанной с массой и ΔS_{in} (от interaction), определяемой межчастичным взаимодействием:

$$S = \Delta S_m + \Delta S_{in} \quad (1)$$

Здесь массовая составляющая $\Delta S_m = \frac{1}{2} R \ln M$, где R – универсальная газовая постоянная; M – относительная атомная (молекулярная) масса, отнесенная к одному моллю металла. ΔS_{in} рассчитывается как разность известных величин S и ΔS_m .

В пределах одной ОТР зависимости обратной теплоемкости и обратной энтропии взаимодействия являются линейными функциями состава x . Расчеты молярных теплоемкости и энтропии взаимодействия для соединения любого состава (если компонент А при стандартных условиях – кристаллическое вещество) проводится по уравнению вида:

$$C_p^{-1}(\text{MeA}_x) = C_p^{-1}(\text{KO}) \pm \frac{x - x_{\text{KO}}}{K_n [x_n C_p(A) + C_p(\text{KO})]} \quad (2)$$

$$\Delta S_m^{-1}(\text{MeA}_x) = \Delta S_m^{-1}(\text{KO}) \pm \frac{x - x_{\text{KO}}}{K_n [x_n \Delta S_m(A) + \Delta S_m(\text{KO})]} \quad (3)$$

где x_{KO} и x – мольная доля компонента А в КО и в рассматриваемом соединении соответственно; x_n – координата внешней границы рассматриваемой ОТР.

Расчеты молярных теплоемкости и энтропии силицидов хрома произвольного состава проведены для стандартных условий [6, 7]. Однако несомненный практический интерес представляет определение термодинамических характеристик для температур, отличных от 298 К.

При определении температурных зависимостей теплоемкостей и энтропий бинарных соединений произвольного состава принято, что в области устойчивости кристаллообразующего компонента (отсутствие в данном температурном интервале полиморфизма) структурная постоянная K_n не зависит от температуры.

Таким образом, теплоемкость соединения MeA_x определяется температурными зависимостями теплоемкостей металла, кристаллообразующего вещества и компонента А. Расчеты проводятся с использованием базовых ур. (2) и (3) с использованием приведенных в литературе зависимостей [8, 9]:

$$C_p(\text{Cr}) = 25,357 + 9,881 \cdot 10^{-3} T - 3,684 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (4)$$

$$C_p(\text{Si}) = 23,90 + 4,26 \cdot 10^{-3} T - 4,44 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (5)$$

$$C_p(\text{CrSi}) = 48,506 + 17,151 \cdot 10^{-3} T - 7,581 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (6)$$

$$C_p(\text{Cr}_3\text{Si}) = 96,737 + 36,693 \cdot 10^{-3} T - 16,873 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (7)$$

$$C_p(\text{Cr}_5\text{Si}_3) = 201,090 + 78,446 \cdot 10^{-3} T - 35,471 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (8)$$

$$C_p(\text{CrSi}_2) = 67,020 + 26,362 \cdot 10^{-3} T - 9,896 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (9)$$

Анализ кристаллических структур силицидов хрома при температуре 298 К показывает, что диаграмма $C_p^{-1} - x$ должна состоять из двух ОТП.

ОТП-1: Cr – Cr₄Si₃ (x = 0 ÷ 0,75). KO – Cr

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = C_p^{-1}(\text{Cr}) - \frac{x}{K_1 [0,6 \cdot C_p(\text{Si}) + C_p(\text{Cr})]},$$

($K_1 = 1,09808$ [7]). (10)

В пределах первой области твердых растворов структурная постоянная K_1 остается неизменной и теплоемкость MeSi_x определяется температурными зависимостями теплоемкостей металла и второго компонента – кремния.

ОТП-2: Cr₄Si₃ – CrSi₂. (x = 0,75 ÷ 2,0). KO – CrSi

$$C_p^{-1}(\text{CrSi}_x) = C_p^{-1}(\text{CrSi}) - \frac{x - x_{\text{KO}}}{K_2 [2,0 \cdot C_p(\text{Si}) + C_p(\text{CrSi})]},$$

($K_2 = 1,81066$ [7]). (11)

Во второй области твердых растворов $C_p(\text{MeSi}_x)$ определяется температурной зависимостью кремния и кристаллообразующего соединения – силицида CrSi.

Таблица 1

Молярная теплоемкость C_p силицидов хрома при различных температурах

№	Вещество	Температура, К					
		298	400	600	800	1000	1200
	1	2	3	4	5	6	7
1	Cr	23,550±0,126	27,007	30,262	32,686	34,870	36,958
2	Si	20,042±0,042	22,829	25,223	26,614	27,716	28,704
3	Cr ₃ Si	87,446±1,464	100,869	114,066	123,455	131,743	139,597
	CrSi _{0,33333}	88,426	101,442	113,837	123,203	131,656	139,816
4	Cr ₂ Si						
	CrSi _{0,5}	67,431	77,384	86,919	94,206	100,806	107,210
5	Cr ₅ Si ₃	184,389±0,920	210,209	238,215	258,214	275,899	292,672
	CrSi _{0,6}	184,502	211,793	238,050	258,291	276,671	294,568
6	Cr ₄ Si ₃						
	CrSi _{0,75}	168,138	188,813	211,333	227,434	241,582	255,021
7	CrSi	45,104±0,837	50,628	56,691	61,042	64,899	68,561
		45,106	50,633	56,689	61,050	64,893	68,540
8	Cr ₃ Si ₄						
	CrSi _{1,33333}	149,925	168,193	188,403	203,114	216,138	228,484
9	Cr ₂ Si ₃						
	CrSi _{1,5}	105,652	118,483	132,758	143,215	152,497	161,290
10	CrSi ₂	63,597±0,335	71,380	80,088	86,563	92,392	97,967
		63,735	71,378	80,064	86,580	92,421	97,943

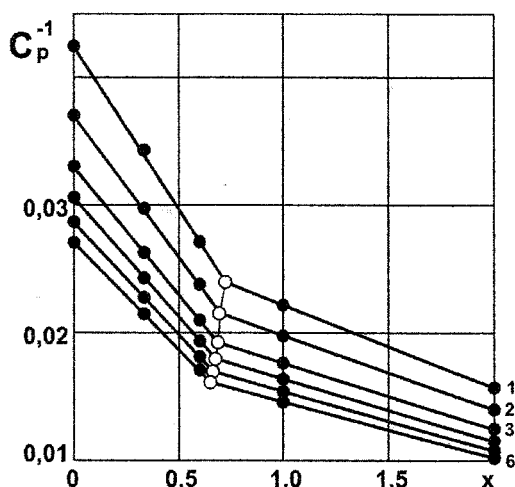


Рис. 1. Изотермы зависимости обратной теплоемкости силицидов хрома (CrSi_x) от состава (• – эксперимент, — – расчет): 1 – 298 К, 2 – 400 К, 3 – 600 К, 4 – 800 К, 5 – 1000 К, 6 – 1200 К

Результаты расчета теплоемкости C_p компонентов и силицидов хрома при различных температурах по ур. (10) и (11) с учетом ур. (6)–(9) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

В верхних строках табл. 1 приведены значения, рассчитанные по аналитическим зависимостям $C_p = f(T)$, приведенных в справочной литературе; в нижних – рассчитанные по изложенной методике. Результаты расчета молярных теплоемкостей малоизученных силицидов хрома при различных температурах могут быть представлены в форме традиционных полиномов:

$$C_p(\text{Cr}_2\text{Si}) = 73,320 + 28,831 \cdot 10^{-3} T - 12,690 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (12)$$

$$C_p(\text{Cr}_2\text{Si}_3) = 112,596 + 41,594 \cdot 10^{-3} T - 17,181 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (13)$$

Совместное решение уравнений модели для сопряженных областей позволяет аналитически определить координату границы (состав) между областями твердых растворов (табл. 2).

Таблица 2
Теплоемкости силицидов хрома, отвечающих границам раздела ОТП,
при различных температурах

Величина	Т, К					
	298	400	600	800	1000	1200
x_{1-2}	0,72228	0,69393	0,68746	0,67531	0,66310	0,65084
$C_p(\text{CrSi}_{x-2})$	41,719	46,497	51,949	55,716	58,975	62,037

При повышении температуры граница раздела областей смещается к соединениям с меньшим содержанием кремния. Температурная зависимость молярной теплоемкости силицидов хрома, составы которых отвечают границе раздела первой и второй областей твердых растворов имеет вид:

$$C_p(\text{CrSi}_{x-2}) = 45,093 + 14,555 \cdot 10^{-3} T - 6,889 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (14)$$

При расчете стандартной энтропии силицидов хрома на диаграмме $S_m^{\circ} - x$ выделено три области твердых растворов [7].

ОТП-1: Cr – Cr₃Si (x = 0 ÷ 0,33333). KO – Cr

$$\Delta S_m^{\circ}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{\circ}(\text{Cr}) - \frac{x}{K_1 [0,33333 \cdot \Delta S_m^{\circ}(\text{Si}) + \Delta S_m^{\circ}(\text{Cr})]}, \quad (15)$$

($K_1 = 0,52269$ [7]).

ОТП-2: Cr₃Si – CrSi (x = 0,33333 ÷ 1,0). KO – Cr₃Si

$$\Delta S_m^{\circ}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{\circ}(\text{CrSi}_{0,33333}) - \frac{x - 0,33333}{K_2 [1,0 \cdot \Delta S_m^{\circ}(\text{Si}) + \Delta S_m^{\circ}(\text{CrSi}_{0,33333})]}, \quad (16)$$

($K_2 = 1,12500$ [7]).

ОТП-3: CrSi – CrSi₂ (x = 1,0 ÷ 2,0). KO – CrSi

$$\Delta S_m^{\circ}(\text{CrSi}_x) = \Delta S_m^{\circ}(\text{CrSi}) - \frac{x - 1,0}{K_3 [2,0 \cdot \Delta S_m^{\circ}(\text{Si}) + \Delta S_m^{\circ}(\text{CrSi})]},$$

$$(K_3 = 2,76074 \text{ [7]}). \quad (17)$$

В пределах первой области твердых растворов $S_m(\text{CrSi}_x)$ определяется температурными зависимостями S_m основного компонента – хрома и кремния. Расчеты проводятся с использованием уравнения (15). В последующих областях $S_m(\text{CrSi}_x)$ также будет определяться температурной зависимостью S_m кремния и силицида, выбранного в качестве кристаллообразующего. Во второй ОТП для расчета используется ур. (16), в третьей – ур. (17).

В табл. 3 и на рис. 2 приведены результаты расчета энтропий S силицидов хрома при различных температурах по ур. (15)–(17) с учетом ур. (4)–(9). В верхних строках таблицы приведены значения, рассчитанные по литературным аналитическим зависимостям $C_p = f(T)$, в нижних – рассчитанные по излагаемой методике. Для малоизученных карбидов хрома воспользуемся полученными ранее полиномами температурной зависимости молярной теплоемкости (ур. (12)–(13)) и уравнением Кирхгоффа. Результаты расчетов также приведены в верхних строках табл. 3 в круглых скобках.

Совместное решение ур. (15) и (16), (16) и (17) позволяет определить границы между ОТП. В табл. 4 приведены координаты границ раздела областей твердых растворов при различных температурах и величина энтропии взаимодействия, отвечающая данному составу.

Таблица 3

Молярные энтропии силицидов хрома при различных температурах

№	Вещество	Температура, К					
		298	400	600	800	1000	1200
1	Cr	23,604±0,209	30,859	42,071	50,831	58,139	64,499
2	Si	18,859±0,034	26,219	36,685	44,386	50,559	55,761
3	Cr ₃ Si	95,814±1,464	123,806	167,439	201,582	230,032	254,750
	CrSi _{0,33333}	95,902±0,089	123,806	167,441	201,567	230,020	254,732
4	Cr ₂ Si		(89,526)	(122,818)	(148,905)	(170,676)	(189,616)
	CrSi _{0,5}	68,181	88,388	120,201	145,094	165,902	184,094
5	Cr ₃ Si ₃	177,402±3,138	235,712	326,778	398,163	457,726	509,537
	CrSi _{0,6}	178,056	231,190	315,341	381,565	438,883	485,106
6	CrSi	45,020±0,837	59,149	80,930	97,854	111,895	124,053
		44,932±0,085	59,154	80,917	97,839	111,854	124,041
7	Cr ₂ Si ₃		(132,603)	(183,593)	(223,260)	(256,220)	(284,805)
	CrSi _{1,5}	99,520	130,080	177,842	215,248	246,228	269,94
8	CrSi ₂	55,647±1,046	75,585	106,314	130,266	150,215	167,555
		55,870	72,353	98,773	119,671	136,980	148,006

Таблица 4

Энтропия взаимодействия и состав силицидов хрома, отвечающих границам раздела ОТР при различных температурах

Величина	Т, К					
	298	400	600	800	1000	1200
x_{1-2}	0,33176	0,25095	0,19345	0,16996	0,15625	0,14732
$S_m(\text{CrSi}_{x_{1-2}})$	14,808	23,036	35,893	45,924	54,266	61,513
x_{2-3}	1,00686	1,03930	1,02304	1,00829	0,99433	0,98445
$S_m(\text{CrSi}_{x_{2-3}})$	26,844	41,300	63,000	79,818	93,525	105,530

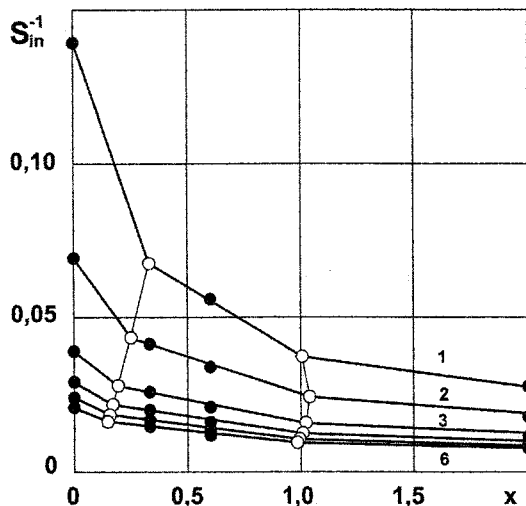


Рис. 2. Изотермы зависимостей обратной энтропии взаимодействия силицидов хрома от состава: 1 – 298, 2 – 400, 3 – 600, 4 – 800, 5 – 1000, 6 – 1200 К (• – эксперимент, — – расчет)

Как следует из данных табл. 4 и рис. 2 содержание кремния в соединениях, отвечающих границе между ОТР-1 и ОТР-2, при возрастании температуры до 1200 К уменьшается более чем в 2 раза. Граница между 2 и 3 ОТР до температуры приблизительно 400 К вначале незначительно обогащается кремнием (x_{2-3} меняется от 1,00686 до

1,03930), затем смещается к силицидам с меньшим содержанием растворенного компонента и при температуре 1200 К составляет 0,98445. Количество областей при повышении температуры не изменяется.

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ

Энтальпии образования силицидов хрома при различных температурах рассчитывались по ур. Кирхгоффа с использованием ур. (6)–(9), (12), (13). При расчетах были использованы величины $\Delta_f H_{298}^0$ [7]. Результаты расчетов $\Delta_f H_T^0$ приведены в табл. 5.

Расчет $\Delta_f G$ проводился по уравнению Гиббса:

$$\Delta_f G_T^0 = \Delta_f H_T^0 - T \Delta_f S_T^0.$$

Для определения энтропии образования вещества использовали свойства P -потенциала [10], что позволило согласовать величины $\Delta_f H$ и $\Delta_f G$ соединений:

$$P = \Delta_f S_T^0 - S_T^0,$$

$$P(\text{Me}_y \text{A}_z) = y P(\text{Me}) + z P(\text{A}) = \\ = -y S(\text{Me}) - z S(\text{A}).$$

Результаты расчетов приведены в табл. 6.

Таблица 5

Энтальпии образования силицидов хрома произвольного состава при различных температурах

№	Вещество	Температура, К					
		298	400	600	800	1000	1200
1	Cr_3Si	-138,072±6,276 -136,824	-127,094	-105,484	-81,702	-56,172	-29,034
2	Cr_2Si	-115,082	-107,663	-91,173	-73,002	-53,465	-32,670
3	Cr_5Si_3	-326,352±6,092 -326,470	-306,202	-261,095	-211,372	-157,921	-101,036
4	CrSi	-71,128±6,27 -67,271	-62,362	-51,577	-39,791	-27,192	-13,844
5	Cr_2Si_3	-131,770	-120,275	-95,028	-67,401	-37,825	-6,441
6	CrSi_2	-59,831±4,184 -60,212	-53,284	-38,069	-21,386	-3,485	+15,554

Таблица 6

Энергии Гиббса образования силицидов хрома произвольного состава
при различных температурах

№	Вещество	Температура, К					
		298	400	600	800	1000	1200
1	Cr ₃ Si	-137,134 -138,707	-128,587	-106,838	-83,099	-57,675	-30,665
2	Cr ₂ Si	-115,712	-107,797	-90,986	-72,718	-53,186	-32,472
3	Cr ₅ Si ₃	-328,662 -327,500	-305,677	-259,584	-209,659	-156,881	-99,644
4	CrSi	-71,889 -67,981	-62,981	-52,221	-40,572	-28,132	-14,971
5	Cr ₂ Si ₃	-130,499	-117,207	-90,154	-61,569	-31,350	+1,409
6	CrSi ₂	-58,734 -58,587	-50,023	-33,102	-15,446	+3,154	+23,902

Выводы

1. Разработаны математические модели расчета температурной зависимости молярных теплоемкости и энтропии для бинарных соединений металлов. Корректность разработанных математических моделей расчета подтверждена согласием с имеющимися справочными данными по кристаллическим силицидам хрома.

2. Математической обработкой результатов расчетов теплоемкостей при различных температурах получены полиномы $C_p = f(T)$ для малоизученных силицидов хрома.

3. Опираясь на результаты расчетов S_T^0 , определенные ранее величины $\Delta_f H_{298}^0$, $\Delta_f G_{298}^0$, а также известные теоретические зависимости, рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса образования силицидов хрома для различных температур.

Литература

1. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1, 2 – 1188 с.
2. Кремний и его сплавы/ В.М. Денисов, С.А. Истомин, О.И. Подкопаев и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 467 с.
3. Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.

4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т. 2./ Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др.; Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

5. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: ИИЛ, 1962. – Кн. 1, 2. – 1148 с.

6. Груба О.Н., Рябухин А.Г. Расчет стандартной теплоемкости нестехиометрических силицидов хрома// Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VIII Российского семинара/ Под общей ред. Б.С. Воронцова. – Курган: Изд-во Курганского ун-та, 2006. – С. 72–74.

7. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Термические характеристики силицидов хрома при стандартных условиях// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006 – Вып. 7. – № 10(65). – С. 19–26.

8. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лапто С.И. Металлургия хрома. – М.: Металлургия, 1965. – 183 с.

9. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/ У.Д. Верятин, В.П. Маширеву, Н.Г. Рябцов и др.; Под общ. ред. д.т.н. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

10. Рябухин А.Г. Р-потенциал// Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 1999. – Вып. 3. – С. 23–25.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМИШПИНЕЛЕЙ*

А.В. Рощин, А.Г. Рябухин, В.Е. Рощин, А.Д. Дрозин

Хромшпинелиды, представляющие собой минералы переменного состава группы шпинели 2–3 ($\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$), являются главными промышленными минералами хромовых руд [1, 2]. Близость кристаллохимических свойств катиона Cr^{3+} и свойств катионов Fe^{3+} и Al^{3+} определяет возможность широкого изоморфного замещения трехзарядных катионов. Кроме того, близость свойств и возможность широкого изоморфного замещения двухзарядных катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} , присутствующих чаще других в промышленных рудах хрома, а также возможность окисления двухзарядного катиона железа до трехзарядного с последующим замещением части катионов хрома делают состав природных шпинелидов весьма разнообразным. Изменение состава соединения влечет за собой изменение свойств, в том числе важных с технологической точки зрения. В частности, термодинамическую устойчивость соединения характеризует энтальпия его образования, и чем более отрицательна энтальпия образования, тем устойчивее соединение и тем больше энергии необходимо затратить на восстановление металлов из этого соединения. Исследовать экспериментально структурные и термодинамические свойства хромшпинелидов всей гаммы возможных составов представляется чрезвычайно большой и трудновыполнимой задачей. До сих пор отсутствуют и расчетные методы определения структурных и термодинамических констант соединений переменного состава, какими являются природные хромшпинелиды.

Разработанная и использованная ранее [3–5] для определения структурных и термодинамических констант низших оксидов алюминия математическая модель расчета позволяет определять эффективные радиусы простых и сложных ионов, нейтральных аддендов, структурных фрагментов, параметров кристаллических решеток соединений, формирующихся в кубической сингонии, а также энтальпию их образования. В модели принято и обосновано деление сложных веществ на фрагменты. В частности, нормальные оксидные шпинели типа 2–3 представляются в виде $\text{Me}^{2+}[\text{Me}^{3+}_2\text{O}_4]$. В случае комплексных шпинелей, в частности хромшпинелидов, образованных катионами нескольких металлов, нормальные шпинели можно представить в виде $\text{Me}_x^I\text{Me}_y^II[\text{Me}_x^III\text{Me}_y^IV\text{Cr}_z\text{O}_4]$. В соответствии с принятой в химии комплексных соединений практикой компоненты, заключенные

в скобки [], рассматриваются как составляющие внутреннюю сферу, а находящиеся за этими скобками – как компоненты внешней сферы.

Согласно разработанной модели межструктурное расстояние r_p (расстояние между центрами фрагментов шпинели) определяется по формуле

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

где α – геометрический фактор, который включает в себя структурные константы, характерные для октаэдрической (1/4) и тетраэдрической ($8/3\sqrt{3}$) структур, d – параметр кристаллической решетки.

С учетом этих величин $r_p = \frac{1}{4} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot d = 0,3849 \cdot d$,

откуда $d = r_p / 0,3849$.

Чтобы рассчитать межструктурное расстояние r_p , сначала по формуле

$$r_{[]} = r_{\text{cp}_{\text{in}}} + \frac{(r_{\text{DMe}_{\text{in}}^{3+}} - r_{\text{DMe}_{\text{ex}}^{2+}}) \cdot r_{\text{cp}_{\text{in}}} \cdot r_{\text{O}^{2-}}^0}{(r_{\text{DMe}_{\text{in}}^{3+}} - r_{\text{DMe}_{\text{ex}}^{2+}}) \cdot r_{\text{cp}_{\text{in}}} - (r_{\text{O}^{2-}}^0)^2} \quad (2)$$

необходимо определить размер внутренней сферы $r_{[]}$. В этой формуле $r_{\text{cp}_{\text{in}}}$ – средний радиус катионов

во внутренней сфере $r_{\text{cp}_{\text{in}}} = \frac{x r_{\text{Fe}^{3+}} + y r_{\text{Al}^{3+}} + z r_{\text{Cr}^{3+}}}{2}$,

$r_{\text{O}^{2-}}^0$ – минимальный радиус аниона $\text{O}^{2-} = 1,35806 \text{ \AA}$,

r_{Din} и r_{Dex} – дебаевские радиусы экранирования иона внутренней сферы и наружного катиона. Для нормальной шпинели со структурой сфалерита ZnS радиус экранирования наружного иона Me^{2+}

$$r_{\text{Dex}} = r_{\text{DZnS}} \cdot 3\sqrt{2} = 17,581767 \cdot 3\sqrt{2} = 74,59312 \text{ \AA},$$

а внутреннего

$$r_{\text{Din}} = r_{\text{DZnS}} \cdot 2(1 + \sqrt{3}) = 17,581767 \cdot 2(1 + \sqrt{3}) = 96,06856 \text{ \AA}.$$

После определения $r_{[]}$ рассчитываем

$$r_{\text{cp}_{\text{ex}}} = i r_{\text{Mg}^{2+}} + j r_{\text{Fe}^{2+}}$$

(здесь $r_{\text{cp}_{\text{ex}}}$ – средний радиус катиона во внешней сфере) и по уравнению

$$r_p = r_{\text{cp}_{\text{ex}}} + \frac{r_{\text{DMe}_{\text{ex}}^{2+}} \cdot r_{\text{cp}_{\text{ex}}} \cdot r_{[]}}{r_{\text{DMe}_{\text{ex}}^{2+}} \cdot r_{\text{cp}_{\text{ex}}} - r_{[]}^2} \quad (3)$$

находим межструктурное расстояние, а затем и параметр решетки.

Результаты расчета геометрических констант, в свою очередь, позволяют оценить энтальпию

* Работа выполнена при поддержке Правительства Челябинской области.

образования кристаллических оксидов и энтальпию их кристаллических решеток.

По определению энергия (энтальпия) кристаллической решетки представляет собой разность энтальпии образования газообразных ионов компонентов с соответствующими коэффициентами и энтальпии образования химического соединения в кристаллическом виде

$$\Delta_p H^0(\text{Me}_n\text{A}_m) = n \cdot \Delta_f H^0(\text{Me}^{m+}_r) + m \cdot \Delta_f H^0(\text{A}^{n-}_r) - \Delta_f H^0(\text{Me}_n\text{A}_m\text{кр}). \quad (4)$$

Энтальпии образования газообразных ионов определены с известной точностью. Поэтому для определения энтальпии образования кристаллического соединения $-\Delta_f H^0(\text{Me}_n\text{A}_m\text{кр})$ требуется найти энтальпию кристаллической решетки.

Согласно [3] энтальпию кристаллической решетки можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\Delta_p H(\text{Me}_x\text{A}_y) = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}}. \quad (5)$$

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. $\Delta H_{\text{вз}}$ – энтальпия взаимодействия, учитывающая взаимодействия частиц, которое зависит от величины их зарядов, строения и определяет структуру кристаллической решетки.

Примем, что отсчет ведется от простейших атомов водорода. Тогда [4]

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

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

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

где A_M – число Маделунга (для структуры ZnS $A_M = 1,63806$), $f_2(Z)$ – функция структуры и заряда (включает в себя произведение

$$Z_{\text{ex}} \cdot Z_m \left(\frac{z_{\text{ex}}^2 - 1}{z_{\text{ex}}^2 + 1} \right)^{1/2} \cdot \text{КЧ},$$

где КЧ – координационное число). Для шпинелей, включающих d-элементы, после подстановки численных величин получим

$$\begin{aligned} \Delta H^0(\text{Me}_n\text{A}_m) &= 114,1741(2 \cdot 3)^2 + \\ &+ \frac{1087,4125}{r_p} \cdot 1,63806 \cdot 2 \cdot 3 \left(\frac{4-1}{4+1} \right)^{1/2} \cdot 6 = \\ &= 4110,268 + \frac{49670,9255}{r_p}. \end{aligned} \quad (6)$$

Определив по уравнению (6) энтальпию решетки и учитывая, что для нормальной шпинели $\text{Mg}_x\text{Fe}_y[\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{Cr}_z\text{O}_4]$ уравнение (4) принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta_p H^0(\text{Me}_n\text{A}_m) &= i \Delta_f H^0(\text{Mg}^{2+}_r) + j \Delta_f H^0(\text{Fe}^{2+}_r) + \\ &+ x \Delta_f H^0(\text{Fe}^{3+}_r) + y \Delta_f H^0(\text{Al}^{3+}_r) + z \Delta_f H^0(\text{Cr}^{3+}_r) + \\ &+ 4 \Delta_f H^0(\text{O}^{2-}_r) - \Delta_f H^0(\text{Me}_n\text{A}_m\text{кр}), \end{aligned} \quad (7)$$

находим энтальпию образования кристаллической хромшпинели.

Таким образом, для проведения расчетов по изложенной методике необходимо знать ионные радиусы и энтальпию образования ионов элементов, входящих в состав шпинели. Ионные радиусы компонентов и энтальпия образования иона O^{2-} определены ранее [3, 4], энтальпию образования остальных ионов заимствовали из литературы [6, 7]:

Ионы	Mg^{2+}	Cr^{2+}	Fe^{2+}
Радиус, Å	0,71864	0,70102	0,75152
$-\Delta_f H^0$, кДж/моль	2347,235	5634,978	2946,662
Ионы	Fe^{3+}	Al^{3+}	O^{2-}
Радиус, Å	0,72510	0,58917	1,35806
$-\Delta_f H^0$, кДж/моль	5703,913	5473,387	1069,128

В качестве примера в таблице приведены результаты расчета параметров структуры и энтальпии образования нормальной шпинели $(\text{Mg}_i^{2+}\text{Fe}_j^{2+})[(\text{Fe}_x^{3+}\text{Al}_y^{3+}\text{Cr}_z^{3+})_2\text{O}_4]$ при значениях $i = 1$ и $j = 0$. Значения параметров x , y и z в расчетах изменяли таким образом, чтобы составы располагались по сечениям треугольника $\text{Fe}^{3+}-\text{Al}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ вдоль линий $\text{Fe}^{3+}-\text{B}$, $\text{Al}^{3+}-\text{A}$ и $\text{Cr}^{3+}-\text{C}$ (рис. 1).

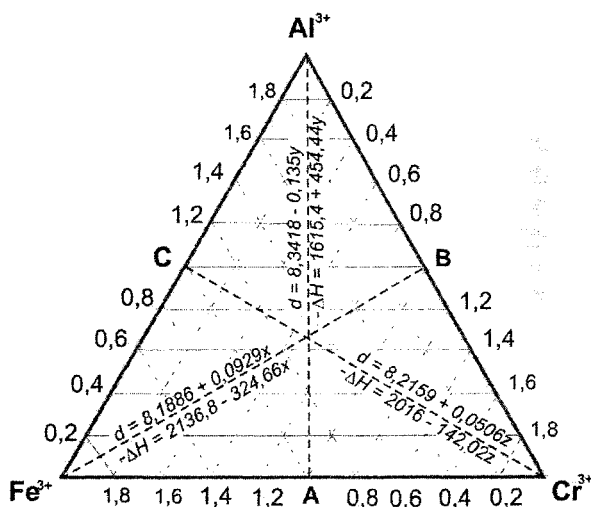


Рис. 1. Составы шпинели $\text{Mg}^{2+}[(\text{Fe}^{3+}\text{Al}_y^{3+}\text{Cr}_z^{3+})_2\text{O}_4]$, для которых в таблице приведен расчет структурных и термохимических констант, и уравнения параметра решетки и энтальпии образования кристаллической шпинели соответствующего состава

Из результатов расчета следует, что вдоль каждого из выбранных сечений треугольника составов параметр кристаллической решетки и энтальпия образования шпинели изменяются по линейному закону, хотя уравнения (2) и (3) не являются строго линейными. Вместе с тем, математический анализ показал, что изменение структурных и термических характеристик при изменении состава

Результаты расчета параметров структуры и энергии образования
магнхромишпинели состава $Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$

	$Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$	$r_p, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$\Sigma \Delta_f H_{(гас)}$	$\Delta_p H$	$-\Delta_f H_{(шпинели)}$
Система магнхромпикатит – магнферрихромпикатит – магнферрит (линия В – Fe^{3+})						
1	$Mg[Fe_0 Al_{1,0} Cr_{1,0} O_4]$	3,15245	8,19031	17732,11	19866,55	2134,44
2	$Mg[Fe_{0,05} Al_{0,975} Cr_{0,975} O_4]$	3,15411	8,19462	17739,59	19858,25	2118,65
3	$Mg[Fe_{0,1} Al_{0,95} Cr_{0,95} O_4]$	3,15578	8,19896	17747,08	19849,92	2102,84
4	$Mg[Fe_{0,2} Al_{0,9} Cr_{0,9} O_4]$	3,15914	8,20769	17762,05	19833,19	2071,13
5	$Mg[Fe_{0,3} Al_{0,85} Cr_{0,85} O_4]$	3,16252	8,21649	17777,03	19816,34	2039,313
6	$Mg[Fe_{0,4} Al_{0,8} Cr_{0,8} O_4]$	3,16594	8,22537	17792,00	19799,39	2007,38
7	$Mg[Fe_{0,5} Al_{0,75} Cr_{0,75} O_4]$	3,16939	8,23432	17806,97	19782,33	1975,35
8	$Mg[Fe_{0,6} Al_{0,7} Cr_{0,7} O_4]$	3,17286	8,24335	17821,95	19765,17	1943,22
9	$Mg[Fe_{0,7} Al_{0,65} Cr_{0,65} O_4]$	3,17636	8,25244	17836,92	19747,92	1910,99
10	$Mg[Fe_{0,8} Al_{0,6} Cr_{0,6} O_4]$	3,17989	8,26161	17851,89	19730,57	1878,67
11	$Mg[Fe_{0,9} Al_{0,55} Cr_{0,55} O_4]$	3,18344	8,27084	17866,86	19713,13	1846,26
12	$Mg[Fe_{1,0} Al_{0,5} Cr_{0,5} O_4]$	3,18702	8,28014	17881,84	19695,60	1813,76
13	$Mg[Fe_{1,2} Al_{0,4} Cr_{0,4} O_4]$	3,19426	8,29895	17911,78	19660,29	1748,50
14	$Mg[Fe_{1,5} Al_{0,25} Cr_{0,25} O_4]$	3,20530	8,32763	17956,77	19606,73	1650,02
15	$Mg[Fe_{1,8} Al_{0,1} Cr_{0,1} O_4]$	3,21656	8,35687	18001,62	19552,51	1550,88
16	$Mg[Fe_{2,0} Al_0 Cr_0 O_4]$	3,22417	8,37666	18031,57	19516,03	1484,45
Система магнферрихромит – магнферрихромпикатит – магнпикатит (линия А – Al^{3+})						
17	$Mg[Fe_{1,0} Al_0 Cr_{1,0} O_4]$	3,21274	8,34697	17962,63	19570,83	1608,19
18	$Mg[Fe_{0,95} Al_{0,10} Cr_{0,95} O_4]$	3,20695	8,33190	17943,03	19598,78	1655,75
19	$Mg[Fe_{0,9} Al_{0,2} Cr_{0,9} O_4]$	3,20120	8,31698	17923,42	19626,57	1703,14
20	$Mg[Fe_{0,85} Al_{0,3} Cr_{0,85} O_4]$		8,30221	17903,82	19654,17	1750,35
21	$Mg[Fe_{0,8} Al_{0,4} Cr_{0,8} O_4]$	3,18989	8,28760	17884,21	19681,58	1797,37
22	$Mg[Fe_{0,75} Al_{0,5} Cr_{0,75} O_4]$	3,18433	8,27314	17864,60	19708,80	1844,19
23	$Mg[Fe_{0,7} Al_{0,6} Cr_{0,7} O_4]$	3,17883	8,25884	17845,00	19735,80	1890,80
24	$Mg[Fe_{0,65} Al_{0,7} Cr_{0,65} O_4]$	3,17339	8,24471	17825,39	19762,58	1937,18
25	$Mg[Fe_{0,6} Al_{0,8} Cr_{0,6} O_4]$	3,16801	8,23075	17805,79	19789,13	1983,34
26	$Mg[Fe_{0,55} Al_{0,9} Cr_{0,55} O_4]$	3,16271	8,21696	17786,18	19815,44	2029,25
27	$Mg[Fe_{0,5} Al_{1,0} Cr_{0,5} O_4]$	3,15747	8,20336	17766,57	19841,49	2074,91
28	$Mg[Fe_{0,4} Al_{1,2} Cr_{0,4} O_4]$	3,14721	8,17670	17727,36	19892,78	2165,41
29	$Mg[Fe_{0,3} Al_{1,4} Cr_{0,3} O_4]$	3,13725	8,15082	17688,15	19942,88	2254,73
30	$Mg[Fe_{0,2} Al_{1,6} Cr_{0,2} O_4]$	3,12760	8,12576	17648,94	19991,70	2342,76
31	$Mg[Fe_{0,1} Al_{1,80} Cr_{0,1} O_4]$	3,11830	8,10159	17609,73	20039,10	2429,36
32	$Mg[Fe_0 Al_{2,0} Cr_0 O_4]$	3,10935	8,07834	17570,52	20084,93	2514,41
Система магнхромит – магнферрихромпикатит – магнферрипикатит (линия $Cr^{3+} - C$)						
33	$Mg[Fe_{0,0} Al_{0,0} Cr_{2,0} O_4]$	3,20153	8,31782	17893,70	19625,01	1731,31
34	$Mg[Fe_{0,05} Al_{0,05} Cr_{1,9} O_4]$	3,19950	8,31257	17889,07	19634,81	1745,74
35	$Mg[Fe_{0,1} Al_{0,1} Cr_{1,8} O_4]$	3,19749	8,30733	17884,43	19644,59	1760,15
36	$Mg[Fe_{0,2} Al_{0,2} Cr_{1,6} O_4]$	3,19348	8,29692	17875,17	19664,08	1788,91
37	$Mg[Fe_{0,3} Al_{0,3} Cr_{1,4} O_4]$	3,18951	8,28659	17865,90	19683,47	1817,56
38	$Mg[Fe_{0,4} Al_{0,4} Cr_{1,2} O_4]$	3,18556	8,27634	17856,64	19702,76	1846,12
39	$Mg[Fe_{0,5} Al_{0,5} Cr_{1,0} O_4]$	3,18165	8,26617	17847,37	19721,94	1874,57
40	$Mg[Fe_{0,6} Al_{0,6} Cr_{0,8} O_4]$	3,17776	8,25608	17838,10	19741,02	1902,91
41	$Mg[Fe_{0,7} Al_{0,7} Cr_{0,6} O_4]$	3,17391	8,24608	17828,84	19759,99	1931,14
42	$Mg[Fe_{0,8} Al_{0,8} Cr_{0,4} O_4]$	3,17009	8,23616	17819,57	19778,84	1959,26
43	$Mg[Fe_{0,9} Al_{0,9} Cr_{0,2} O_4]$	3,16631	8,22632	17810,31	19797,57	1987,26
44	$Mg[Fe_{1,0} Al_{1,0} Cr_{0,0} O_4]$	3,16256	8,21658	17801,04	19816,17	2015,13

описываются линейными уравнениями с высокой точностью (рис. 2). Это означает, что в трехмерном пространстве «состав $(Fe_x^{3+} Al_y^{3+} Cr_z^{3+})_2$ – свойство» изменение свойств (межцентренное расстояние фрагментов, параметр решетки, энтальпия взаимодействия, энтальпия решетки, энтальпия

образования кристаллической шпинели) можно также с высокой степенью достоверности описать уравнениями плоскости. Для нахождения уравнения соответствующей плоскости достаточно знать значения свойства в вершинах треугольника составов, что не представляет труда определить по

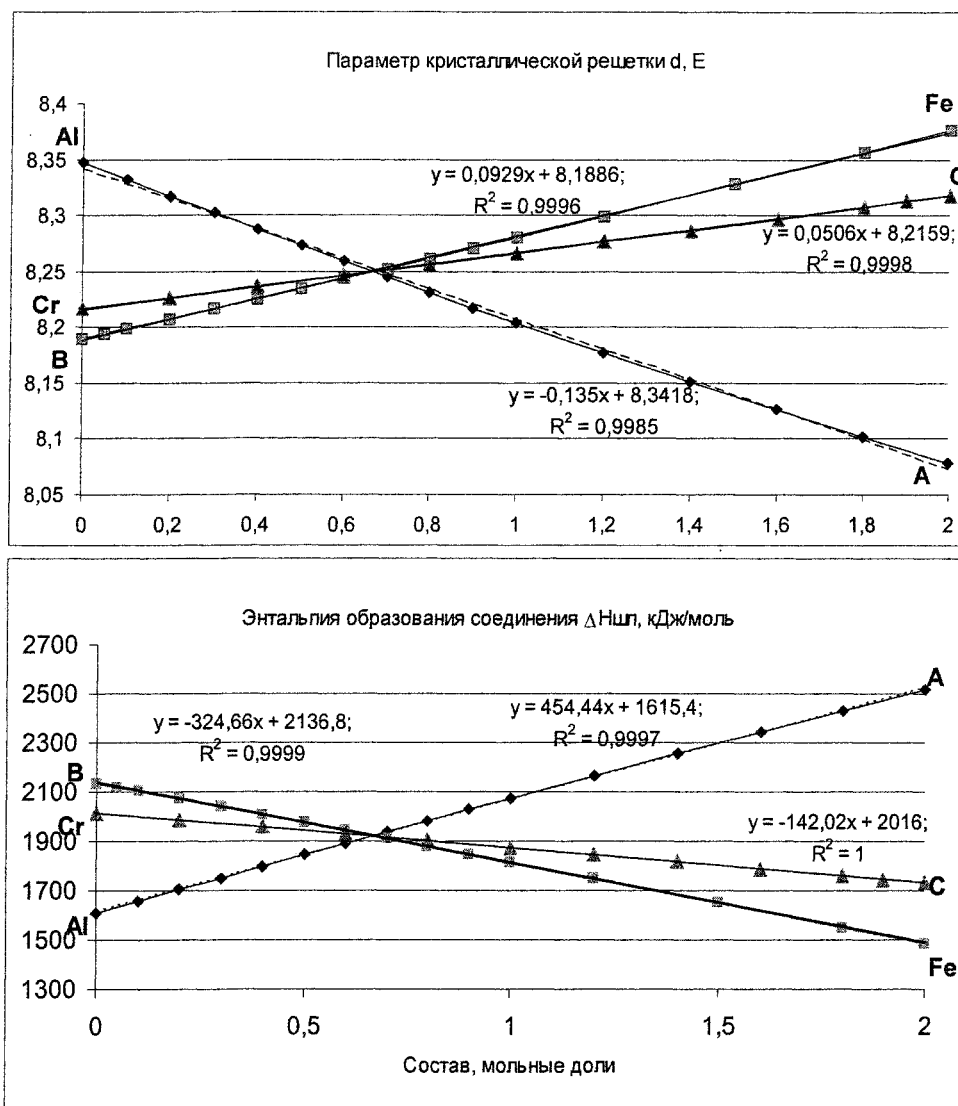


Рис. 2. Изменение параметра кристаллической решетки и энтальпии образования кристаллической шпинели $Mg^{2+}[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$ при изменении состава по линиям Fe^{3+} – B, Al^{3+} – A и Cr^{3+} – C треугольника составов (рис. 1)

изложенной выше методике. Определив свойства в этих точках, из уравнения плоскости можно определить проекцию одинаковых значений свойства (параметра решетки или энтальпии) на треугольник составов.

На рис. 3 приведены проекции сечений плоскости свойств (параметра решетки и энтальпии образования) плоскостями сечений с одинаковым значением этих свойств на треугольник составов. С использованием приведенных на рис. 3 данных можно определить эти свойства хромшпинелей состава $Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ при любом соотношении трехзарядных катионов.

Аналогичные расчеты параметров структуры и энтальпии образования шпинели состава $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$ при других значениях i и j показали, что замена во внешней сфере катиона Mg^{2+} катионом Fe^{2+} ведет к изменению свойств соединения также по линейному закону. На рис. 4 приведены проекции сечений плоскости

свойств шпинели на треугольник составов при $i = 0$ и $j = 1$. Из сравнения данных, представленных на рис. 3 и 4 следует, что характер изменения свойств магншпинелей $Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ и феррошпинелей $Fe[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ аналогичен, однако линии проекций одинаковых значений свойств при $i = 1$ и $j = 0$ на треугольник составов $(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2$ не параллельны. Это означает, что свойства (параметр решетки, энтальпию решетки, энтальпию образования соединения и др.) шпинелей $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$ можно отобразить в виде непараллельных плоскостей, положение и наклон каждой из которых определяется соотношением количества катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} во внешней сфере, т.е. значениями i и j . Совокупность плоскостей складывается в косую трехгранную призму, опирающуюся на треугольник составов $(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2$. На рис. 5 приведена развёртка боковой поверхности таких призм, описывающих в пространстве совокупность соответствующих

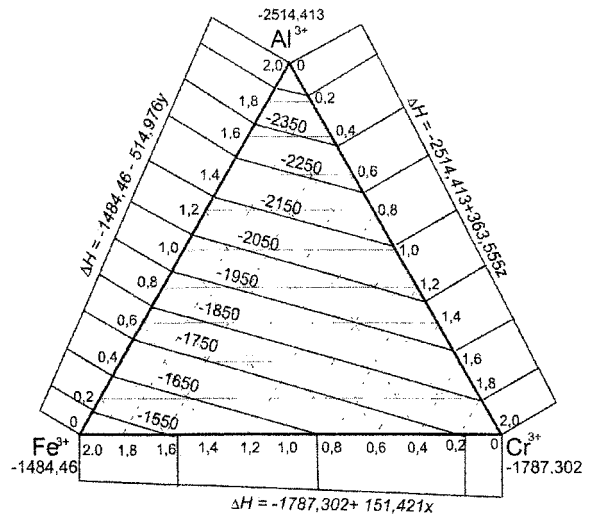
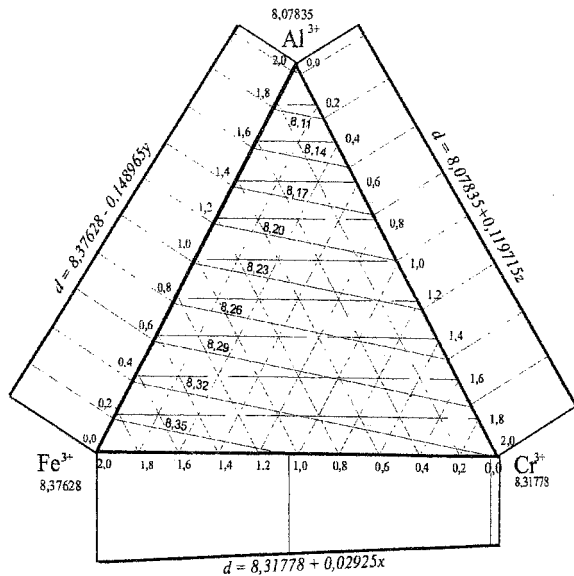


Рис. 3. Проекция уровней параметра решетки и энтальпии образования шпинели $Mg[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ на плоскость составов

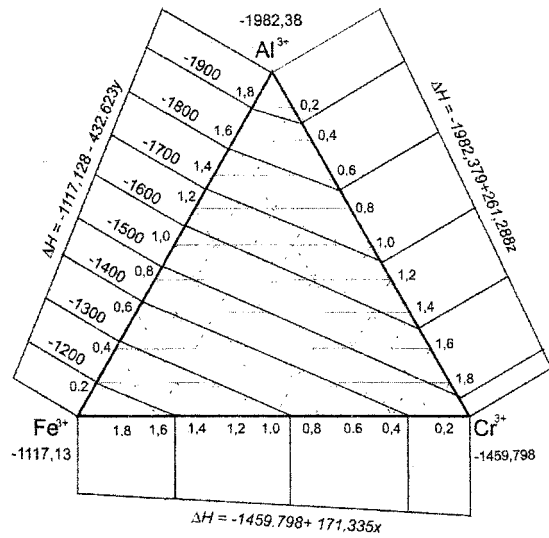
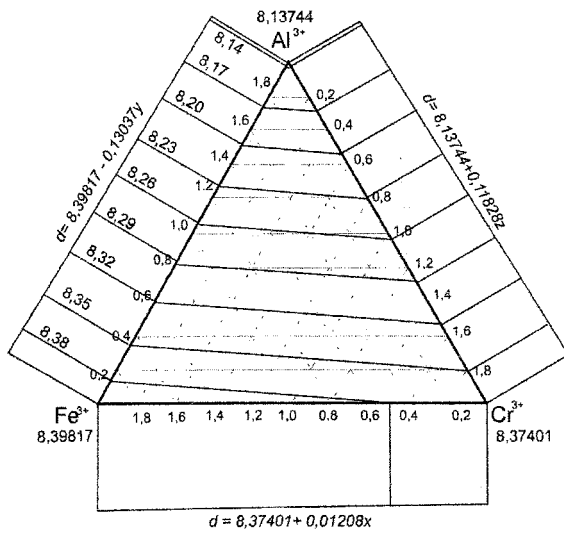


Рис. 4. Проекция уровней параметра решетки и энтальпии образования шпинели $Fe[Fe_xAl_yCr_zO_4]$ на плоскость составов

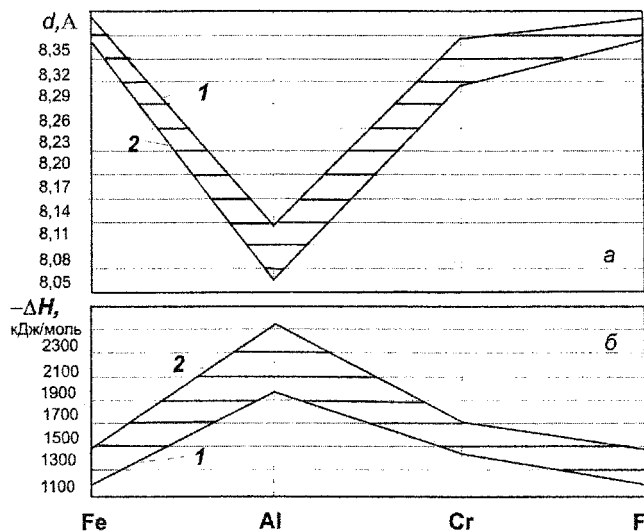


Рис. 5. Развертка боковой поверхности призм состав – параметр решетки (а) и состав – энтальпия образования кристаллической шпинели $(Mg^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$ (б): 1 – при $i = 0$; 2 – при $j = 0$

параметров для всех значений переменных коэффициентов i, j, x, y и z комплексной шпинели состава $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$.

Как уже отмечалось, базовые расчетные формулы 2 и 3, полученные на основе физических представлений о структуре шпинелей, в принципе не являются уравнениями первого порядка. Поэтому интерпретация свойств плоскостью вносит некоторую ошибку в построение рис. 3 и 4. Математический анализ погрешности, вызванной отклонением изменения свойств при изменении состава от линейных зависимостей, показал, что обусловленная этим ошибка при определении структурных параметров не превышает 1,8 % (относительных), а накопленная ошибка при расчете энтальпии образования кристаллической решетки не превысит 19,3 %. По нашему мнению, это позволяет с приемлемой точностью определять параметры структуры и термохимические свойства хромшпинелей даже без проведения трудоемких расчетов.

Выводы:

1. Показана применимость методики расчета структурных и термохимических параметров химических соединений по разработанной ранее модели применительно к комплексным хромшпинелям.

2. Рассчитаны межструктурное расстояние и параметр решетки, а также энтальпия решетки и энтальпия образования комплексных шпинелей ряда составов.

3. Установлен линейный характер изменения анализируемых параметров с изменением состава.

4. Построены диаграммы состав – параметр решетки и состав – энтальпия образования комплексных хромшпинелей состава $(Mg_i^{2+}Fe_j^{2+})[(Fe_x^{3+}Al_y^{3+}Cr_z^{3+})_2O_4]$.

Литература

1. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чурпынина И.И. Хромиты Кемпирсайского плутона. – М.: Наука, 1968. – 197 с.
2. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд/ В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
3. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей// Высокотемпературные расплавы. ЧНЦ УрО РАН-ЧГТУ. 1996. – № 1. – С. 39–41.
4. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидротации ионов: Монография. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
5. Рябухин А.Г., Роцин В.Е., Роцин А.В. Расчет структурных и термохимических констант низших оксидов алюминия// Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 6. – № 10(50). – С. 27–33.
6. Термодинамические константы веществ: Справочник в 10 вып./ Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, 1972. – Вып. VI. – 369 с.
7. Термодинамические константы веществ: Справочник в 10 вып./ Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, 1974. – Вып. VII. – 343 с.

СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ЧАСТИЧНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА

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

Результаты экспериментов по твердофазному восстановлению вкрапленных руд показали, что восстановление металлов в рудных зернах, заключенных в силикатную оболочку, происходит путем рассеивания в объеме оксидов отрицательно заряженных кислородных вакансий, которые образуются в местах контакта руды с восстановителем [1–5]. По ходу реакции восстановления в оксиде непрерывно меняется соотношение ионов кислорода и металла, а в его кристаллической решетке постепенно накапливаются «лишние» электроны [4–6]. В результате накопления вакансий и локализации «лишних» электронов у катионов в решетке высших оксидов появляются группировки анионов кислорода с катионами более низкого (вплоть до нулевого) заряда по сравнению с исходным оксидом, т.е. кластеры промежуточных продуктов восстановления.

Если заряженные анионные вакансии рассеиваются в решетке оксида, а не сливаются в местах их появления на поверхности оксида, что возможно при «медленном» восстановлении [7], то решетка оксида насыщается вакансиями. Поскольку каждая анионная вакансия связана с двумя «лишними» электронами, которые локализуются у ближайших к вакансии катионов, то в решетке оксидов, образованных многозарядными катионами, возникают и сосуществуют разнозарядные катионы одного и того же металла. Скопление вакансий у препятствий, в качестве которых могут выступать различные дефекты структуры исходного оксида, может привести к появлению в материнской решетке группировок (кластеров), имеющих структуру металла, низшего оксида или структуру переходных форм оксидов.

Ранее нами обнаружены и надежно идентифицированы, в том числе рентгенографически, низшие оксиды Al_2O , AlO , Al_3O_4 и промежуточные продукты восстановления алюминия из оксида Al_2O_3 [6]. В работе [8] показано, что при восстановлении металлов из вкрапленных хромовых руд каналами распространения восстановительного процесса являются прослойки силикатов вмещающей породы. Накопление в силикатных фазах восстановительных (отрицательно заряженных) анионных вакансий может вызвать перестройку их кристаллической структуры с образованием кластеров, соответствующих структуре низших и промежуточных оксидов кремния. Кремний, имеющий электронную структуру $3s^2p^2$, может проявлять разную степень окисления – 1^+ ($3s^2p^1$), 2^+ ($3s^2$), 3^+ ($3s^1$) и 4^+ ($2s^2p^6$), что позволяет предпола-

гать относительно большой набор переходных форм от диоксида к элементарному кремнию. Высокая способность оксидов кремния к стеклованию (переохлаждению) увеличивает вероятность сохранения в твердом состоянии кластерной структуры.

Целью данной работы является получение и выявление кластерной структуры промежуточных продуктов восстановления кремния из его диоксида.

Эксперимент по восстановлению кремния проводили по методике, ранее использовавшейся для получения низших оксидов алюминия. В герметизированной печи сопротивления с угольным нагревателем при давлении примерно 2 кПа в горячую ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) зону помещали кварцевую трубку, а в холодную – охлаждаемую водой ловушку паров. В результате взаимодействия углерода угольного нагревателя с кислородом остаточного воздуха в печи образовался монооксид углерода, который при использовавшихся в эксперименте условиях является весьма слабым восстановителем кремния. Отбирая у диоксида кремния некоторое количество кислорода, монооксид углерода «медленно» насыщал заряженными анионными вакансиями решетку диоксида кремния. В результате теплового движения ионов с поверхности кварцевой трубки происходила сублимация блоков кристаллической решетки диоксида кремния, содержащих анионные вакансии. При приближении к холодной ловушке частицы пара стекловались и оседали в ловушке.

Поверхность кварцевой трубки, находившуюся в высокотемпературной зоне, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6460LV, а продукты конденсации – с помощью электронного просвечивающего микроскопа JEM-2100¹. Кроме того, частицы с реакционной поверхности трубки и конденсат подвергли рентгеноструктурному анализу на дифрактометре ДРОН-4.

Внешний вид реакционной поверхности кварцевой (α -кварц) трубки представлен на рис. 1.

Реакционная поверхность носит явные последствия сублимации. Изъязвления поверхности свидетельствуют о высокой подвижности вещества, которое, однако, не было жидким. Последнее предположение основывается на форме остатков вещества по глубине нескольких различных слоев.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) в различных точках (участках) поверхности трубы

¹ Исследования на микроскопе JEM-2100 выполнены в исследовательском центре МИСиС.

выявляет существенно разное соотношение концентраций кремния и кислорода (рис. 2). Это может свидетельствовать о наличии в кристаллической решетке оксидов разного состава и различном соотношении их количества. Чешуйки оксидов, собранные с реакционной поверхности, явля-

ются рентгеноаморфными, хотя в некоторых слабо проявляются линии кварца и иногда кремния.

В холодной ловушке удалось закалить частицы пара диаметром менее $0,35 \cdot 10^{-9}$ м (рис. 3, а). Эти частицы не только рентгеноаморфны, но и микроэлектронная дифракция дает только аморф-

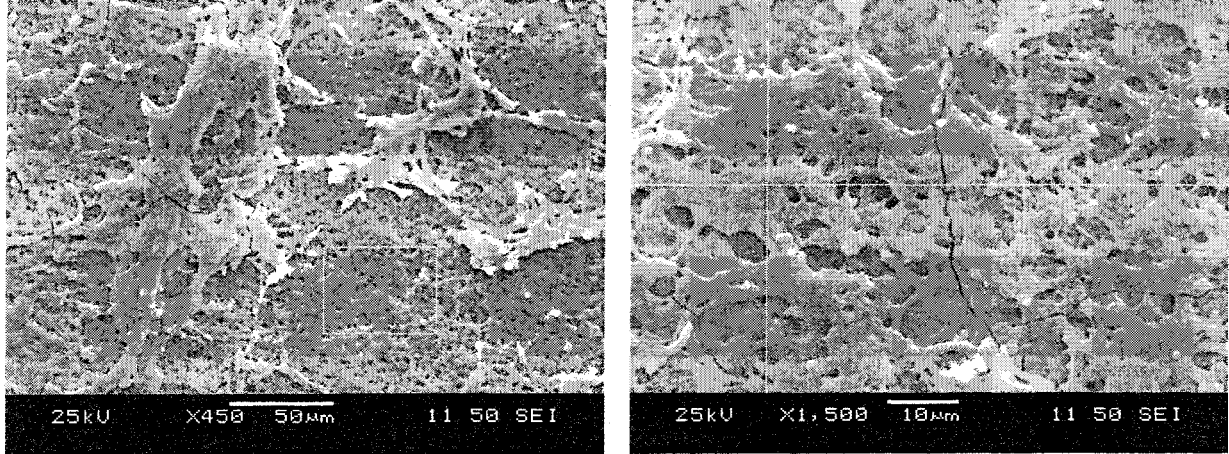


Рис. 1. Вид поверхности кварцевой трубки, вторичные электроны

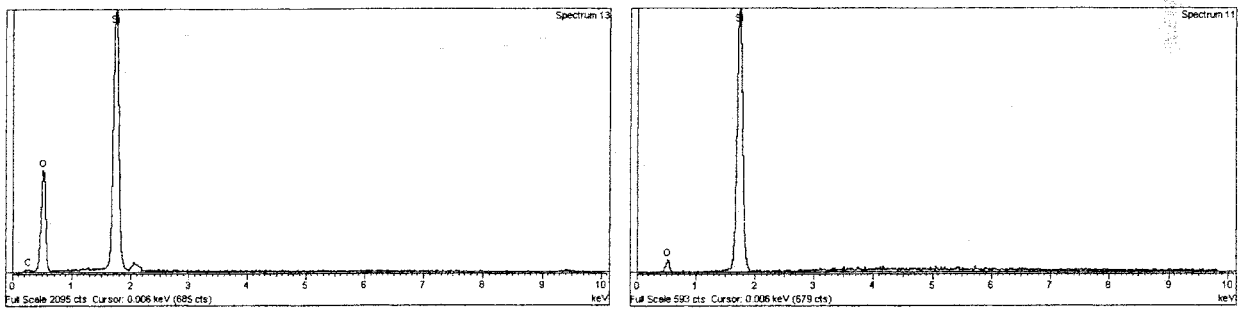


Рис. 2. Результаты РСМА в разных точках реакционной поверхности трубки

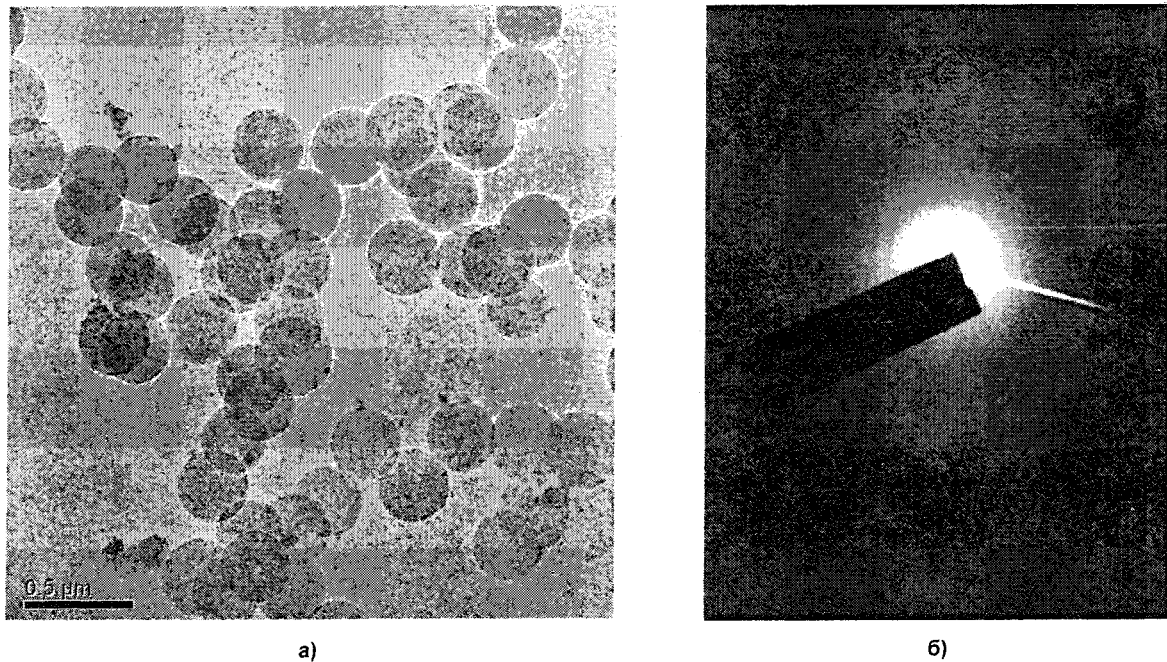


Рис. 3. Частицы закаленного пара диаметром менее 3500 Å (а) и электронограмма этих частиц (б)

ное гало (рис. 3, б). Вместе с тем, электрономикроскопическое исследование закаленных продуктов сублимации при весьма большом ($\times 800\ 000$) увеличении выявляет их блочную структуру, образованную кластерами размером $50 \dots 150 \text{ \AA}$ с разной ориентацией атомных слоев и разной плотностью упаковки (рис. 4). Такая структура соответствует жидкому состоянию. И хотя при таких размерах частиц вряд ли корректно говорить об их агрегатном состоянии, можно предполагать, что мы имеем дело со структурой закаленного жидкого состояния.

В то же время при конденсации и слипании частиц пара происходила их частичная перестрой-

ка, приводящая к образованию кристаллических структур. На рис. 5 приведен внешний вид относительно крупной частицы конденсата, состоящей из не полностью перестроившихся сфер, и микродифракция электронов на этой частице. Видно, что электронограмма содержит кольцевые и точечные рефлексы. Кольцевые рефлексы относятся к высокодисперсным выделениям кремния. Анализ кольцевых рефлексов уверенно выявляет присутствие монооксида кремния, причем обнаруживаются все приведенные в литературе и картотеке PDF-2 [9–10] межплоскостные расстояния. Однако помимо рефлексов этих фаз электронограмма содержит мно-

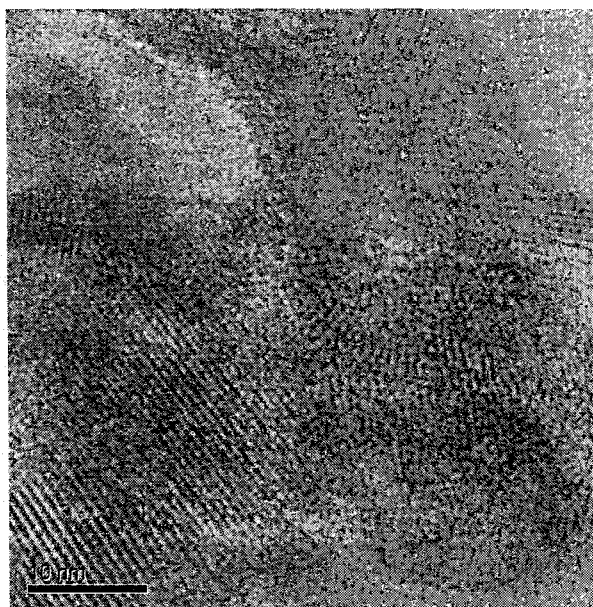
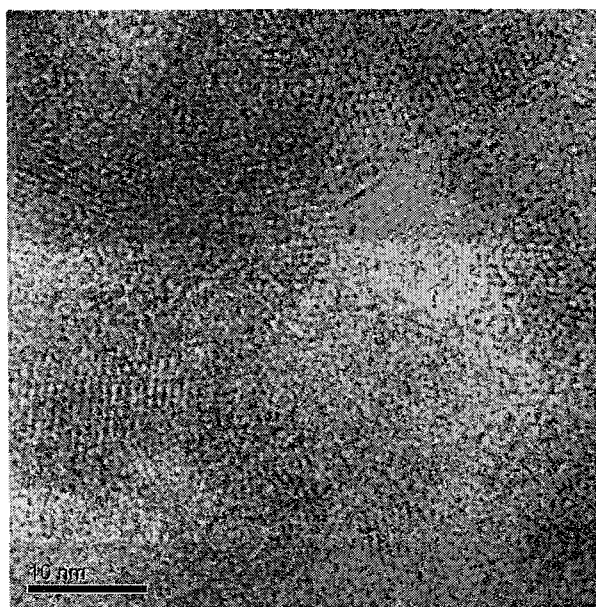
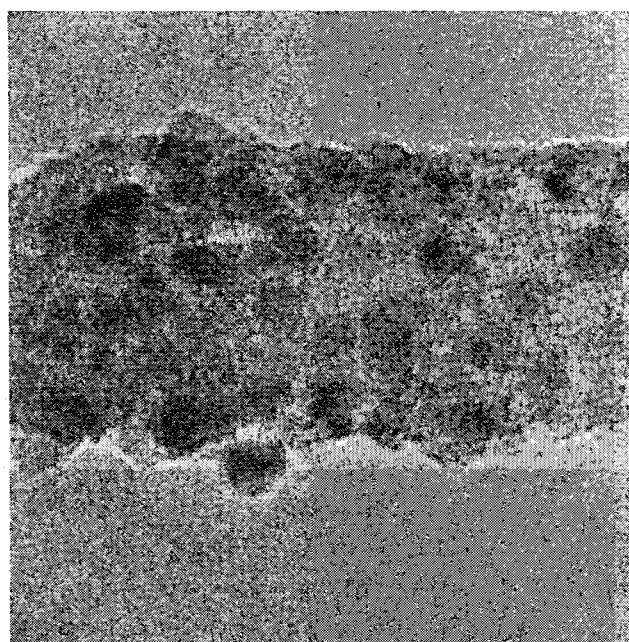
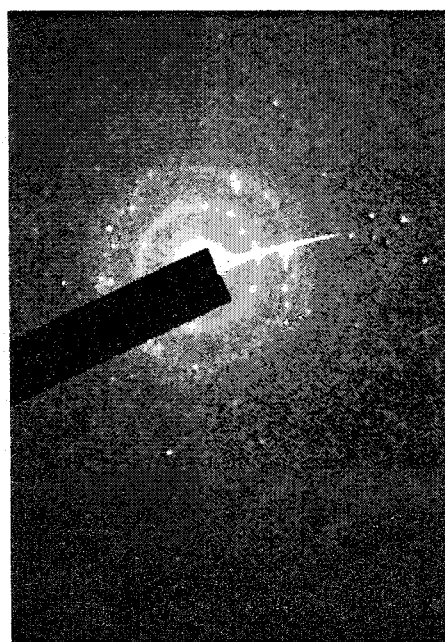


Рис. 4. Кластерная структура закаленных частиц пара, $\times 800\ 000$



а)



б)

Рис. 5. Частица конденсата из не полностью перестроившихся частиц пара, $\times 25\ 000$ (а) и ее электронограмма (б)

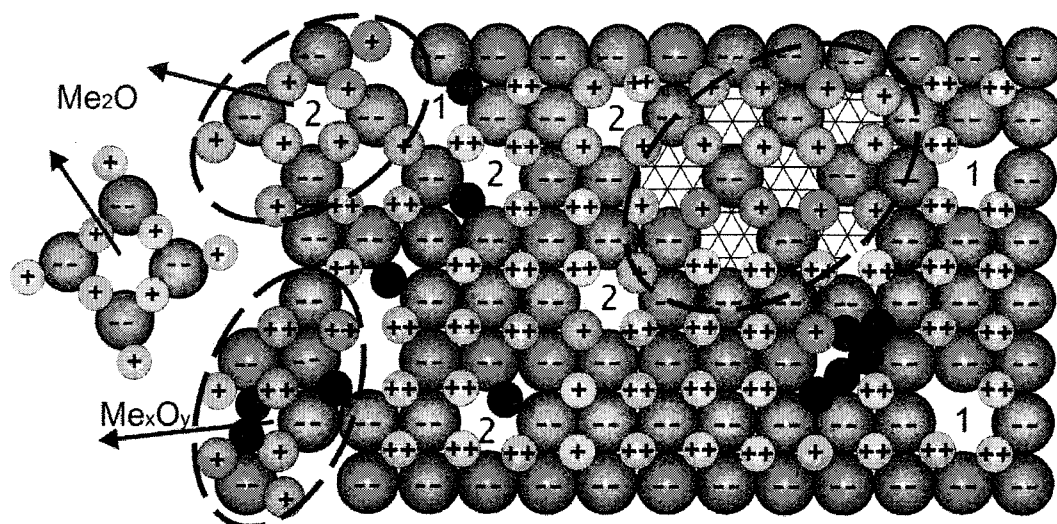


Рис. 6. Схема формирования кластеров структуры низших оксидов и сублимации фрагментов разных структур: 1 – нейтральные (парные) тепловые вакансии по Шоттки, 2 – отрицательно заряженные (восстановительные) анионные вакансии

жество других рефлексов, не относящихся ни к одной из известных фаз системы кремний – кислород или кремний – углерод, причем многие из этих рефлексов не лежат на кольцах, а находятся вблизи них чуть ближе к центру или чуть дальше от центра.

Разное по данным РСМА соотношение концентраций кислорода и кремния на поверхности сублимации, разная плотность упаковки атомных (ионных) слоев в сублимирующих с реакционной поверхности частицах пара, выявляемая по результатам электроноскопического исследования при больших увеличениях, и наличие близко расположенных друг от друга рефлексов микродифракции свидетельствуют о наличии в продуктах неполного восстановления оксидов кремния переменного состава. Идентификация структуры этих фаз по необъясненным рефлексам дифракции электронов возможна, но требует относительно трудоемких расчетов.

Таким образом, результаты выполненных экспериментов подтверждают высказанное нами ранее предположение о накоплении в силикатной фазе в восстановительных условиях отрицательно заряженных анионных вакансий, которые возникают в результате извлечения кислорода восстановителем из диоксида кремния. Накопление ионных вакансий и разнозаряженных катионов приводит к разрыхлению материнской решетки и формированию в ней кластеров структуры низших оксидов вплоть до структуры полностью восстановленного кремния (рис. 6).

В результате теплового движения от поверхности рыхлой решетки отрываются кремний-кислородные комплексы разного состава, структура которых достаточно четко выявляется в закаленных частицах пара. При конденсации паров происходит упорядочение структуры с увеличением размеров кластеров и формированием кристал-

лических решеток разных оксидов. По известным межплоскостным расстояниям в конденсате выявлены решетки кремния и его монооксида. Можно ожидать, что в продуктах конденсации присутствуют фрагменты кристаллической решетки всех возможных оксидов – продуктов неполного восстановления кремния в системе кремний – кислород.

Выводы:

1. При пониженном давлении реализовано «медленное» восстановление кремния из его диоксида монооксидом углерода.
2. На поверхности кварца в результате восстановления кремния образовались фазы с разным соотношением кремния и кислорода.
3. В закаленных частицах пара, сублимировавших с поверхности кварца, зафиксирована кластерная структура, свойственная жидкому состоянию. В кластерах размером 50...150 Å присутствуют фрагменты разных кристаллических решеток.
4. Микродифракция электронов на частицах конденсата содержит рефлексы кремния, монооксида и других фаз, в том числе переменного состава.

Литература

1. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд/ В.Е. Роцин, Н.В. Мальков, А.В. Роцин, А.В. Речкалова// *Электротехнология*. – 1999. – № 11. – С. 22–30.
2. Роцин В.Е., Роцин А.В., Мальков Н.В. *Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд// Электротехнология*. – 2000. – № 6. – С. 38–44.
3. Роцин А.В., Роцин В.Е. *Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами// Металлы*. – 2003. – № 4. С. 3–10.
4. Роцин В.Е., Роцин А.В., Рябухин А.Г. *Электрическая проводимость и перенос массы в кри-*

сталлических оксидах// *Металлы*. – 2006. – № 3. – С. 8–16.

5. Роцин А.В., Роцин В.Е. Термовосстановительные диссоциация и сублимация – этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов// *Металлы*. – 2006. – № 1. С. 3–10.

6. Роцин А.В., Гойхенберг Ю.Н., Рябухин А.Г. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве// *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. – 2006. – №8. – С. 6–9.

7. Взаимодействие рудного и нерудного компонентов при твердофазной металлизации вкрапленных хромовых руд/ А.В. Роцин, В.Е. Роцин,

А.Г. Рябухин, Ю.Н. Гойхенберг// *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – 2005. – Вып. 6. – № 10(50). – С. 56–64.

8. Об образовании субоксидов алюминия и кремния при раскислении расплавов железа/ В.Е. Роцин, Д.Я. Поволоцкий, А.В. Речкалова и др.// *Известия АН СССР. Металлы*. – 1974. – № 6. – С. 5–10.

9. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 30-1127).

10. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF-2, ICPDS, 27-1884).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ХРОМОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНОЕ» МАССИВА РАЙ-ИЗ ПРИ НАГРЕВЕ ДО 1000 °С

К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов

Одной из важнейших характеристик руд, оказывающей значительное влияние на скорость их восстановления, является пористость, которая способствует облегченному доступу газообразных восстановителей внутрь куска руды. Пористые среды характеризуются рядом параметров, совокупность их определяет свойства пористого материала. К параметрам, определяющим поровую структуру, относятся: пористость, ее распределение по объему материала; вид пористости (открытая, закрытая, полукрытая или тупиковая); форма и коэффициент извилистости пор; распределение пор по размерам (средние и максимальные размеры пор); удельная поверхность пор; состояние поверхности пор [1].

Экспериментально установлено, что во время нагрева до температур 700–1000 °С изменяется структура руды с образованием пор, что может способствовать прониканию газообразного восстановителя вглубь куска руды по порам вмещающей породы (рис. 1–3). Высокая пористость вмещающей породы образуется во время нагрева, вследст-

вие того, что в интервале температур 750–950 °С хлориты и серпентины теряют конституционную воду в количестве 13,0–13,6 % от исходной массы [2].

Сопоставление дериватографического анализа образца хромовой руды Рай-Из 1 при нагреве до 1500 °С с изменением его пористости представлено на рис. 4 и в табл. 1. Пористость руды определяли при нагреве до 1450 °С на серии образцов, нарезанных из одного и того же куска. Характерные температурные точки для определения пористости согласованы с фазовыми превращениями руды при нагреве.

Для оценки пористости кусковых образцов хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из были исследованы следующие характеристики:

1. Теоретическое значение пористости руды в состоянии поставки – $P_{\text{теор}}^0$.
2. Теоретическое значение пористости после окислительного нагрева до 1000 °С – $P_{\text{теор}}$.
3. Распределение открытой пористости по размерам пор.

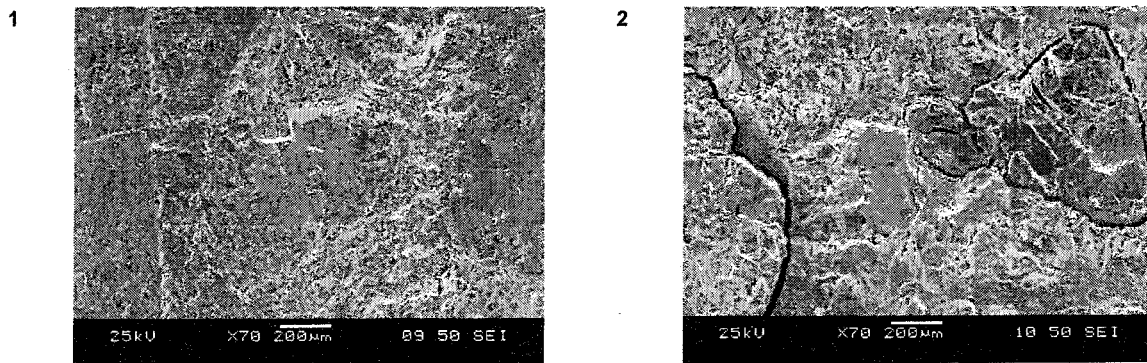


Рис. 1. Изменение структуры руды месторождения «Центральное», образец Рай-Из 1: 1 – руда в состоянии поставки; 2 – Руда после нагрева до 1000 °С

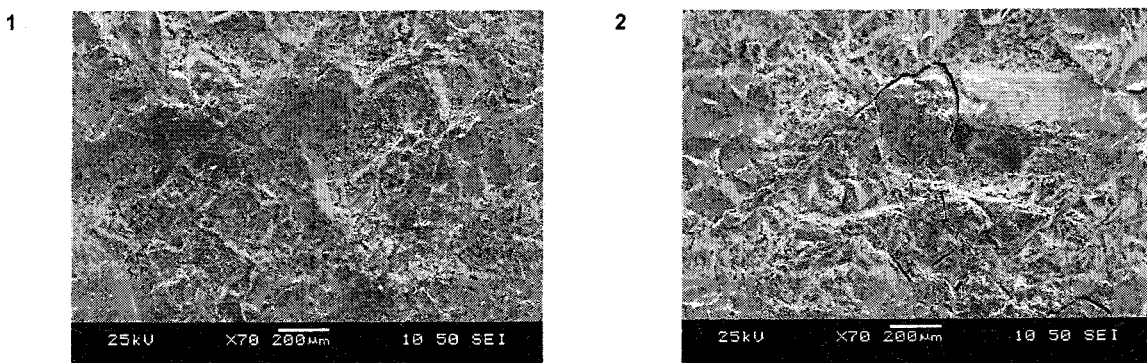


Рис. 2. Изменение структуры руды месторождения «Центральное», образец Рай-Из 2: 1 – руда в состоянии поставки; 2 – Руда после нагрева до 1000 °С

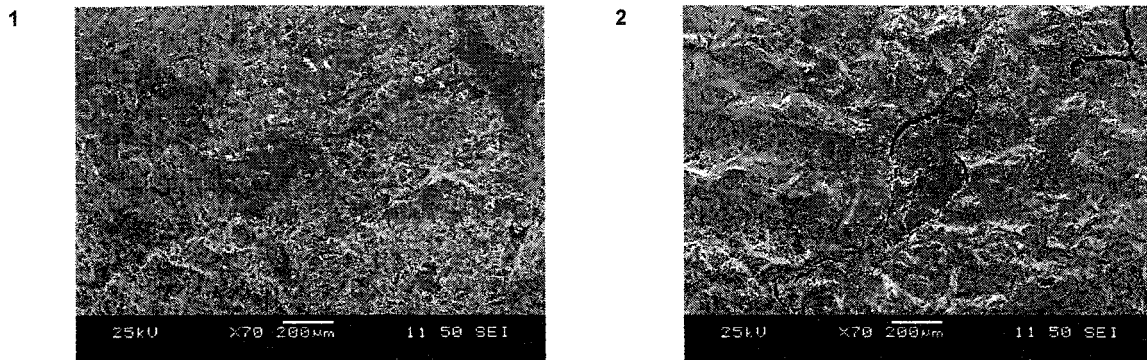


Рис. 3. Изменение структуры руды месторождения «Центральное», образец Рай-Из 3: 1 – руда в состоянии поставки; 2 – Руда после нагрева до 1000 °С

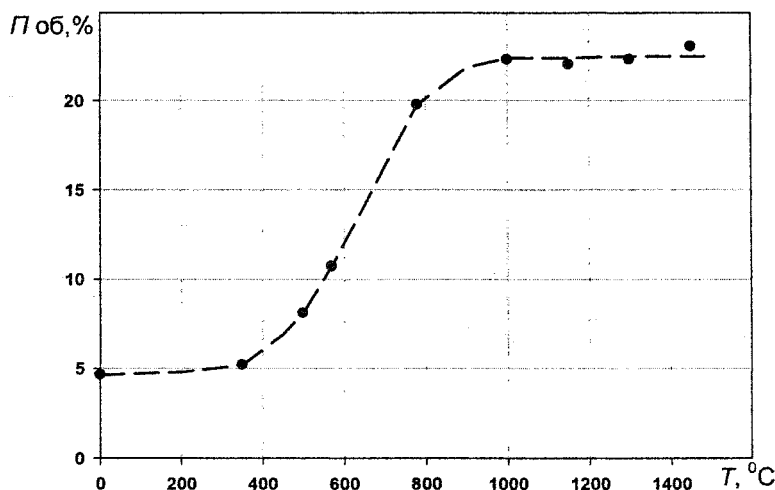
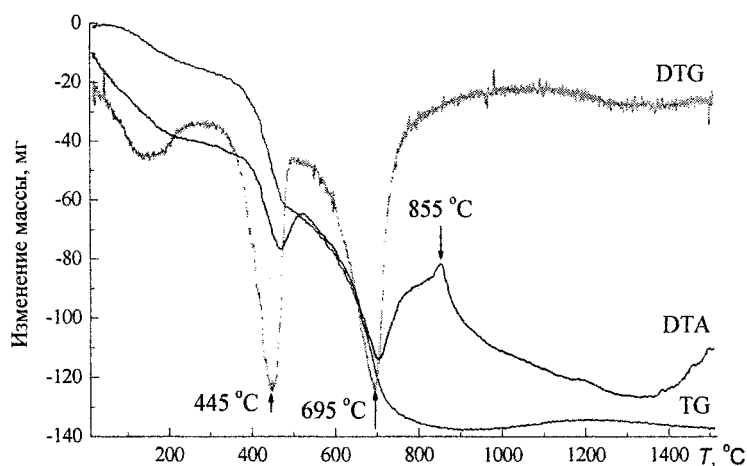


Рис. 4. Сопоставление превращений в руде при окислительном нагреве с изменением ее пористости

Пористость хромовой руды Рай-Из 1

Таблица 1

T, °C	0	350	500	570	780	1000	1150	1300	1450
П, об. %	4,64	5,19	8,09	10,71	19,75	22,27	22,01	22,29	23,02

Для расчета распределения открытой пористости по размерам пор применялся модифицированный метод взаимного вытеснения жидкостей Н.А. Фигуровского [3], в котором размеры пор зависят от скорости изменения массы образца,

предварительно пропитанного какой-либо жидкостью, после погружения его в жидкость другой плотности. Данный метод дает результаты, одинаковые с методом ртутной порометрии и выгодно отличается простотой оборудования и увеличен-

ным размером образца. Обработка экспериментальных данных проводилась путем дифференцирования кривой изменения массы образца во времени. Испытывались образцы хромовых руд кубической формы со стороной ≈ 20 мм, высушенные при температуре 110–135 °С до постоянной массы (в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95). В качестве пары жидкостей были выбраны этиловый спирт и дистиллированная вода ввиду довольно большой разности их плотностей ($0,197 \text{ г/см}^3$).

Спирт использовали в качестве вытесняемой, а воду вытесняющей жидкостей. Перед пропиткой образцов спиртом их вакуумировали при остаточном давлении не более 10 кПа. Пропитанные спиртом образцы помещали на подвес весов АДВ-200 и опускали в емкость с водой. Момент погружения образца в воду отмечали секундомером. Спирт из пор образца вытеснялся водой в стеклянном стакане при постоянном взвешивании, как показано на рис. 5. Чтобы плотность воды не изменилась из-за растворенного в ней спирта, воду в течение опыта непрерывно меняли.

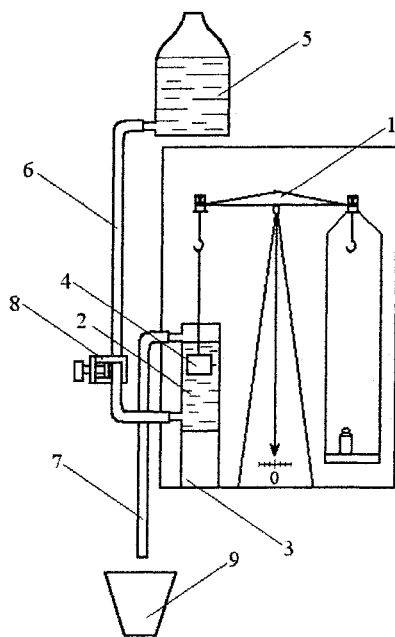


Рис. 5. Схема прибора для определения размеров пор: 1 – весы АДВ-200; 2 – стакан; 3 – подставка для стакана; 4 – образец; 5 – бутылка с водой; 6 – шланг для подачи воды; 7 – шланг для слива воды; 8 – винтовой зажим; 9 – емкость для сбора отработанной воды

Фиксировали изменение массы образца по мере замены спирта водой в порах. Первое взвешивание образца производили через 30 с. после погружения, а затем, в течение 10 мин образец взвешивали через каждые 30 с. В период от 10 до 30 мин взвешивание производилось через 1 мин, от 30 до 60 – через 5 мин, от 60 до 120 – через 10 мин, от 120 до 300 – через 30 мин и далее – через возрастающие промежутки времени. По результатам

взвешивания строили график изменения массы от времени, причем ее удобно строить в разных масштабах по оси абсцисс в интервалах времени 0–30 мин, 0–300 мин, 0–3000 мин и т.д.

Ошибка взвешивания, возникающая вследствие движения воды в стакане, не учитывалась, так как в расчетную формулу входит только разность весов образца, и при постоянной скорости воды в стакане эта ошибка исключается. На практике скорость замены воды составляла 1–1,5 л/ч.

В методе взаимного вытеснения жидкостей скорость вытеснения определяется только гидростатическим напором, умноженным на высоту образца, и внутренним трением при движении жидкости в капилляре; причем перемешиванием жидкостей на границе раздела вода–спирт ввиду малого размера капилляров можно пренебречь. Это позволяет из уравнения Пуазейля для течения жидкости в капилляре вывести следующую расчетную формулу:

$$R^2 = \frac{H \cdot 8\eta \cdot \alpha}{(\rho_2 - \rho_1) \cdot g} \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (1)$$

где R – гидравлический радиус капилляров; H – высота образца; η – вязкость вытесняемой жидкости; ρ_1 – плотность вытесняемой жидкости; ρ_2 – плотность вытесняющей жидкости; g – ускорение силы тяжести; α – коэффициент извилистости капилляров; τ – длительность полного вытеснения жидкости из капилляров радиусом R . По результатам многочисленных экспериментов на модельных и естественных пористых системах, а также теоретических расчетов [4, 5] определено, что для многих естественных микропористых материалов коэффициент извилистости изменяется в пределах от 1,4 до 1,7. Следует отметить, что вариация численного значения α приводит только к изменению значения радиуса капилляров, но при этом характер распределения пористости по размерам пор останется неизменным.

В основе методики графоаналитической обработки экспериментальных результатов лежит предположение, что полидисперсная пористость представляет собой сумму монодисперсных пористостей с определенной шкалой классификации [3]. В этом случае изменение массы образца во времени представляется кривой, составленной из линейных участков. Если при этом шкала радиусов будет являться геометрической прогрессией со знаменателем, равным $\sqrt{2}$, а порядковый номер радиуса обозначить i , получим кривую, изображенную на рис. 6. По расчету Н.А. Фигуровского, отношение объемов пор в интервале радиусов (R_{i-1}, R_i) равно отношению отрезков, отсекаемых на оси ординат секущими, проведенными через соответствующие точки кривой изменения массы образца. Величины этих отрезков легко определить, если $R_{i-1}/R_i = \sqrt{2}$, что соответствует $\tau_i/\tau_{i-1} = 2$.

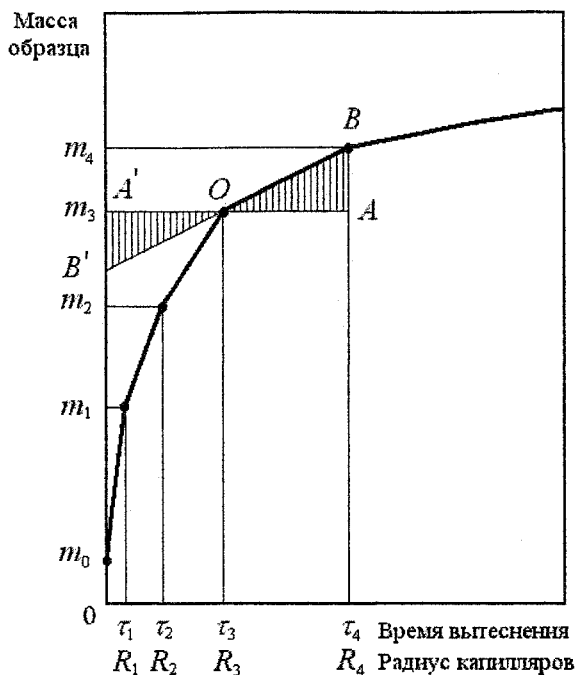


Рис. 6. Пояснение вывода формулы для расчета пористости по опытным данным

На самом деле треугольники OAB и $OA'B'$ (рис. 6) равны для любого значения τ и R , а для каждого значения веса m_{i+1} ордината B' равна:

$$m_i - (m_{i+1} - m_i) = 2m_i - m_{i+1}. \quad (2)$$

Отсюда определим длину отрезка на оси ординат, пропорционального объему пор в интервале радиусов $R_i - R_{i-1}$:

$$(2m_i - m_{i+1}) - (2m_{i-1} - m_i) = 2(m_i - m_{i-1}) - (m_{i+1} - m_i). \quad (3)$$

Это выражение верно для любых интервалов радиусов, кроме первого интервала ($R_1 - R_0$). Отрезок на оси ординат, пропорциональный объему пор в этом интервале, находим аналогичным путем:

$$2m_i - m_2 - m_0 = (m_1 - m_0) - (m_2 - m_1). \quad (4)$$

По координатам ломаной линии вычисляется величина b_i – увеличение массы образца при замене вытесняемой из капилляров жидкости (спирт) вытесняющей жидкостью (вода) в капиллярах радиусами от R_{i-1} до R_i :

$$b_i = 2 \cdot \Delta_i - \Delta_{i+1}, \quad (5)$$

где Δ_i – разность соседних значений масс: $m_i - m_{i-1} = \Delta_i$.

Тогда объем пор W_i в этом же интервале радиусов составит:

$$W_i = \frac{b_i}{\rho_2 - \rho_1}, \quad (6)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности спирта и воды соответственно. Открытая пористость в некотором интервале радиусов вычисляется следующим образом:

$$P_i^{\text{откр}} = \frac{W_i}{V} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где V – объем образца, который определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95 (ИСО 5017-88) «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

На рис. 7 приведены данные по кинетике пропитки образцов, которые использовались для расчета распределения пористости по размерам пор. Значения реализованной пористости коррелируют с количеством нерудной составляющей – наибольшие значения достигаются в редковкрапленных образцах, причем реализованная пористость оказалась больше теоретической.

Результаты исследования распределение пористости по размерам пор приведены на рис. 8–10. Основная доля пористости приходится на интервал радиусов пор от 0,5 до 10 мкм. Сопоставляя

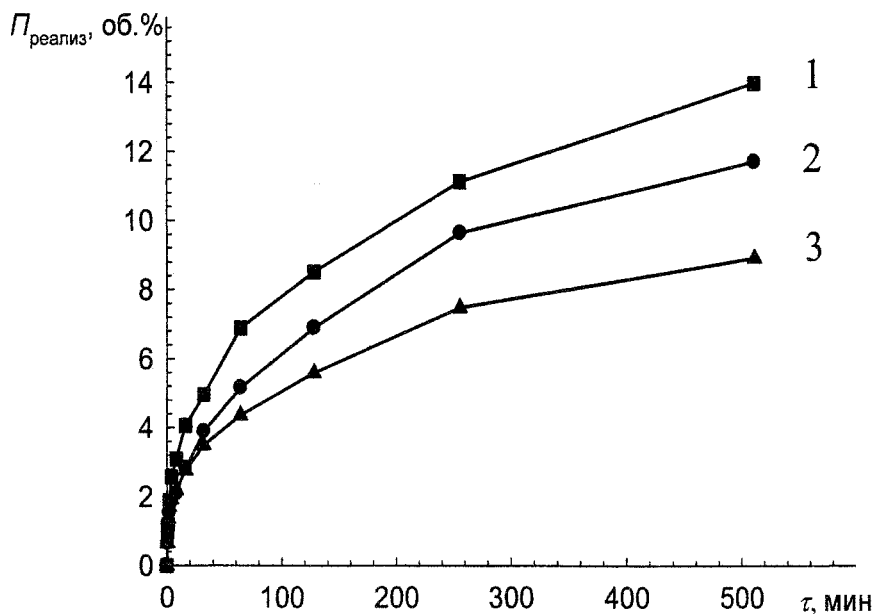


Рис. 7. Кинетика пропитки при вытеснении этилового спирта водой образцов хромовых руд, прокаленных при 1000°C: 1 – Рай-Из 1; 2 – Рай-Из 2; 3 – Рай-Из 3

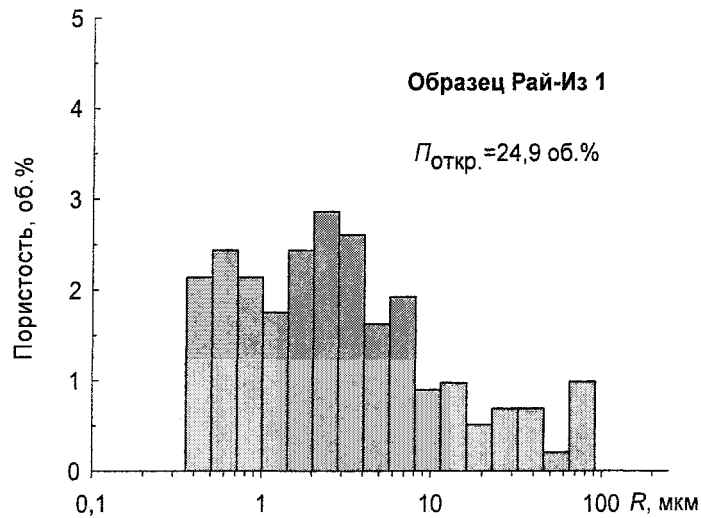


Рис. 8. Распределение открытой пористости образца Рай-Из 1 по размерам пор (R– «гидравлический» радиус пор)

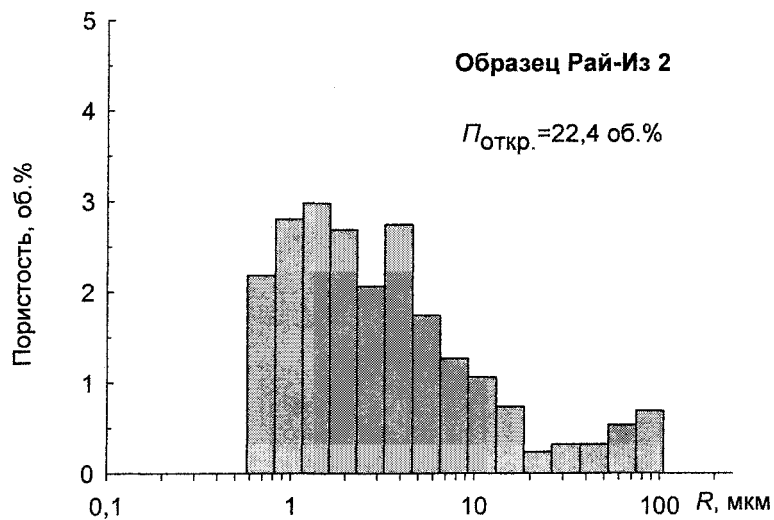


Рис. 9. Распределение открытой пористости образца Рай-Из 2 по размерам пор (R– «гидравлический» радиус пор)

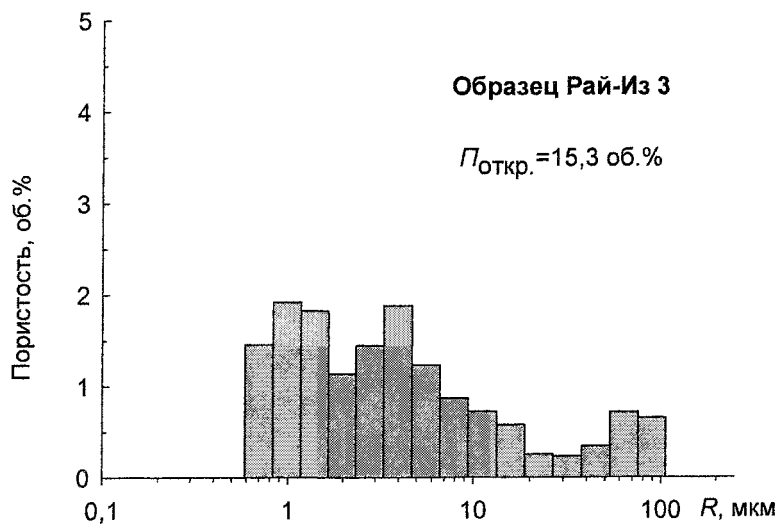


Рис. 10. Распределение открытой пористости образца Рай-Из 3 по размерам пор (R– «гидравлический» радиус пор)

размер газообразных молекул восстановителя с размером пор и, учитывая, что размер газообразного восстановителя составляет порядка нанометров, а размер пор в 1000 раз больше, можно сделать вывод о том, что поры не являются препятствием для проникновения восстановителя вглубь кусков руды.

Открытую пористость – $P_{откр}$ определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95 (ИСО 5017-88) «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения», а теоретическое значение пористости после окислительного нагрева до 1000 °С – $P_{теор}$, рассчитывали по количеству удаляемой при нагреве конституционной воды (табл. 2).

Литература

1. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. – 2 изд. перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1981. – 247 с.

2. 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.

3. Соляков В.К., Черных В.А. Определение размеров пор в искусственном графите методом взаимного вытеснения жидкостей// Конструкционные материалы на основе графита: Сб. трудов № 2. – М.: Металлургия, 1966. - С. 67–74.

4. Пористые проницаемые материалы: Спра-

Таблица 2

Характеристики пористости образцов хромовых руд

Параметр	Образец		
	Рай-Из 1	Рай-Из 2	Рай-Из 3
Масса исходного образца $m^{исх}$, г	20,2092	29,3077	26,0265
Масса образца, прокаленного при 1000 °С, m^{1000} , г	18,8059	27,2478	25,0469
Объем образца $V_{обд}$, см ³	5,934	8,609	7,013
Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, г/см ³	3,17	3,16	3,59
Теоретическая пористость руды в состоянии поставки, $P_{теор}^0$, об. %	4,6	3,2	3,7
Теоретическая пористость руды после нагрева до 1000 °С, $P_{теор}$, об. %	23,7	24,0	14,0
Открытая пористость руды после нагрева до 1000 °С, $P_{откр}$, об. %	24,9	22,4	15,3
Пористость руды после нагрева до 1000 °С, реализованная за 8000 минут вытеснения спирта водой, $P_{реализ}$, об. %	21,8	21,4	14,4

По результатам выполненной работы можно сделать вывод о том, что после нагрева руд до 1000 °С пористость возрастает в 4–5 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

вочное издание/ Под ред. С.В. Белова. – М.: Металлургия, 1897. – 335 с.

5. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. – М.: Металлургия, 1972. – 216 с.

6. Черемской П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.

7. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – Л.: Химия, 1988. – 176 с.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ТИТАНОМАГNETИТОВЫХ РУД

А.В. Роцин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов

В связи с истощением запасов доступных и легко перерабатываемых руд для получения металлов все чаще приходится использовать бедные и комплексные руды. Поскольку извлекаемые металлы в таких рудах находятся, как правило, в составе сложных оксидов, образуя твердые растворы оксидов или тонкие прорастания минералов, то они с трудом поддаются обогащению или вообще не могут быть обогащены традиционными методами. Примерами таких руд могут служить железосодержащие руды – сидериты, в которых железо присутствует в виде твердого раствора $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$, а после обжига переходит в раствор $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}$; хромшпинелиды, состав которых в общем случае $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn} \dots)\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{V})_2\text{O}_3$; титаномагнетиты, представляющие собой раствор титана в магнетите Fe_3O_4 в тонком прорастании с зернами ильменита $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ и ульвошпинели $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ и другие.

Традиционные технологии получения железа из руд в доменных или электрических рудовосстановительных печах базируются на процессах жидкофазного взаимодействия, когда в результате интенсивного нагрева руда и продукты восстановления расплавляются, и формирование металла и шлака происходит в результате взаимодействия расплавов. При этом вследствие высокой температуры восстанавливается не только железо, но и другие элементы, в частности, из титаномагнетитов восстанавливаются ванадий и титан. В дальнейшем для извлечения ценного ванадия его на других стадиях передела чугуна приходится вновь окислять, гидрометаллургическими методами отделять от оксидов других металлов в шлаке и вновь восстанавливать. Восстановленный в доменных печах титан взаимодействует с азотом дутья и образует тугоплавкие карбонитриды, которые делают невозможной нормальную работу печи, а восстановленный в печи титан теряется со шлаком [1, 2].

Ранее [3, 4] показано, что твердофазное восстановление металлов из оксидов происходит путем изъятия анионов кислорода из кристаллической решетки и образования анионных вакансий, обладающих высокой подвижностью, которая на несколько порядков превышает подвижность ионов. При этом возникает поток вакансий от места взаимодействия восстановителя с оксидом, т.е. от поверхности куска руды или рудного зерна, к местам стока вакансий на дефектах кристаллической решетки внутри зерна.

Однако ни существовать, ни перемещаться в кристаллической решетке оксида вакансия сама по

себе не может. Из условия электронейтральности следует, что каждая кислородная вакансия должна быть связана с двумя «лишними» электронами, сбрасываемыми анионами при образовании атомарного кислорода или отдаваемыми оксиду окисляющимся восстановителем. В кристаллической решетке, образованной противоионами, «лишние» электроны локализируются у катионов, обладающих высоким сродством к электрону. Таким образом, каждая анионная вакансия связана с катионом пониженного заряда или атомом того металла, который обладает наиболее высоким сродством к электрону.

В результате перемещение вакансий к местам их стока на дефектах кристаллической структуры, накопление и слияние непрерывно генерируемых восстановителем кислородных вакансий сопровождается буксировкой к местам стока катионов пониженного заряда или атомов наиболее легко восстанавливаемых металлов. Поэтому при твердофазном восстановлении металлическая фаза в начальной стадии образована наиболее легко восстанавливаемыми металлами, а по мере развития процесса постепенно обогащается все более трудно восстанавливаемыми. Благодаря этому при твердофазном восстановлении появляется возможность селективного восстановления.

Целью данной работы было определение возможности селективного восстановления с целью последующего пирометаллургического разделения основных компонентов титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения.

Исходную руду измельчили до размеров минус 1 мм и смешали с порошком восстановителя – порошком от размола графитированных электродов. Полученную смесь на связке из нитроцеллюлозного лака спрессовали в виде таблеток диаметром 20 мм высотой 10 мм. Таблетки прокалили при температуре 150...300 °С в течение 3 часов, загрузили в графитовый тигель, разогретый в печи Таммана до температуры 1200...1300 °С, и выдержали в течение 2 часов. Попытки магнитной сепарации продуктов размола подвергнутой восстановительному обжигу руды успехом не увенчались – все, даже самые мелкие, частицы порошка оказываются магнитными.

После изотермической выдержки температуру повысили до 1600 °С, при этом в тигле образовалась вязкая шлаковая масса, в которой после охлаждения обнаруживается большое количество корольков металла. Попытка магнитной сепарации продуктов плавки оказалась также неэффективной, поскольку вместе с металлом магнитным полем удерживается и большое количество шлака, в ко-

тором содержится много мельчайших королек металла.

Поэтому часть таблеток после восстановительного обжига вновь размолоти, добавили 15 % (мас.) смеси свежееобожженной извести с флюоритом и полученную смесь засыпали в разогретый до температуры 1500 °С графитовый тигель. После быстрого (менее 5 мин) расплавления расплав перемешали и вылили на металлическую плиту. Затвердевший в виде лепешки металл легко отделили от шлака.

Исходную руду, таблетки после восстановительного обжига, металл и шлак от расплавления подвергнутых восстановительному обжигу таблеток исследовали на металлографическом и рудном микроскопах, а также использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6460LV, оборудованный энергодисперсионным и волновым анализаторами.

В исходном состоянии руда состояла из рудных зерен и вкраплений «пустой» породы, представленной силикатами группы серпентина-хлорита $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4 - (Mg, Al, Fe)_3[Si_2O_5](OH)_4$. В рудной части преобладали шпинельные зерна титаномагнетита (раствора оксидов титана в магнетите Fe_3O_4) и магнетита Fe_3O_4 , в подчиненном количестве присутствовали обособленные зерна ильменита $FeO \cdot TiO_2$. Энергодисперсионный анализ выявил присутствие в руде помимо железа значительного количества титана и ванадия. В заметном количестве в руде присутствуют также магний, алюминий и кремний, и в небольших количествах – кальций, марганец, натрий и цинк (рис. 1).

В среднем содержание элементов по площади аншлифа, представленного на рис. 2, составило:

Элемент	Fe	Ti	V	Al	Mg	Si
Содержание, % ат.	21,57	4,00	0,31	5,59	4,15	1,76
	Mn	Na	Zn	Ca	O	
	0,09	0,25	0,09	0,05	62,14	

Результаты сканирования поверхности аншлифа исходного образца руды в характеристическом излучении свидетельствуют о совместном присутствии целевых элементов (Fe, Ti, V) в одних и тех же минералах (рис. 2).

В процессе восстановительного обжига и твердофазного восстановления происходит выделение металла в виде чрезвычайно дисперсной фазы (рис. 3), которая по данным энергодисперсионного анализа состоит из чугуна (более 96 % мас. железа, 3...4 % углерода) с незначительной примесью титана. При этом остаточная оксидная фаза содержит до 51 % титана, 43 % кислорода, а также небольшое количество магния, алюминия, кремния, хрома и незначительное (менее 1 %) количество железа.

В виду чрезвычайно дисперсной фазы, образовавшейся внутри образца после восстановительного обжига (рис. 4), разделить на этом этапе металл и шлак не представляется возможным.

Учитывая неоднородный состав руды даже в пределах одного куска, аналогичные эксперименты по твердофазному восстановлению и жидкофазному разделению провели с ильменитовым концентратом состава:

Компонент	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
Содержание, % мас.	57,1	1,9	1,4	0,7	0,2
	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	
	26,2	1,0	5,0	0,55	

Твердофазное восстановление металла из таблеток, изготовленных из концентрата и углерода по описанной выше технологии, проводили в течение 3 часов при температуре 1300 °С. Согласно расчету температура плавления шлака после восстановления железа из концентрата составляет порядка 1800 °С. Поэтому к размолотым продуктам твердофазного восстановления добавили известь в количестве 15 % от предполагаемой массы шлака.

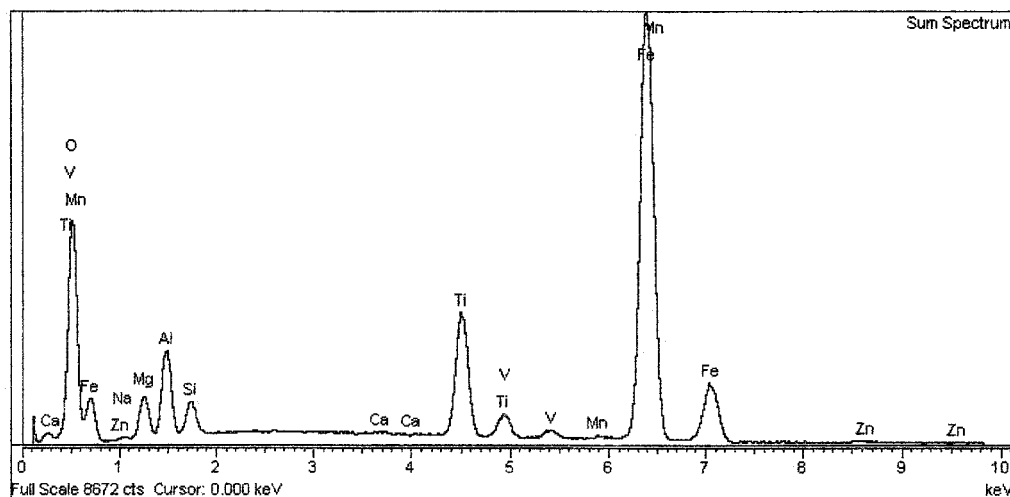


Рис. 1. Энергетический спектр исходной руды (поверхность аншлифа, представленного на рис. 2)

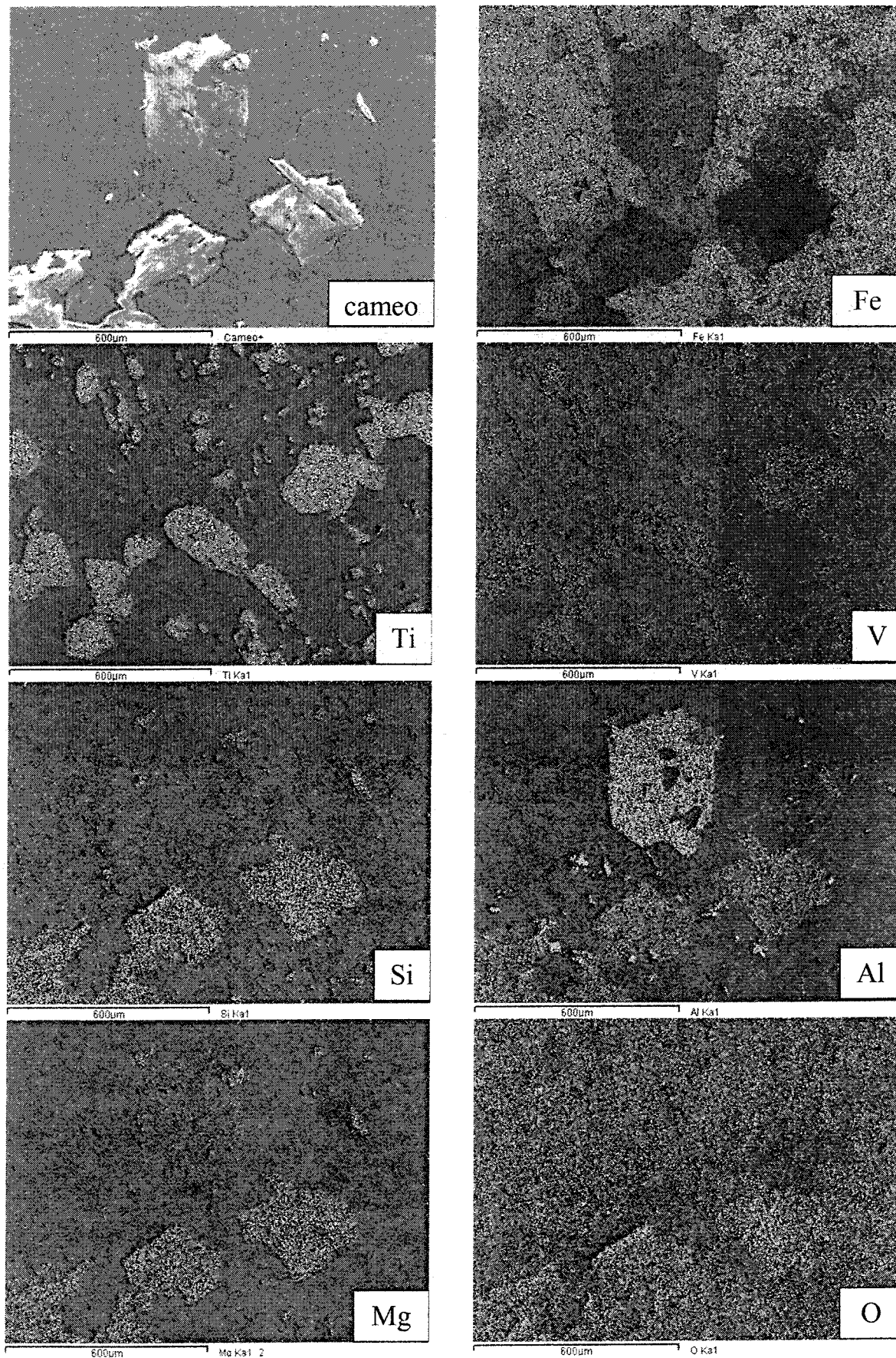


Рис. 2. Распределение элементов в исходном титаномагнетите

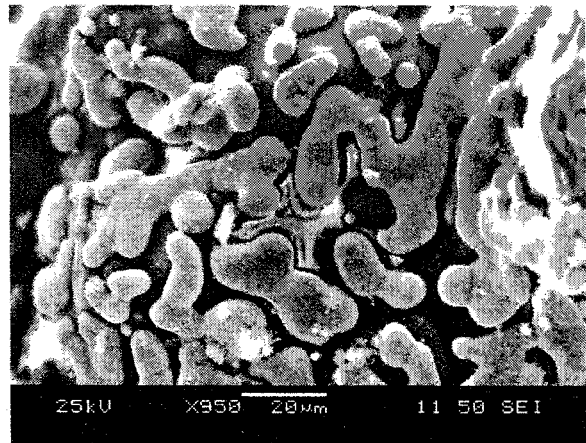
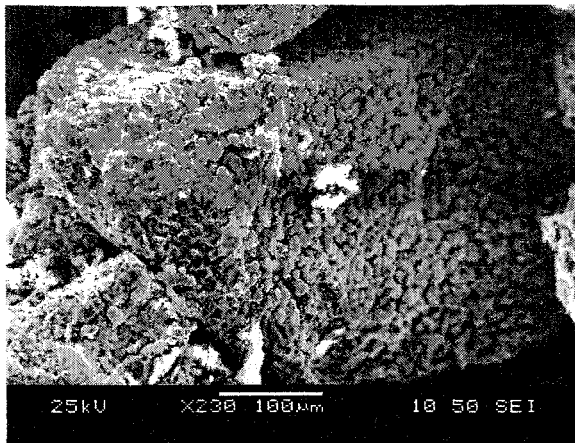


Рис. 3. Выделения металлической фазы на поверхности рудного зерна после восстановительного обжига таблеток

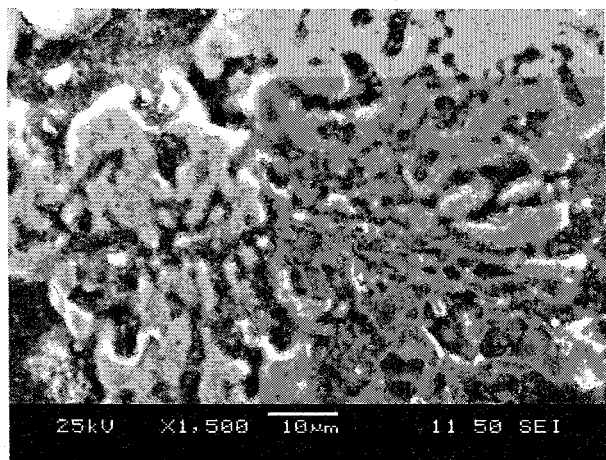
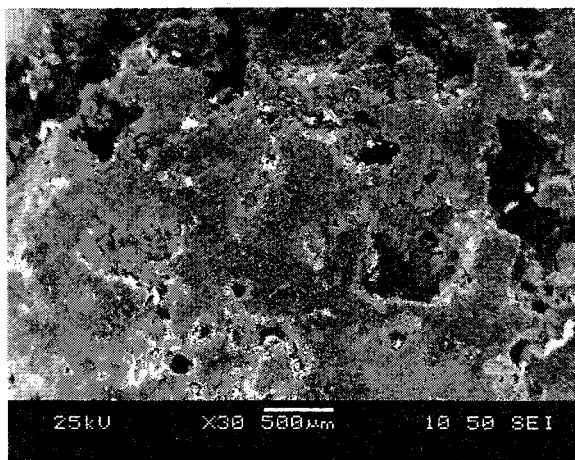


Рис. 4. Металлическая и оксидная фазы внутри таблетки и рудного зерна после восстановительного обжига таблеток

Смесь в графитовом тигле поместили в печь Таммана, предварительно нагретую до 1600 °С, выдержали после расплавления 2 минуты, перемешали и вылили на металлическую плиту. Получили 83,6 % металла и 103,6 % шлака от их расчетного количества.

Согласно результатам электронно-спектрального анализа продуктов этой плавки (рис. 5), их состав, % мас.:

чугуна

Fe	C	V	Al	P	Cr	Mn	Cu
85,18	8,22	0,11	0,18	0,39	5,35	0,20	0,37

шлака

Fe	Ti	V	Al	Mg	Si
1,65	39,43	0,37	1,28	1,04	0,62
Mn	Cr	C	Ca	O	F
1,49	2,37	1,08	6,07	41,75	2,37

или в пересчете на оксидные фазы

TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
74,8	2,74	1,5	1,94	9,69
FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	
2,24	2,2	3,9	0,75	

Таким образом, при использовании предложенной методики твердофазного восстановления и последующего быстрого плавления можно без особых затруднений получить из комплексной титаномагнетитовой руды чугун и высокотитанистый шлак для их последующего передела в сталь и титансодержащие сплавы.

Для более полного извлечения железа из концентрата необходимо подобрать оптимальные условия – температуру и продолжительность селективного твердофазного восстановления, при которых будет быстро восстанавливаться все железо без восстановления в твердой фазе титана. По мнению авторов [5], эта температура находится в пределах 1200...1250 °С.

С целью определения оптимальной продолжительности селективного твердофазного восстановления таблетки, изготовленные из ильменитового концентрата и порошка от размола графитированных электродов по описанной выше технологии, выдерживали в течение 1, 2 или 3-х часов при температуре 1100, 1200 или 1300 °С. Изменение массы образца в процессе выдержки представлено на рис. 6.

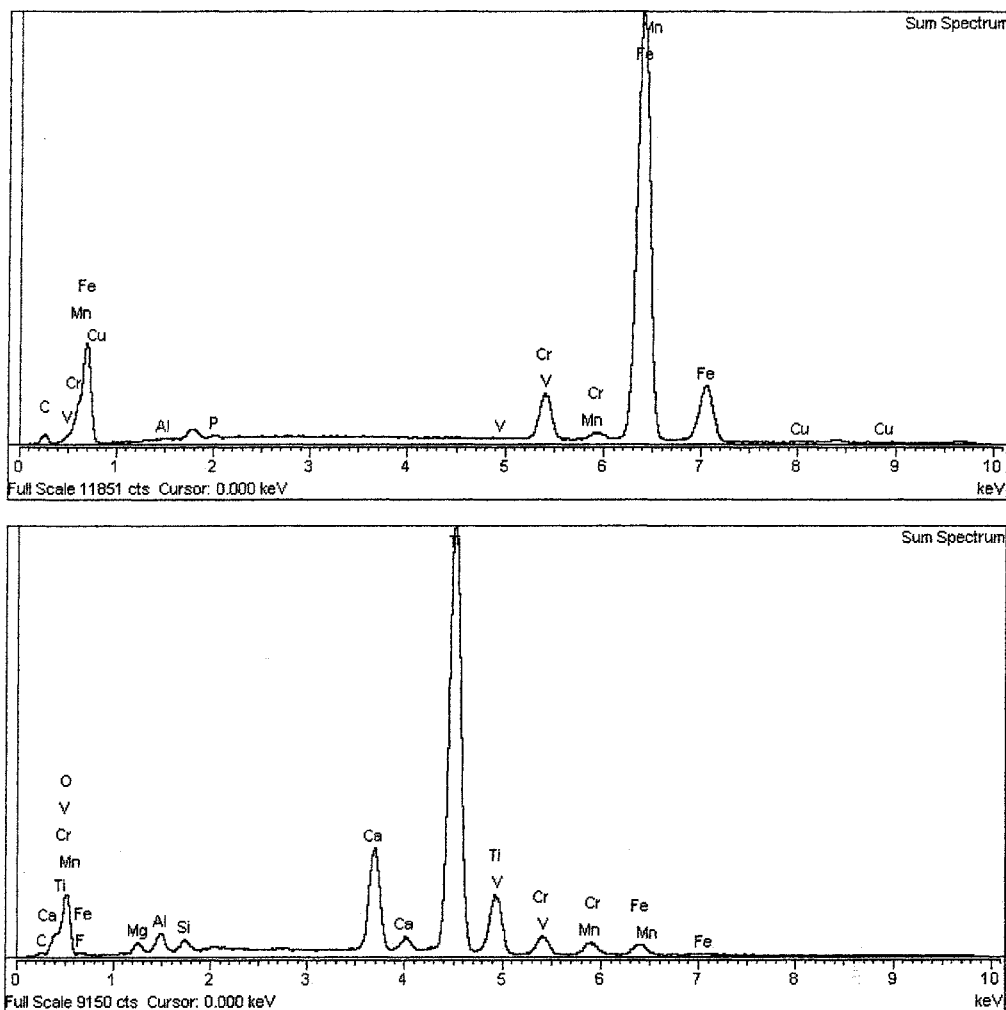


Рис. 5. Энергетические спектры металла и шлака после расплавления и разделения продуктов твердофазного восстановления

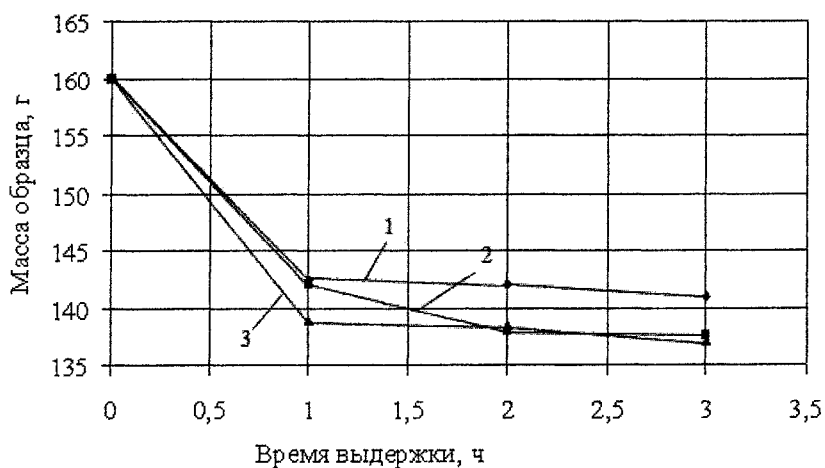


Рис. 6. Изменение массы образца во время выдержки при восстановительном обжиге при разных температурах: 1 – 1100 °С, 2 – 1200 °С, 3 – 1300 °С

Из приведенных на этом графике данных следует, что изменение массы образца практически завершается за один час при всех значениях температуры. При этом потеря массы к концу выдержки при температурах 1100 и 1200 °С соответствуют полному восстановлению железа. При

температуре 1300 °С при этом за один час помимо железа восстановилось еще что-то.

Для более детального анализа процесса твердофазного восстановления была снята дериватограмма на приборе Q-1500D (рис. 7).

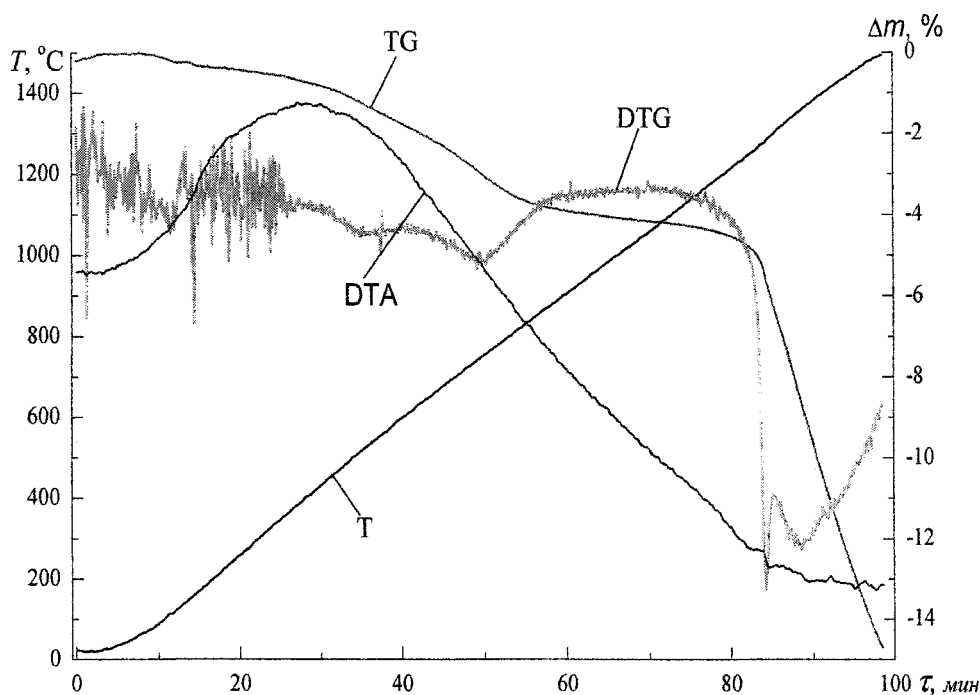


Рис. 7. Дериватограмма восстановительного обжига таблеток ильменита при нагреве со скоростью 15 °С/мин

Из анализа кривых TG и DTG можно предположить следующую последовательность протекания реакций:

- Интервал 420...550 °С и 620...910 °С – удаление из нерудных минералов влаги.
- Интервал 1220 °С и выше – восстановление железа из рудного вещества.
- Интервал 1290 °С и выше – восстановление титана из рудного вещества.

В тоже время по результатам экспериментов с изотермической выдержкой следует, что уже при температуре 1100...1200 °С восстанавливается почти полностью железо. Эти расхождения можно объяснить тем, что дериватограмма была снята в режиме непрерывного нагрева, а опыты по твердофазному восстановлению образцов в печи Таммана осуществлялись при изотермической выдержке. Причем образцы загружались уже в нагретую печь. В результате разной скорости прогрева образцов отличаются и температуры начала восстановления оксидов железа и титана.

Восстановленные образцы с выдержкой 3 часа при разных температурах измельчили до фракции минус один и смешали со свежееобожженной известью такой же фракции. Нагревали печь до 1600 °С, вводили в печь тигли с образцами, быстро их расплавили и расплав выливали на плиту. При этом происходило хорошее разделение металла и шлака – в шлаке не было ни у одного из образцов королек металла.

Согласно результатам электронно-спектрального анализа продуктов этих плавок, их состав, % мас.:

Металл

Температура твердофазного восстановления, °С	Элемент			
	С	О	Р	Cr
1100	8,25	1,79	0,44	1,73
1200	9,65	1,72	0,41	3,78
1300	8,37	1,58	0,25	8,77
	Fe	Mn	Ti	V
	87,81	–	–	–
	84,43	–	–	–
	80,25	0,31	0,26	0,22

Шлак

Температура твердофазного восстановления, °С	Элемент				
	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	V ₂ O ₅
1100	65,4	5,3	10	2	0,96
1200	71,4	4,8	5	3	0,89
1300	78,4	3	1,1	2,1	0,8
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
	9,4	2,6	2,8	1,0	
	8,8	1,9	3,0	1,7	
	9,6	1,3	2,5	1,3	

Изменение содержания элементов (мас., %) в шлаковой и металлической фазах представлены на рисунках 8 и 9 соответственно.

Из результатов анализа продуктов этих плавок следует, что с увеличением температуры твердофазного восстановления руды от 1100 до 1300 °С увеличивается степень восстановления хрома, марганца, ванадия, почти полностью восстанавливается железо. Но при 1300 °С начинает восстанавливаться и титан.

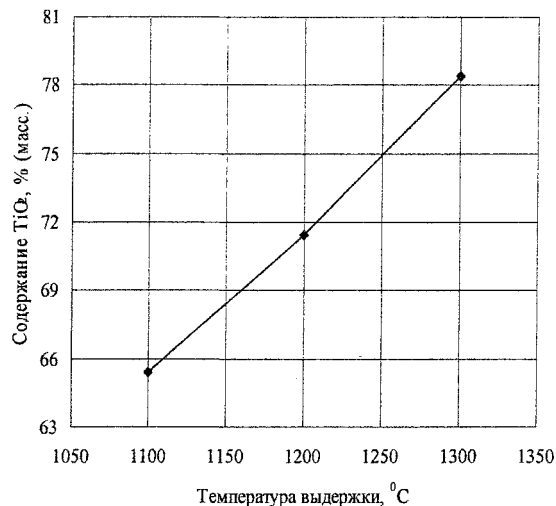
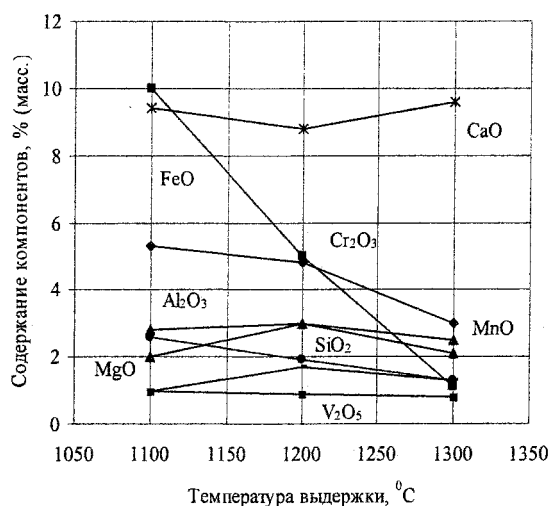


Рис. 8. Содержание компонентов в шлаковой фазе

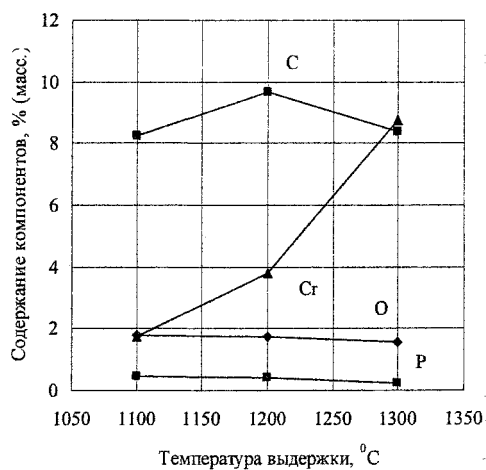
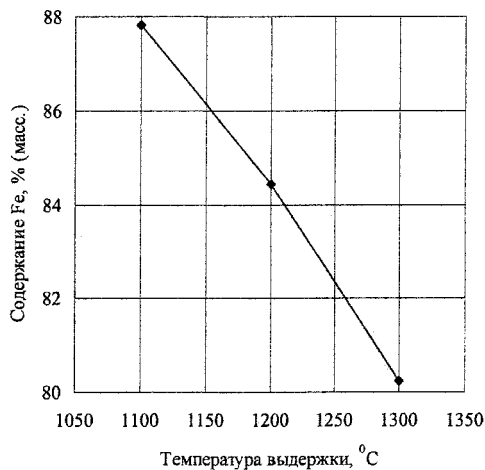


Рис. 9. Содержание компонентов в металлической фазе

Таким образом, для более полного восстановления железа и хрома твердофазное селективное восстановление необходимо проводить в интервале температур 1250...1290 °C при выдержке 1 час.

Литература

1. Пирометаллургическая переработка комплексных руд/ Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия. – 1997. – 431 с.
2. Смирнов Л.А. и др. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов/ Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С.В. Шаврин. – Челябинск: Металлургия. – 1990. – 236 с.

3. Роцин А.В., Роцин В.Е. Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами// Известия РАН. Металлы. – 2003. – № 4. – С. 3–10.
4. Роцин В.Е., Роцин А.В., Мальков Н.В. Механизм химического взаимодействия и превращения оксида в металл при твердофазном восстановлении вкрапленных хромитов/ Проблемы и перспективы ферросплавного производства. – Актюбинск: Изд-во «Нобель». – 2003. – С. 410–417.
5. Резниченко В.А, Морозов А.А. Комплексное использование сырья в экологизированном замкнутом производстве// Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов: Сб. науч. тр. – М: Академкнига, 2002. – С. 371–380.

К ВОПРОСУ О ДЕФОСФОРАЦИИ МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ

И.Д. Рожихина

Выплавка стали с низким содержанием фосфора для России является актуальной задачей. Для понижения содержания фосфора в стали очень важным представляется понижение его концентрации в ферросплавах и, прежде всего, в марганцевых.

Допустимая концентрация фосфора в марганцевых ферросплавах за последние годы возросла практически вдвое с 0,35–0,38 до 0,5–0,6 % в углеродистом ферромарганце и с 0,25–0,35 до 0,60 % – в силикомарганце.

Понижение концентрации фосфора в марганцевых ферросплавах может быть достигнуто в результате:

- улучшения использования марганца шихты при плавке ферромарганца и силикомарганца.
- переработки концентратов, получаемых механическим способом обогащения на качественные малофосфористые концентраты.
- разработки новых способов плавки, включающих дефосфорацию продуктов плавки (ферромарганца, силикомарганца).

Руды самого крупного в России Усинского месторождения отличаются хорошими физическими свойствами. Поэтому при плавке ферромарганца и силикомарганца с содержанием 0,42–0,55 % P достигалось довольно высокое извлечение марганца (~ 85 %). Однако даже при повышении извлечения марганца на 10–15 % содержание фосфора в сплавах понизится не более чем на 0,05–0,07 %. Поэтому первый путь для этих руд эффективен лишь в сочетании со значительным повышением качества концентратов.

Это означает, что наиболее важным решением проблемы является получение высококачественных концентратов, а также дефосфорация сплавов.

Настоящая работа посвящена исследованию дефосфорации марганцевых сплавов.

Анализ термодинамических данных показывает, что при дефосфорации ферромарганца возможно образование газообразного фосфора или его газообразных соединений PH_3 , PCl_3 , PCl_5 , образование фосфидов типа Ca_3P_2 при восстановительных условиях, а в окислительных условиях – ортофосфатов тип $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Na}_3\text{PO}_4$ [1–5].

Как известно [6], восстановительная дефосфорация наиболее интенсивно происходит при высоких температурах. Кроме того, этот вид дефосфорации связан с расходом или образованием очень активных соединений, например, фосфидов ЦЗМ. Наоборот, окислительная дефосфорация наиболее интенсивно происходит при пониженных температурах и, как правило, связана с расходом сравнительно недорогих недефицитных материалов [7–9].

Весьма интересным направлением для решения проблемы хотя бы для части наиболее ответственного металла является изыскание дефосфораторов на основе легкоплавких солевых расплавов.

Можно полагать, что дефосфорация с использованием недефицитных легкоплавких солевых расплавов может быть не только более эффективной, но и более экономичной.

На кафедре электрометаллургии, стандартизации и сертификации Сибирского государственного индустриального университета проводились исследования по дефосфорации марганцевых сплавов смесями солей. Для них были выбраны следующие сплавы:

- ферромарганец ФМн70, ФМн88Р30;
- ферромарганец нестандартный с высоким содержанием фосфора;
- силикомарганец МнС12, МнС15, МнС17, МнС25;
- силикомарганец с увеличенным содержанием кремния в сплаве (полученный в лабораторных условиях).

Высококремнистый силикомарганец готовили сплавлением силикомарганца МнС17 и кристаллического кремния, а также феррофосфора в печи Таммана при $t = 1400$ °С. Другие сплавы по химическому составу соответствовали стандартным. Сплавы дробили, усредняли и анализировали.

Для дефосфорации сплавов марганца использовали следующие легкоплавкие реагенты и смеси:

- технический хлористый кальций CaCl_2 ($T_{\text{пл}} = 1045$ К);
- хлористый натрий ($T_{\text{пл}} = 1073$ К);
- хлористый кальций и кальцит ($\text{CaCl}_2 : \text{CaCO}_3 = 7:3, 9:1, 2:1$);
- хлористый кальций и хлористый натрий ($\text{CaCl}_2 : \text{NaCl} = 1:1$);
- хлористый натрий и едкий натр ($\text{NaCl} : \text{NaOH} = 1:2$);
- хлористый натрий и сода ($\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2:1, 7:3, 6:4, 1:1$);
- хлористый натрий и натриевая селитра ($\text{NaCl} : \text{NaNO}_3 = 2:1, 7:3, 4:1, 9:1$).

Смеси готовили как сплавлением компонентов в печи сопротивления, так и тщательным перемешиванием компонентов. После сплавления смеси дробили до фракции 0,16–0,20 мм. Из смесей и марганцевых сплавов изготавливали брикеты. Крупность порошка металла принята – 1 мм за исключением тех опытов, в которых изучалось влияние крупности сплава на дефосфорацию. Брикеты подвергались изотермической выдержке при температуре 973–1173 К в течение 120 мин в алуноводых тиглях в атмосфере воздуха в муфельной

нагревательной печи. Значения температур выдержки выше температуры плавления смесей солей, но ниже температуры плавления обрабатываемого сплава. Время выдержки менялось в тех экспериментах, где изучалось влияние времени выдержки на процесс дефосфорации. Продолжительность выдержки (τ) определялась экспериментами, результаты которых приведены на рис. 1. После выдержки содержимое тигля охлаждали, замачивали в воде. Затем сплав отмывали от соли в проточной воде, сушили и направляли на химический анализ. В части экспериментов была изменена методика: марганцевые сплавы определенной

фракции помещались в алундовый тигель, сверху засыпались смесями солей [10].

Результаты химического анализа показали, что повышение исходной концентрации фосфора увеличивает степень дефосфорации (рис. 2).

Дефосфорация марганцевых сплавов только расплавами хлористого кальция (табл. 1), а также смесью хлористого кальция и хлористого натрия (табл. 2) позволяет получить лишь незначительное снижение содержания фосфора (на 11–25 %). Следует отметить, что при обработке указанными смесями результаты отличались некоторой нестабильностью, что можно объяснить непостоянством

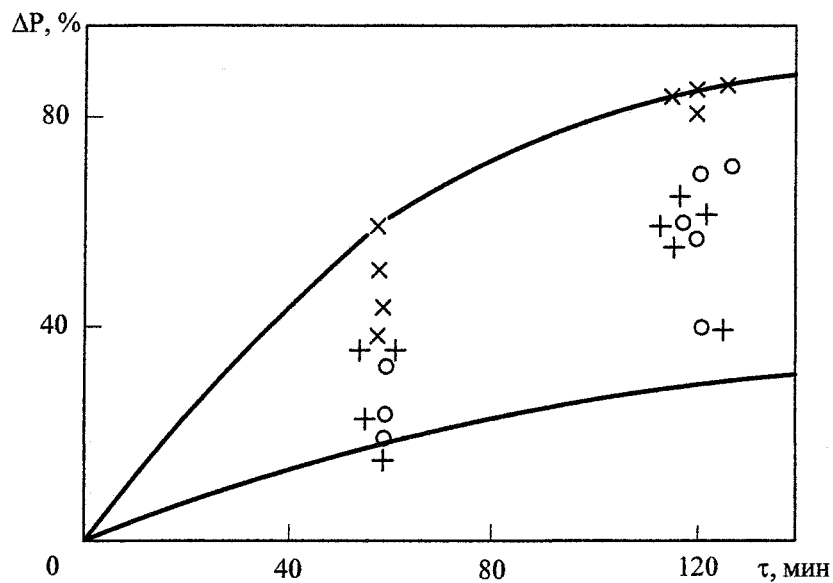


Рис. 1. Влияние продолжительности выдержки на степень дефосфорации сплавов марок МнС12 (о), ФМн70 (x) и ФМн88 (+)

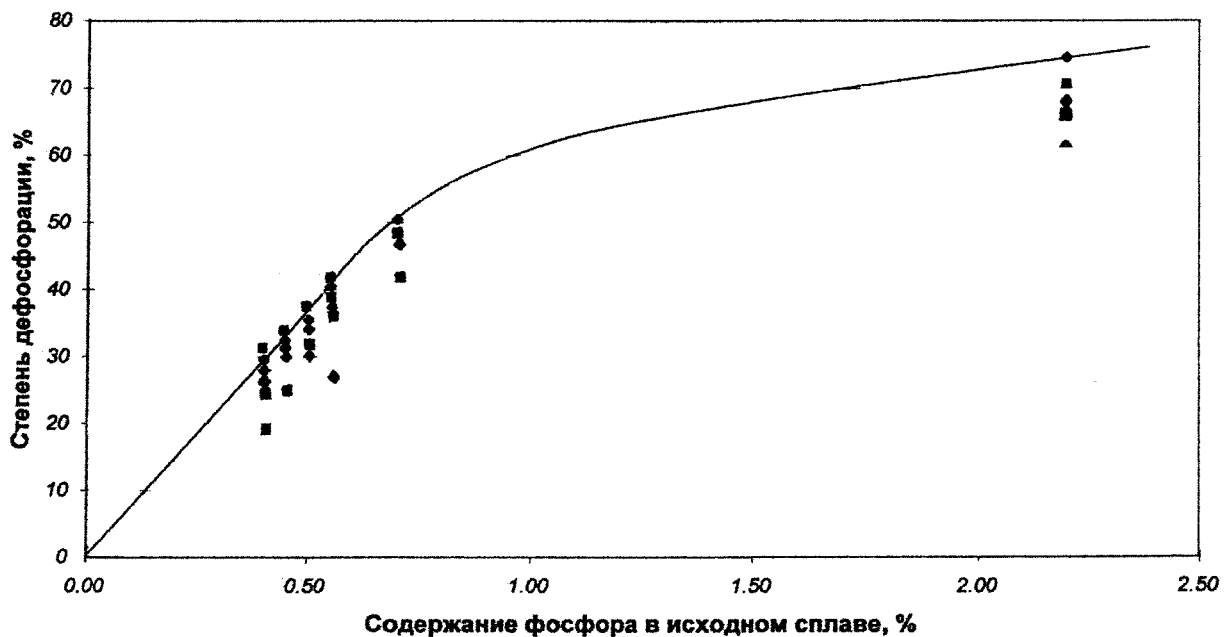


Рис. 2. Зависимость степени дефосфорации от содержания фосфора:
 ◆ — смесь $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$; ■ — смесь $\text{CaCl}_2 + \text{CaCO}_3$

содержания паров воды в газовой фазе печи, а также непостоянством содержания и состава примесей в техническом хлористом кальции.

Более высокие показатели дефосфорации получены при использовании легкоплавких солей с добавлением кислородосодержащих компонентов. В данной работе в качестве кислородосодержащих компонентов использовали NaOH, Na₂CO₃, NaNO₃, CaCO₃.

В табл. 3 приведены некоторые показатели по результатам обработки марганцевых сплавов расплавами смесей NaOH–NaCl, Na₂CO₃–NaCl, CaCO₃–CaCl₂, NaNO₃–NaCl, которые показывают, что наиболее эффективно фосфор удаляется из сплавов марганца при обработке расплавами смеси NaOH–NaCl, но этот процесс недостаточно экологически чист. Поэтому была проведена серия экспериментов, целью которых являлась замена смесей с едким натром на другие, экологически более чистые смеси.

Результаты экспериментов по обработке углеродистого ферромарганца смесями NaCl–Na₂CO₃ и CaCl₂–CaCO₃ приведены на рис. 3. Из рис. 3 следует, что указанные смеси, особо это касается NaCl–Na₂CO₃, могут успешно использоваться для дефосфорации марганцевых сплавов, причем степень дефосфорации сплава зависит от количества используемых солей (рис. 3). Таким образом, возможно получить заданное содержание фосфора, изменяя количество смеси солей.

Кроме этого установлено, что степень дефосфорации увеличивается с уменьшением крупности сплава, что дает возможность подвергать дефосфорации мелочь, получающуюся при дроблении сплавов, а затем использовать ее в суспензионной разливке или переплаве.

Исследуя дефосфорацию сплавов силикомарганца [01, 02] можно утверждать, что степень дефосфорации для этих сплавов увеличивается с по-

Таблица 1

Показатели дефосфорации марганцевых сплавов расплавом хлористого кальция

Тип сплава	$P_{исх}$, %	$P_{кон}$, %	Степень дефосфорации, %
МnC15	0,443	0,413	6,8
ФMn70	0,50	0,40	20,0
ФMn88	0,254	0,19	25,3

Таблица 2

Показатели дефосфорации марганцевых сплавов расплавами смеси CaCl₂–NaCl

Тип сплава	$P_{исх}$, %	$P_{кон}$, %	Степень дефосфорации, %
МnC15	0,43	0,38	11,5
ФMn70	0,42	0,23	55,2
ФMn88	0,25	0,21	16,0

Таблица 3

Показатели дефосфорации марганцевых сплавов расплавами солей NaOH–NaCl, Na₂CO₃–NaCl, CaCO₃–CaCl₂, NaNO₃–NaCl

Тип сплава	Условия опыта			$P_{исх}$, %	$P_{кон}$, %	$C_{исх}$, %	$C_{кон}$, %	Степень дефосфорации, %	Степень удаления углерода, %
	Вид смеси	Соотношение компонентов смеси	Соотношение смесь/сплав						
ФMn70	NaOH–NaCl	2 : 1	1 : 1	0,48	0,11	6,04	3,15	77,08	47,8
ФMn88	NaOH–NaCl	2 : 1	1 : 1	0,28	0,04	не опр.	не опр.	85,71	не опр.
МnC12	NaOH–NaCl	2 : 1	1 : 1	0,48	0,28	не опр.	не опр.	41,66	не опр.
МnC25	NaOH–NaCl	2 : 1	1 : 1	0,77	0,32	не опр.	не опр.	58,40	не опр.
ФMn70	Na ₂ CO ₃ –NaCl	1 : 1	1 : 1	0,54	0,183	6,04	3,25	66,11	46,19
ФMn70P	Na ₂ CO ₃ –NaCl	1 : 1	1 : 1	2,2	0,57	5,86	2,76	74,09	52,90
ФMn88	Na ₂ CO ₃ –NaCl	1 : 1	1 : 1	0,28	0,18	не опр.	не опр.	35,71	не опр.
МnC17	Na ₂ CO ₃ –NaCl	1 : 1	1 : 1	0,41	0,22	не опр.	не опр.	46,109	не опр.
МnC25	Na ₂ CO ₃ –NaCl	1 : 1	1 : 1	0,29	0,11	не опр.	не опр.	62,80	не опр.
ФMn70	CaCO ₃ –CaCl ₂	1 : 3	1 : 1	0,54	0,254	6,04	4,00	52,96	33,77
ФMn70P	CaCO ₃ –CaCl ₂	1 : 3	1 : 1	2,2	0,63	5,86	3,56	71,36	39,25
ФMn88	CaCO ₃ –CaCl ₂	1 : 3	1 : 1	0,28	0,21	не опр.	не опр.	25,00	не опр.
МnC17	CaCO ₃ –CaCl ₂	1 : 3	1 : 1	0,41	0,28	не опр.	не опр.	31,46	не опр.
МnC25	CaCO ₃ –CaCl ₂	1 : 3	1 : 1	0,29	0,18	не опр.	не опр.	40,27	не опр.
ФMn70	NaNO ₃ –NaCl	1 : 9	1 : 2	0,68	0,58	6,04	3,90	14,71	35,0
ФMn70P	NaNO ₃ –NaCl	1 : 3	1 : 2	2,20	0,82	5,86	3,43	62,74	41,5
МnC25*	NaNO ₃ –NaCl	1 : 3	1 : 2	0,40	0,39	не опр.	не опр.	2,50	не опр.
МnC30*	NaNO ₃ –NaCl	1 : 3	1 : 2	0,47	0,45	не опр.	не опр.	4,26	не опр.

* – получены в лабораторных условиях

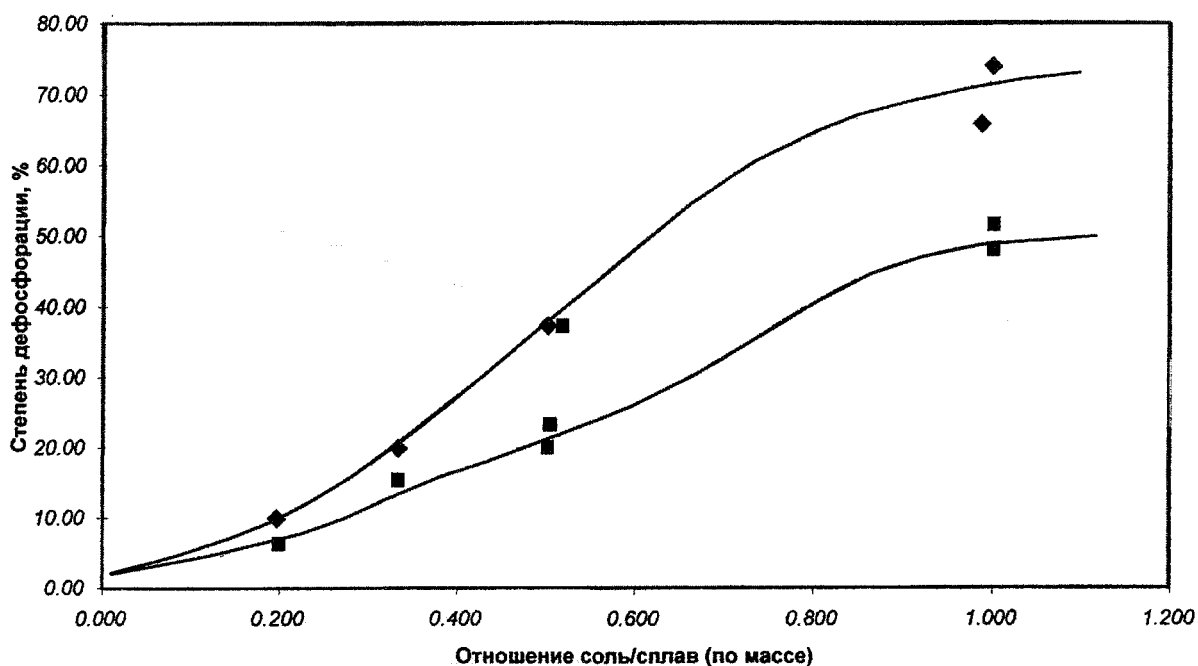


Рис. 3. Зависимость степени дефосфорации высокофосфористого ферромарганца от количества солей:
 ◆ – смесь NaCl + Na₂CO₃; ■ – смесь CaCl₂ + CaCO₃

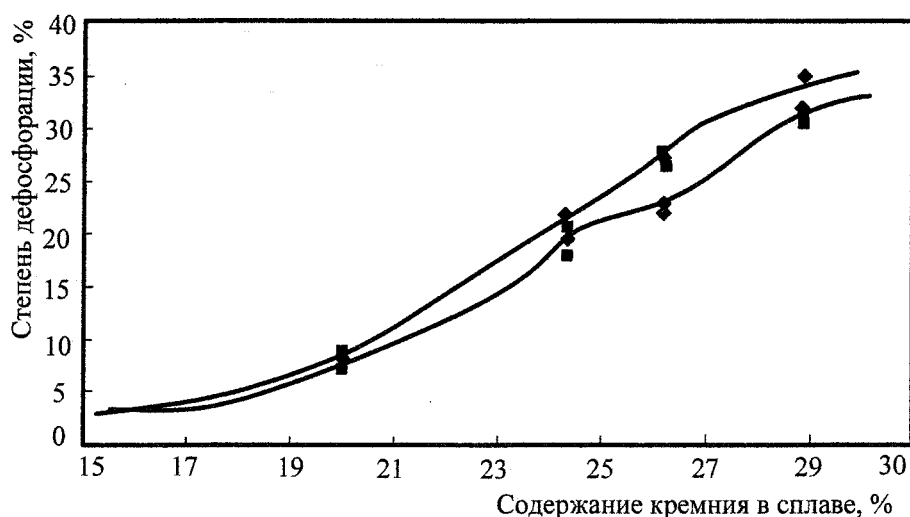


Рис. 4. Зависимость степени дефосфорации от содержания кремния в сплаве:
 ◆ – смесь NaCl + Na₂CO₃; ■ – смесь CaCl₂ + CaCO₃

вышением содержания кремния в сплаве (рис. 4). Эти результаты хорошо согласуются с утверждением авторов работы [6].

Результаты исследований, приведенные в табл. 3, показывают, что одновременно с процессом дефосфорации происходит процесс удаления углерода, так, например, при обработке сплавов смесями Na₂CO₃–NaCl углерод удаляется наиболее эффективно, причем в большей степени углерод удаляется из сплавов с высоким содержанием фосфора. На рис. 5 представлена зависимость степени удаления углерода от содержания фосфора в сплаве.

Малофосфористые марганцевые сплавы с пониженным содержанием углерода можно исполь-

зовать в качестве составляющей обмазочной массы для сварочных электродов [03].

Таким образом, при обработке марганцевых сплавов расплавами солей имеет место твердофазная дефосфорация, при этом содержание фосфора в сплавах снижается на 62–75 % особенно при обработке смесью Na₂CO₃–NaCl.

Технология твердофазной дефосфорации представляет интерес не только в плане получения малофосфористых марганцевых сплавов, но и для утилизации мелочи, получающейся при разливке, дроблении и фракционировании сплавов.

Реализация такой технологии дефосфорации с одновременным снижением содержания углерода может позволить значительно снизить затраты на

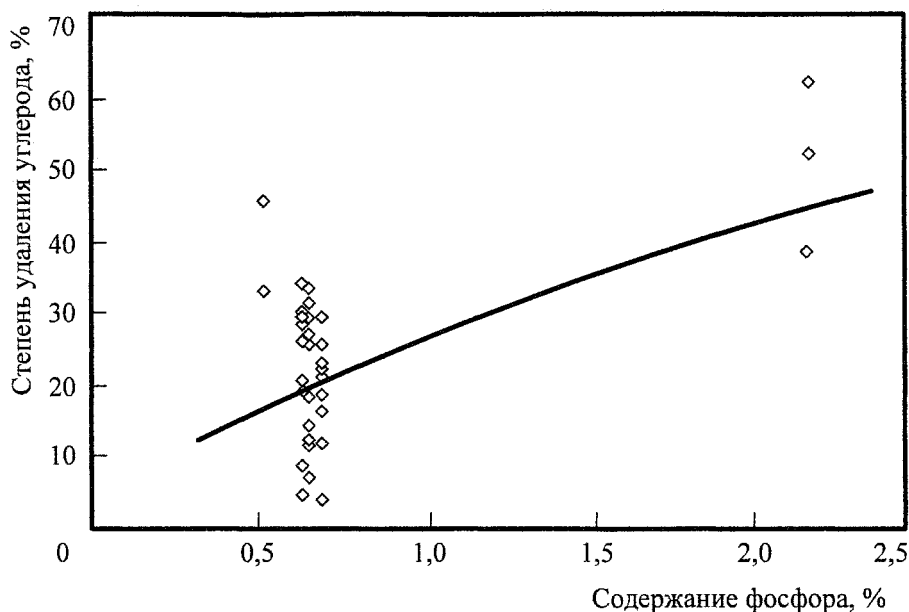


Рис. 5. Зависимость степени удаления углерода от содержания фосфора в сплаве

производство среднеуглеродистого ферромарганца по сравнению с существующей технологией.

Литература

1. Гасик М.И. *Марганец*. – М.: Металлургия, 1992 – 608 с.
2. Ван Ведер. *Фосфор и его соединения*. – М.: Иностранная литература, 1962. – 568 с.
3. Кучер А.Г., Мироненко П.Ф. *Термическая подготовка карбонатных марганцевых руд перед электроплавкой*// *Физико-химические процессы в электротермии сплавов: Сб. науч. тр.* – М.: Наука, 1984. – С. 25–34.
4. Бараташвили И.Б. *Теоретические основы дефосфорации и десульфурации*. – Тбилиси: Мецниереба, 1987. – 160 с.
5. Радугин В.А., Толстогузов Н.В. *О роли лебюита в процессе рассыпания ферросилиция*// *Производство ферросплавов*. – Кемерово, 1975. – С. 42–49.
6. Островский О.Н., Григорян В.А. *Термодинамика процессов дефосфорации*// *Изв. вузов. ЧМ*. – 1989. – № 11. – С. 1–16.
7. Игнатъев В.С., Лизогуб В.А., Хитрик С.И. *Дефосфорация марганцевых ферросплавов в жидком состоянии*// *Физико-химические основы металлургии марганца*. – М.: Наука, 1977. – С. 32–38.
8. *Исследование восстановительной дефосфорации расплавов марганца*/ В.Я. Дашевский, А.М. Кацнельсон, Д.Л. Маслов и др.// *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1994. – № 5. – С. 22–26.
9. *Получение низкофосфористых марганцевых ферросплавов*/ В.Я. Дашевский, А.М. Кацнельсон, Н.Н. Кашин и др.// *Сталь*. – 1995. – № 5. – С. 46–50.
10. Рожихина И.Д., Нохрина О.И. *Дефосфорация марганцевых сплавов расплавами солей*// *Изв. вузов. ЧМ*. – 2000. – № 12. – С. 11–13.
11. Патент № 2209252 РФ МКИ С21С7/064. *Способ дефосфорации ферромарганца*/ И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, А.В. Латышев и др. – № 2002103686/02; заявл. 08.02.02; опубл. 27.07.03. Бюл. № 21.
12. Рожихина И.Д., Нохрина О.И. *Получение марганцевых сплавов с пониженным содержанием фосфора и углерода*// *Изв. вузов. ЧМ*. – 2004. – № 12. – С. 66–67.
13. Патент № 2005803 РФ МКИ С22С33/04 *Способ производства ферромарганца для сварочного производства*/ Н.В. Толстогузов, И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина и др. – № 5034207/02; заявл. 26.03.92; опубл. 15.01.04. Бюл. № 1.

ВЫПЛАВКА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО МАРГАНЦЕВОГО СПЛАВА

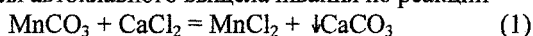
И.Д. Рожихина

Марганцевые руды подавляющего большинства отечественных месторождений при большом разнообразии минерального состава характеризуются невысоким качеством при низком содержании марганца и высоким удельном содержании фосфора (отношение P/Mn более 0,006). Они содержат повышенное количество железа и кремнезема и относятся к труднообогатимым. Около 90 % балансовых запасов марганцевых руд приходится на карбонатные руды, поэтому на обогащение этих руд и были направлены усилия исследований последних лет.

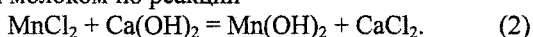
Наиболее крупные месторождения марганцевых руд в России – Усинское в Кемеровской области (92 млн тонн карбонатных руд) и месторождения Северо-Уральского марганцеворудного района (41 млн т карбонатных руд). Руды этих месторождений традиционными методами практически не обогащаются [1].

Использование методов радиометрического обогащения позволяют получать марганцевые концентраты с содержанием марганца до 32 %, но они также имеют повышенное содержание фосфора [2]. Это связано главным образом с тем, что фосфор входит в состав марганцевых руд в виде сложных полиморфных соединений. Поэтому рядом исследователей были разработаны различные варианты химического и гидрометаллургического обогащения, позволяющего получать высококачественные марганцевые концентраты из карбонатных руд с содержанием марганца – 55–65 % и отношением P/Mn менее 0,0005 [1].

Кальций-хлоридный способ обогащения является наиболее перспективным, что связано в первую очередь с использованием недефицитного сырья: хлорида кальция, раствор которого используется для автоклавного выщелачивания по реакции



Осаждение марганца производится известковым молоком по реакции



Таким образом, хлорид кальция практически полностью возвращается в технологический цикл.

Гидроксид марганца подвергается термической обработке. В результате получается концентрат химического обогащения (КХО), который содержит 59–62 % Mn, 0,1–0,3 % SiO₂, P₂O₅, S – следы [3]. Результаты рентгенофазового анализа показали, что марганец в КХО содержится в основном в виде Mn₃O₄ (табл. 1).

В результате исследований последних лет, проведенных на кафедре электрометаллургии, стандартизации и сертификации Сибирского госу-

дарственного промышленного университета были определены технологические приемы и параметры кальций-хлоридного метода обогащения, позволяющие повысить извлечение марганца из карбонатного сырья в концентрат с 80 % до 93,0–93,5 %. Применение этого метода позволяет обогащать, а также осуществлять дефосфорацию оксидного марганецсодержащего сырья и извлекать марганец из отходов производства. Извлечение при этом составляет более 90 % [4, 5].

Таблица 1
Результаты рентгенофазового анализа КХО

Материал	Основная фаза	Немного
Концентрат химического обогащения	Mn ₃ O ₄	α-марганец манганозит MnO хлорид кальция CaCl ₂

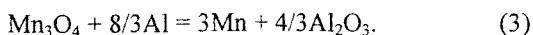
Полученное высококачественное сырье целесообразно использовать для прямого легирования, либо для выплавки высококачественных марганцевых сплавов, в частности металлического марганца.

Комплекс исследований с участием автора показал высокую эффективность технологии прямого легирования стали с применением в составе смесей концентрата химического обогащения [6]. Также был осуществлен комплекс работ по разработке технологии выплавки марганца металлического внепечным процессом с использованием концентрата химического обогащения [7], полученного при обогащении карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения.

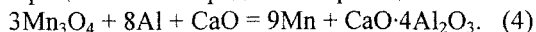
Руды Усинского месторождения имеют содержание марганца на уровне 19–22 % и повышенное содержание фосфора, поэтому для выплавки марганцевых сплавов необходимо их предварительное обогащение. Концентрат, полученный в результате хлоркальциевого обогащения (КХО) содержит 59–62 % Mn, 0,1–0,3 % SiO₂, 0,1–0,2 % Fe, 0,004–0,009 % P, S – следы.

Сложность использования полученного концентрата для внепечного процесса выплавки марганца металлического алюминотермическим способом заключается в том, что тепла, выделившегося в ходе реакции восстановления недостаточно для обеспечения эффективного разделения металла и шлака.

Это связано с тем, что марганец в концентрате химического обогащения по данным рентгенофазового анализа представлен в виде Mn₃O₄ (табл. 1). Алюминотермический процесс восстановления Mn₃O₄ можно описать реакцией



Для получения жидкоподвижного шлака и снижения температуры плавления шлака в шихту необходимо вводить флюс. В качестве флюса целесообразно использовать известь, тогда в общем виде процесс можно представить реакцией



Тепловые расчеты показали, что удельный тепловой эффект не превышает 1900 кДж/кг шихты.

Для повышения термичности процесса необходимо либо подводить тепло, используя электропечной агрегат или предварительный подогрев шихты, либо ввести в шихту высшие оксиды марганца Mn_2O_3 и MnO_2 .

На кафедре электрометаллургии, стандартизации и сертификации Сибирского государственного индустриального университета была разработана технология выплавки марганца металлического, включающая предварительную подготовку шихтовых материалов.

Mn_3O_4 является наиболее стабильным оксидом. В литературе отсутствуют данные о возможности окисления Mn_3O_4 до Mn_2O_3 или MnO_2 . Получить более высокую окисленность марганца возможно при получении синтетических материалов CaMnO_3 или CaMn_2O_4 [8]. Известна технология синтеза марганецсодержащего монофазного материала CaMn_2O_4 из концентрата химического обогащения [9].

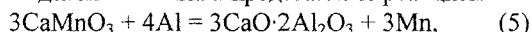
Однако при внепечной плавке для обеспечения тепловых условий процесса целесообразно использовать соединение CaMnO_3 , в котором марганец имеет высшую окисленность. Исследования, проведенные на дериватографе, позволили определить технические параметры получения монофазного синтетического материала CaMnO_3 : температуру, время синтеза, соотношение концентрата химического обогащения и извести. Термохимическим синтезом был получен материал, рентгенофазовый состав которого представлен в табл. 2.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа синтезированного материала

№ пробы	Материал	Фазовый состав
1	Известь	Много: известь CaO Присутствует: порланд $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Кальцит CaCO_3
2	Концентрат химического обогащения	Много: гаусманит Mn_3O_4
3	Синтезированный материал	Много: CaMnO_3 Присутствует: немного марокита CaMn_2O_4

Восстановление марганца алюминием из синтезированного материала сопровождается значительным выделением тепла и представлено реакцией



образовавшийся Al_2O_3 взаимодействует с CaO с образованием легкоплавкого алюмината. Следовательно, в ходе восстановления потери марганца теоретически могут быть сведены к минимальным.

На практике синтезированный материал использовали для выплавки марганца металлического. Шихта состояла из концентрата химического обогащения, продуктов синтеза и алюминиевого порошка. Плавку вели в горне с верхним запалом. В результате был получен металл с содержанием марганца 98,9 %, извлечение марганца составило 83,9 % при полезном использовании алюминия 94–96 %.

Литература

1. Сутырин Ю.Е. Рентабельные марганцевые ферросплавы из российского сырья// Национальная металлургия. – 2002. – № 11. – С. 31–33.
2. Федоров Ю.О. Опыт и практика рентгено-радиометрического обогащения марганцевых руд// Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем: Сб. науч. тр. – 2001. – С. 123–131.
3. Пат. РФ № 2038396. Способ химического обогащения окисных марганцевых руд/ Н.В. Толстогузов, О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина и др. – № 93018576; опубл. 27.06.95. – Б.И. № 18.
4. Пат. РФ № 2057195. Способ извлечения марганца из отходов производства/ Н.В. Толстогузов, О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина и др. – № 93011890; заявл. 05.03.93; опубл. 27.03.96. – Б.И. № 10.
5. Толстогузов Н.В. Теоретические основы восстановления марганца, кремния и примесей при плавке ферромарганца и силикомарганца. – Новокузнецк: СМИ, 1991. – 126 с., ил.
6. Нохрина О.И., Рожихина И.Д. Подготовка и исследование марганцевых руд для легирования стали марганцем в ковше// Сб. тр. VI конгресса сталеплавателей. – Череповец, 1999. – С. 25–27.
7. Нохрина О.И., Рожихина И.Д. Изучение процесса получения марганца металлического из марганцевых руд Усинского месторождения// Тр. междунауч.-практ. конф. «Актуальные проблемы электрометаллургии, сварки, качества». – Новокузнецк: СибГИУ, 2006. – С. 65–67.
8. Гасик М.И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с.
9. Подготовка материалов для прямого легирования стали марганцем/ Н.В. Толстогузов, О.И. Нохрина, И.Е. Прошунин и др.// Сталь. – 1997. – № 10. – С. 25–27.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ЖИДКОСТИ ПРИ ПРОДУВКЕ СНИЗУ

Р.А. Гизатулин

Решение многих задач технологии внепечной обработки стали требует достаточно полного представления о механизмах формирования структуры и динамики газовой (газовых пузырьков) и жидкой фаз в восходящем газожидкостном потоке (в «султанах») над газоподводящим соплом. Распределение газовой фазы, распределение и величины скоростей жидкости по высоте и сечению султана в конечном счете определяют динамику потоков расплава в остальных, вне султана, объемах ванны. Вопросам взаимодействия вдуваемого газа и жидкости посвящено огромное количество исследований. В результате сейчас имеется достаточно полное представление о процессах проникновения газовой струи в жидкость, о формировании у сопла одиночных пузырей и роев, о скорости их всплывания и пр. Тем не менее, все это не позволяет создать надежную модель гидродинамических явлений в султанах и во всем объеме ванны. Попытки построения моделей, например, для прогнозирования продолжительности продувки с целью усреднения расплава в ковшах дают результаты, существенно отличающиеся от практики. Продуктивней непосредственное изучение структуры восходящего потока. С этой целью применяются различные методы: фотографирование в световом ноже, скоростная киносъемка, кондуктометрические и электродиффузионные датчики, образующие порой сложные системы.

В настоящей работе описываются результаты изучения структуры газового потока в султанах просвечиванием зоны барботажа лазерным лучом. При пересечении всплывающим пузырьком светового потока происходит частичное отражение и соответствующее уменьшение его интенсивности [1]. Понижение интенсивности пропорционально длине образующей границы раздела жидкость – газ и газ – жидкость, пересекающих луч пузырей. Остаточный световой поток воспринимается фотоэлементом; сигнал от которого поступает на самописец. Сравнение записанных за время экспозиции сигналов фотоэлемента при просвечивании свободной от пузырьков зоны и зоны барботажа позволяет оценить относительное количество (объем) газовой фазы (пузырьков), прошедших через луч за время экспозиции. В целом распределение пузырьков в горизонтальном сечении султана неравномерно, но, по-видимому, осесимметрично. В соответствии с принятым предположением исследуемую горизонтальную плоскость султана разбивали на аксиально расположенные кольца шириной по 1 см и принимали, что каждое кольцо

имеет свою характерную среднюю плотность газового потока, P , $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

При поперечном сканировании султана потери интенсивности светового потока обусловлены не только плотностью газового потока по кольцевым зонам, но и расстоянием луча от вертикальной оси. С помощью специальной программы по данным потерь интенсивности светового потока на каждом шаге сканирования определяли среднюю плотность газового потока в каждом кольце. Продолжительность экспозиции составляла 3 мин.

Опыты проводили в прозрачной емкости в форме вертикального параллелепипеда сечением $600 \times 600 \times 1200$ мм. Такие размеры обеспечивали неестественность восходящего газожидкостного потока при всех опробованных режимах продувки. Уровень воды над соплом во всех опытах был 1100 мм. Продувку проводили компрессорным воздухом через пять отверстий диаметром по 1,4 мм. Четыре, отверстия расположены на вершинах квадрата со стороной 4 мм, пятое – в центре. Эквивалентный диаметр отверстий 3,1 мм, диаметр описанной у периферийных сопел окружности 7,6 мм. Расход воздуха измеряли ротаметром, давление перед соплом – пружинным манометром. Сканирование проводили при интенсивностях I подачи газа 8, 14, 22 и 38 л/мин на высотах H , составляющих 570 и 800 мм над уровнем сопла. Первая высота представляет собой пятикратную величину l проникновения в воду направленной вертикально вверх газовой струи до ее полного распада на пузыри при максимальном в наших опытах значении $I = 38$ л/мин. Расчет проводили по приведенной в работе [2] формуле:

$$l/d = 5,07(\text{Ar})^{1/3}, \quad (1)$$

где d – диаметр сопла, Ar – число Архимеда.

Предполагается, что за время преодоления пузырьками остальных 0,45 м высоты их взаимодействие с жидкостью перейдет в установившийся режим. Второй уровень измерений (800 мм) находится примерно на половине оставшегося расстояния до поверхности ванны, где при продувке развиты радиальные потоки жидкости, способные существенно изменить распределение пузырьков в горизонтальной плоскости.

При обработке экспериментальных данных полагают, что вдуваемый воздух в барботажной области и саму барботажную область не следует рассматривать как затопленную струю. Во-первых, под затопленными струями понимают струи, физические свойства которых одинаковы или мало отличаются от физических свойств среды, куда они истекают. В нашем случае газ истекает в среду

со значительно отличающимися физическими параметрами. Во-вторых, зону барботаж не следует считать и турбулентным газовым потоком с тяжелой примесью, так как на основном участке газосодержание барботируемой области колеблется на уровне нескольких процентов. В-третьих, при барботировании не может реализоваться условие постоянства количества движения вдоль восходящего потока, поскольку по всей его высоте на жидкость непрерывно воздействуют пузырьки, всплывающие в результате постоянно действующей архимедовой силы.

Опыты показали, что распределение плотности газового потока в общем соответствует сложившимся представлениям о структуре газовой фазы в султанах: высокая плотность на оси, составляющая $1,9...3,9 \text{ см}^3/(\text{см}^2\cdot\text{с})$ в зависимости от высоты и интенсивности подачи газа, с постепенным ее уменьшением к границам, где плотность газового потока Π , составляет $0,04...0,07 \text{ см}^3/(\text{см}^2\cdot\text{с})$. При подъеме газовый поток расширяется и, увлекая за собой жидкость, формирует конусообразный газо-жидкостный восходящий поток. Если принять, что расширение газовой фазы (пузырьков) от центра к периферии происходит за счет массопереноса пузырьков в жидкости, то следует ожидать существования связи между плотностью Π газового потока по сечению султана и расстоянием r_i от вертикальной оси, где плотность максимальна. В этом случае падение плотности по сечению описывается уравнением:

$$-d\Pi/dr = \alpha(\Pi - \Pi_r), \quad (2)$$

где $(\Pi - \Pi_r)$ – градиент плотности; α – коэффициент пропорциональности, по физическому смыслу представляет собой коэффициент турбулентного массопереноса, см^{-1} .

После интегрирования при начальном условии $\Pi = \Pi_0$, если $r = 0$, и пренебрегая Π_r , величина которой практически равна фону вне султана, получаем

$$\ln(\Pi/\Pi_0) = -\alpha r, \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что если распространение пузырьков по поперечному сечению султана определяется массопереносом, то связь между $\ln(\Pi/\Pi_0)$ и расстоянием от оси должна быть линейной с отрицательным уклоном.

На рис. 1 представлена статистическая реализация уравнения (3) для случая $I = 22 \text{ л/мин}$ и $H = 570 \text{ мм}$.

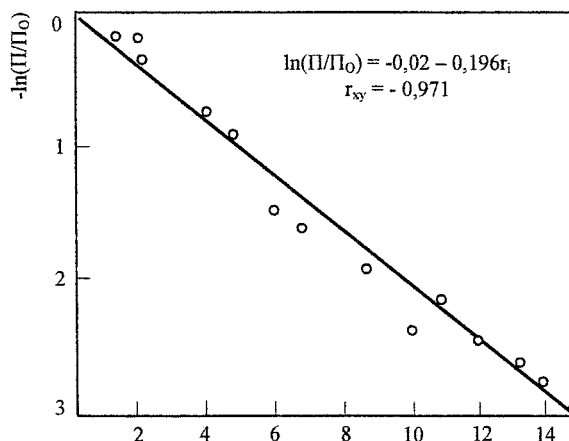


Рис. 1. Зависимость плотности газового потока от расстояния до оси зоны барботаж

Аналогичные связи получены для остальных режимов продувки на обеих высотах. Установлено также существование подобия строения газового потока на обеих высотах для всех режимов продувки, подтверждением чего являются линейные связи между $\ln(\Pi/\Pi_0)$ и безразмерным радиусом $\rho = r/R$ (где R – максимальное значение радиуса конуса газо-жидкостного восходящего потока на данной высоте). (см. таблицу, в которой приведена и статистика корреляций). Проверка сущности связи между $\ln(\Pi/\Pi_0)$ и безразмерным радиусом ρ приведена по работе [3]. Для всех массивов

Коэффициент регрессий вида $\ln(\Pi/\Pi_0) = A + B\rho$ для всех вариантов исследованных массивов

Вариант	I , л/мин	N	A	B	r_{xy}	T	t_α при $\alpha = 0,001$
1	8	9	-0,08	-2,21	-0,857	4,40	3,50
		11	-0,05	-3,49	-0,925	7,33	4,78
3	14	10	-0,16	-2,97	-0,975	12,36	5,04
		13	-0,12	-3,41	-0,949	9,95	4,44
5	22		0,12	-3,12	-0,951	9,25	4,78
			-0,02	-3,13	-0,971	14,13	4,32
7	38	7	0,10	-2,74	-0,989	15,10	6,86
		8	0,16	-2,56	-0,969	9,56	5,96
9	Весь массив	83	-0,09	-2,98	-0,905	19,19	3,37

Примечание. Числитель и знаменатель – высота подачи газа 570 и 800 мм соответственно.

(см. таблицу) при уровне значимости $\alpha = 0,001$ имеет место соотношение

$$T = \frac{r_{xy} \sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r_{xy}^2}} > t_{\alpha},$$

в котором T и t_{α} – критерии существенности связи; r_{xy} – коэффициент корреляции; N – число точек.

Из приведенных данных следует, что плотность потока по сечению султана описывается экспонентой вида

$$P_i = P_0 \cdot \exp(-B\rho). \quad (4)$$

На рис. 2 изображено рассчитанное по уравнению (4) распределение плотности газового потока на высоте 800 мм при $I = 8$ л/мин и на высоте 570 мм при $I = 38$ л/мин в случае $P_0 = 1$. Здесь же нанесено распределение плотности, рассчитанное по общему для всех экспериментальных данных уравнению. Различие между частными распределениями и обобщенными несущественно.

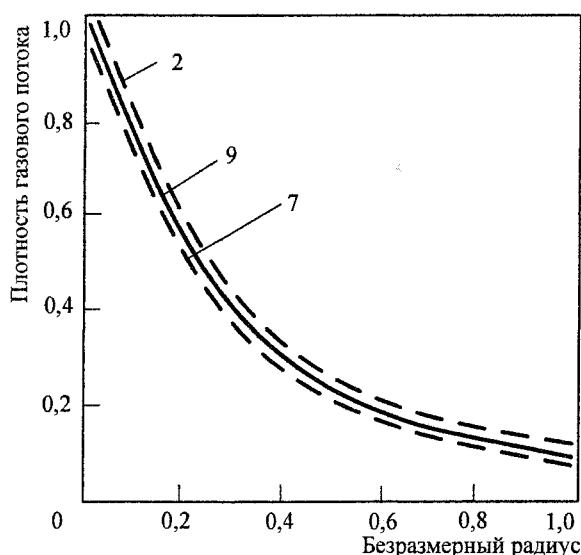


Рис. 2. Изменение плотности газового потока в зависимости от безразмерного радиуса (числа у кривых – номер уравнений таблицы)

В новой серии опытов воздух подавался через одно сопло диаметром 3,04 мм, сканирование лазерным лучом с шагом 1 см проводилось на трех высотах; 570, 800 и 940 мм от сопла, воздух подавался с интенсивностью I , равной 4, 8, 14, 22 и 38 л/мин.

При обработке результатов экспериментов, как и в работе [4, 5], исходили из предположения, что расширение газового потока по мере подъема происходит за счет массопереноса пузырьков по горизонтали (по радиусу r) из зоны с максимальной плотностью P_0 (ось султана) к зоне с минимальной плотностью P_r (на границе султана).

Таким образом, если распространение пузырьков в поперечном сечении султана определяется массопереносом, то должна существовать

линейная с отрицательным уклоном связь между $\ln(P/P_0)$ и расстоянием от оси султана. Результаты рассматриваемой серии опытов подтвердили это положение: при $I = 8...38$ л/мин получены статистические линейные связи с коэффициентами корреляции в пределах от $-0,91$ до $-0,97$ для соответствующих высот; лишь при расходе 4 л/мин они понижаются до $-0,82$, $-0,66$ и $-0,81$. Подтверждено также существование подобия строения газового потока на всех трех высотах при всех режимах продувки.

Дискретность сканирования вносит ошибки в определении границ султана. Кроме того, получаемые статистической обработкой уравнения регрессий, подтверждая реальность связей типа (3), имеют вид $\ln(P/P_0) = -\alpha r$. Анализ массива статистических данных показал, что наиболее устойчивыми характеристиками являются плотность газового фона вне султана (P_{ϕ}) и величина коэффициента α . С учетом этих особенностей был проведен пересчет каждой конкретной статистической регрессии на эквивалентную регрессию с наблюдаемой величиной α и плотностью газового потока на границе султана (P_r), равной плотности газового фона. Пересчет проводился с помощью системы уравнений:

$$\frac{P_r}{P_{03}} - \exp(-\alpha r) = 0; \quad (5a)$$

$$I - 2\pi P_{03} \int_0^{R_r} r \cdot \exp(-\alpha r) dr = 0. \quad (5b)$$

Первое уравнение описывает эквивалентную экспоненту распределения газового потока, второе равенство поданного объема воздуха в единицу времени (I , см³/с) и объема тела вращения с образующей, описываемой уравнением (5a); P_{03} – плотность газового потока на оси эквивалентного распределения. В отличие от P_0 , представляющей собой экспериментально определяемую среднюю плотность в центральном, приосевом круге с $R = 1$ см, величина P_{03} есть плотность газового потока на математической оси султана. Естественно поэтому, что величина P_{03} превышает P_0 на 25–35%. В дальнейшем будут использоваться только величины P_{03} , поэтому индекс «3» будем опускать. В уравнении (5b) R_r – уточняемая величина радиуса султана при $P_r = P_{\phi}$. Зависимость коэффициента массопереноса и плотности газового потока от радиуса зоны барботажа представлены на рис. 3 и 4.

Согласно принятому механизму распределения газовой фазы, при ее всплывании величина P_0 будучи максимальной на срезе сопла, по мере удаления от него за счет «утечки» газа от оси на периферию должна постепенно уменьшаться. Ее величина на конкретной высоте определяется расстоянием от сопла и исходной плотностью газового потока на срезе сопла (P_c), или, иначе говоря, от интенсивности подачи газа: чем выше интенсивность, тем больше значение P_0 на контрольной высоте (рис. 5).

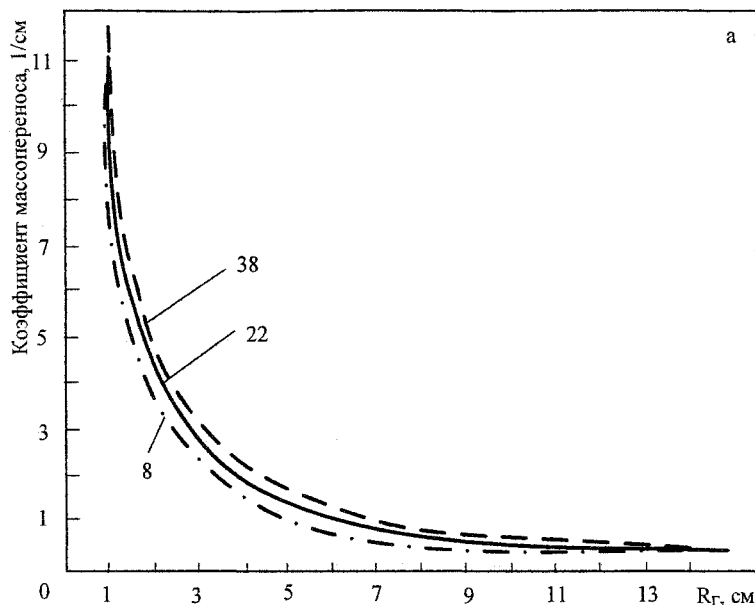


Рис. 3. Зависимость коэффициента массопереноса от радиуса зоны барботаж (цифры у кривых – интенсивность продувки)

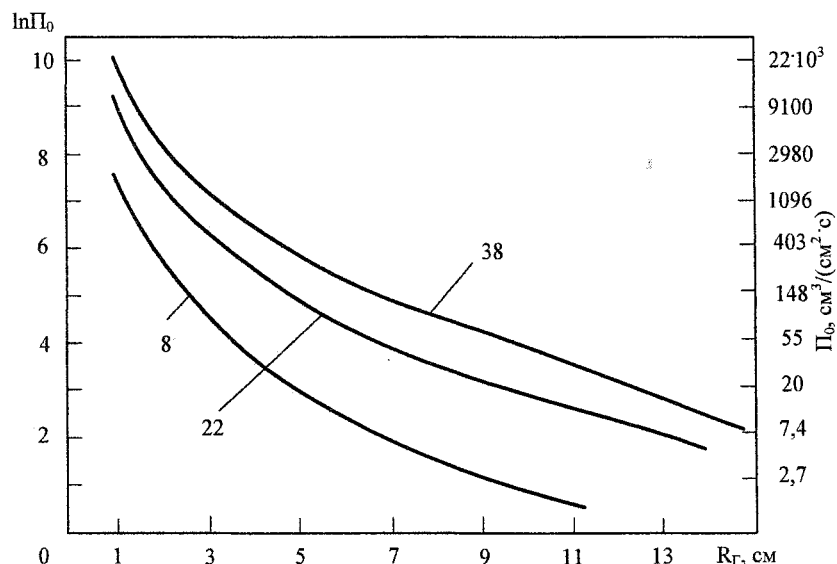


Рис. 4. Зависимость плотности газового потока от радиуса зоны барботаж (цифры у кривых – интенсивность продувки)

Следует заметить, что при заданном диаметре сопла величина P_c прямо пропорциональна скорости газа на срезе сопла в докритическом режиме истечения.

По данным о распределении плотности газового потока и истинных скоростей жидкой фазы в радиальном сечении исследуемого султана [5] оценили его истинное объемное газосодержание (ϕ) по зонам. Расчеты проводили исходя из модели скольжения фаз [6]:

$$\phi = w_r / (w_r + w_{ж} + w_{п}), \quad (6)$$

где: w_r и $w_{ж}$ – соответственно приведенные скорости газа и жидкости, см/с; $w_{п}$ – относительная скорость всплывания пузырей, см/с.

Величина w_r численно равна значениям плотности газового потока, определенным в наших опы-

тах; приведенная скорость жидкости связана с ее истинной скоростью ($w_{жи}$) соотношением:

$$w_{ж} = w_{жи} (1 - \phi). \quad (7)$$

Скорость всплывания пузырей оценивали по формуле [7]:

$$w_{п} = (g r_{п} + \sigma / \rho_{ж} r_{п})^{0,5}, \quad (8)$$

где: g – ускорение сила тяжести; $r_{п}$ – радиус эквивалентного пузыря; σ – удельная свободная поверхностная энергия на границе газовой пузырь жидкости; $\rho_{ж}$ – плотность жидкой фазы.

Величину радиуса эквивалентного пузыря приняли равной радиусу пузыря критического размера. Такой выбор сделан из следующих соображений. При продувке в султанах всплывают пузыри различной величины от менее 1 мм до грибо-

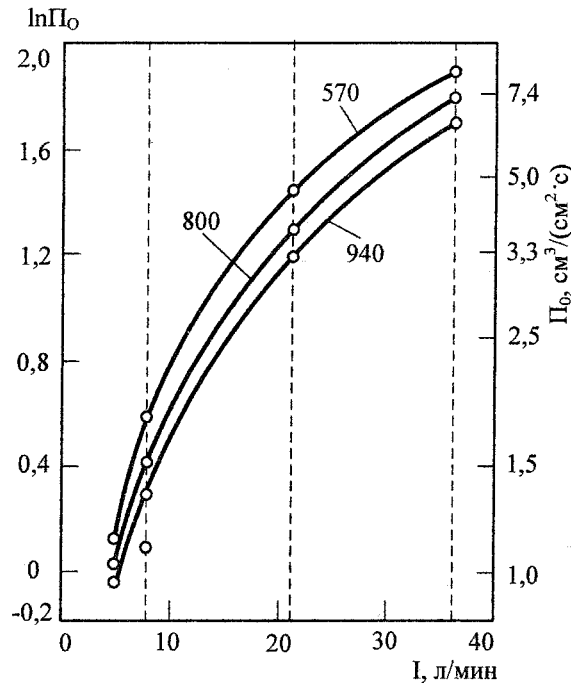


Рис. 5. Изменение плотности газового потока на оси султана в зависимости от интенсивности продувки и высоты над соплом (цифры у кривых, мм)

видных с базовым диаметром до 30 и более миллиметров. Как известно, при групповом движении происходит ускорение подъема пузырей, движущихся в следе предыдущего крупного пузыря; такие пузыри и рои быстро настигают ведущий и сливаются с ним. Одновременно происходит дробление крупных пузырей. В этих условиях приняли, что средний размер всплывающих пузырей равен критическому, радиус которого оценивали по работе [8]. Для системы вода – воздух радиус эквивалентного пузыря критического размера $r_n = 1,1 \dots 1,2$ см, $w_n = 0,33$ м/с.

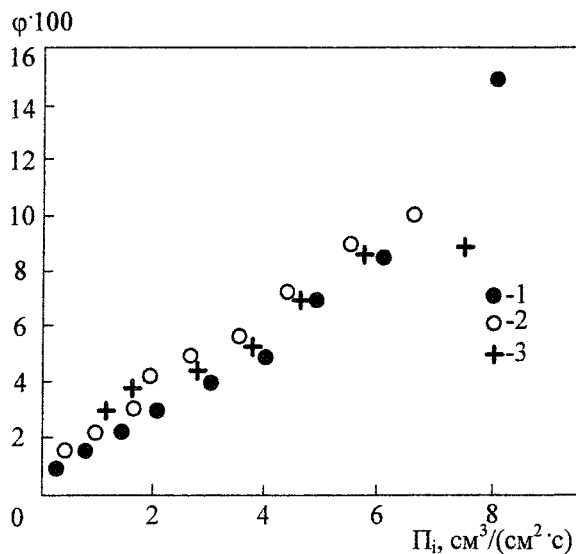


Рис. 6. Зависимость величины истинного объемного газосодержания султана от плотности газового потока: 1, 2, 3 – соответственно для высот 570, 800 и 940 мм

Следует отметить, что при оценке среднего значения r_n другими методами, например по работе [9], размеры радиусов в зависимости от плотности газового потока по зонам находятся в пределах 0,3...0,9 см (меньшие значения относятся к периферии, большие к центральной зоне). Однако рассчитанные по уравнению (8) приведенные скорости пузырей минимального радиуса отличаются от скорости пузырей критического размера не более, чем на 30 % ($w_n = 0,23$ м/с при $r_n = 0,3$ см); значения же ϕ – примерно на 10...15 % выше. При $r_n > 0,8$ см истинная газонасыщенность для обоих вариантов практически одинакова.

Истинная скорость жидкости центральной части султана при безразмерном радиусе $\rho < 0,6$, изменяясь в зависимости от режима продувки и расстояния от сопла, в большинстве случаев колеблется в относительно небольшом диапазоне – в пределах 0,15...0,30 м/с [4].

Поэтому, исходя из структуры уравнения (6), следует ожидать достаточно жесткую связь между истинной газонасыщенностью и плотностью газового потока по радиальным зонам султана и понижения ее величины от центра к границам по экспоненте вида:

$$\varphi_i = \varphi_0 \cdot \exp(-b\rho_i), \quad (9)$$

где φ_0 – истинная газонасыщенность на оси султана.

На рис. 6 и 7 представлены названные связи для трех высот при $I = 38$ л/мин.

Угол расширения султана (половина угла расширения конуса султана ($\beta/2$)) считают постоянным вне начального участка газовой струи, конкретное значение которого часто связывается со скоростью истечения газа из сопла. Влияние скорости оценивается по-разному: так, например, в работе [10] нашли, что он возрастает с числом Маха на срезе сопла, в работе [11] для дозвуковых струй

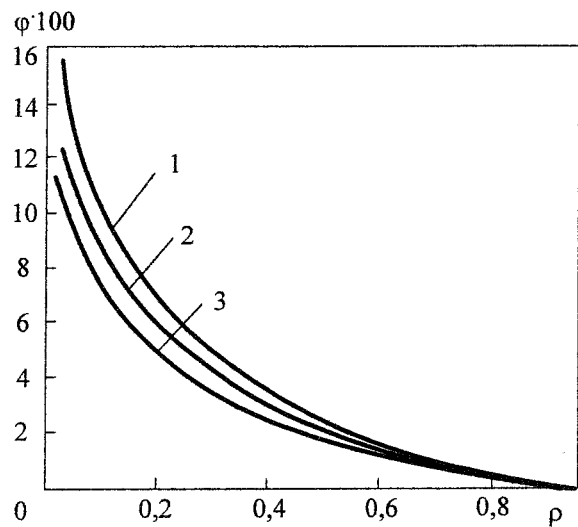


Рис. 7. Зависимость величины истинного объемного газосодержания султана от безразмерного радиуса сечения султана: 1, 2, 3 – соответственно для высот 570, 800 и 940 мм

угол оценивается в 8,5 град, при сверхзвуковых уменьшается до 5,7 град; в работе [12] связывают его величину со степенной функцией расхода газа.

Эксперименты показали, что в целом угол расширения определяется плотностью газового потока на срезе сопла (P_c), причем по мере подъема его величина уменьшается (рис. 8).

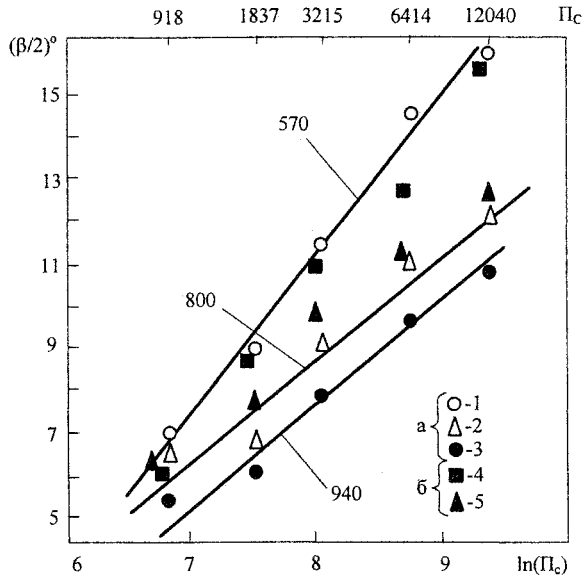


Рис. 8. Зависимость угла расширения газового сопла от плотности газового потока на срезе сопла и от высоты над соплом: 1, 2, 3 – соответственно для высот 570, 800 и 940 мм; а – одиночное сопло, б – пучок из пяти сопел

Здесь сопоставлены величины $\beta/2$ и $\ln(P_c)$ при пяти режимах продувки на трех исследованных нами высотах. Видно, что на каждой высоте проявляется линейная связь между указанными величинами при коэффициентах корреляции 0,992...0,994. Здесь же показаны значения углов расширения при продувке через пять кучно расположенных отверстий с эквивалентным диаметром 3,1 мм [5]. Результаты второго варианта отличаются не более чем на 1 град. Такие логарифмические связи естественны при расширении сопла за счет массопереноса пузырьков.

Выводы

На холодной модели методом дистанционного лазерного зондирования изучалось распределение газовой фазы в трех горизонтальных сечениях восходящего газожидкостного потока при продувке снизу. Найдено, что, распределение плотности газового потока в горизонтальном сечении описывается экспоненциальной зависимостью; распределение газового потока выше основного уча-

стка в поперечном сечении подобно, т.е. не зависит от интенсивности подачи газа и от высоты сечения над соплом. Истинное объемное газосодержание потока максимально на его оси и понижается по мере удаления от нее по экспоненте. Угол расширения газового потока в целом определяется плотностью газового потока на срезе сопла; по мере подъема его величина уменьшается. Результаты исследования могут использоваться при построении моделей барботажного перемешивания расплавов.

Литература

1. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование/ Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 550 с.
2. Охотский В.Б. Физико-химическая механика сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 151 с.
3. Шторм Р. Теория вероятности. Математическая статистика. Статистический контроль качества/ Пер. с нем. – М.: Мир, 1970. – 368 с.
4. Коган А.Е. Распределение газовой фазы в зоне барботажа при продувке снизу// Изв. вузов. Черная металлургия. – 1995. – № 8. – С. 36–38.
5. Коган А.Е. Поле скоростей жидкости в восходящем газожидкостном потоке при продувке через нижнее сопло// Изв. вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 2. – С. 5–8.
6. Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения/ Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 440 с.
7. Маленков И.Г., О движении больших пузырей газа, всплывающих в жидкости// Прикладная математика и теоретическая физика. – 1968. – № 6. – С. 130–133.
8. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959. – 659 с.
9. Сано М., Мори К. Модель циркуляционного течения в расплавленном металле для специального случая барботажа ванны и ее применение к процессам инжектирования газа// Инжекционная металлургия – 83. Лулеа, Швеция. 1983. – М.: Металлургия, 1986. – С. 124–134.
10. Белов В.И., Белов В.Т. Закономерности распространения газовой струи в жидкости// Изв. вузов. Черная металлургия. – 1983. – №4. – С. 90–92.
11. Характеристики пузырей в зоне подъема вертикальной воздушно-водяной струи пузырьков/ М. Игути, К. Озава, Х. Томида, Д-И. Морито// Тэцу то хаганэ. Iron and Steel Inst. Yarp. – 1991. – 77, № 9.– P. 1426–1575.
12. Штейнмец Е., Шеллер П.Р. Условия течения расплава в ковше при продувке через пористый блок// Черные металлы. – 1987. – № 9. – С. 23–32.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЗАТЯГИВАНИЯ ПОГРУЖНЫХ СТАКАНОВ ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ

М.С. Лукавая, Г.Г. Михайлов

Наиболее ответственным устройством огнеупорного канала МНЛЗ является узел стакан-дозатор – погружной стакан. Металл из ковша в кристаллизатор подают с помощью погружного стакана и регулируют стопором-моноблоком. Основными причинами выхода погружных стаканов из эксплуатации являются: эрозионный износ в зоне шлакового пояса и истечения струи, зарастание внутренней полости неметаллическими фазами в зоне выходного отверстия и растрескивание верхней части изделия, связанное с подсосом воздуха в стык между стаканом-дозатором и погружным стаканом, а также образование продольных сквозных трещин при термоударе (недостаточный подогрев стакана перед разливкой). Поэтому исследование условий образования неметаллических фаз на внутренней поверхности погружного стакана и стакана-дозатора является необходимым для обеспечения режима бесперебойной работы МНЛЗ.

По мнению многих исследователей, отложения на внутренней поверхности погружного стакана могут существенно отличаться как по физическим свойствам (начиная с достаточно рыхлых зон и заканчивая зонами прочных кристаллов корунда), так и по химическому составу (алюминаты и алюмосиликаты кальция типа $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, а также шпинелиды переменного состава – от герцинитового до магнетитового и пр.) [1–3]. В таких отложениях может также наблюдаться повышенное содержание «корольков» металла, имеющих в основном округлую форму. Следовательно, есть основание утверждать, что отложения на внутренней поверхности погружного стакана являются результатом дополнительного загрязнения стали, которое происходит уже непосредственно в ходе разливки.

Выполненные практические наблюдения и оценка характера расположения зон отложений во внутренней полости погружных стаканов [4] позволили установить общие закономерности:

– отложения алюминатов более ярко проявляются при повышенном содержании алюминия в стали;

– зоны наибольшего количества отложений обычно располагаются от области, соответствующей положению уровня металла в кристаллизаторе, до нижнего среза для прямоточных погружных стаканов или до внешней поверхности для глухонных изделий с боковыми отверстиями;

– весьма часто зоны максимального количества отложений в горизонтальном сечении не являются симметричными;

– для глухонных погружных стаканов с бо-

ковыми отверстиями нередко отмечалась несимметричность в зарастании отверстий (одно отверстие зарастает больше другого);

– при разливке на многоручьевых МНЛЗ (4- или 6-ручьевые) установлен также факт неодинакового (по скорости и характеру) зарастания погружных стаканов на разных ручьях.

Авторы работы [5] считают, что закупоривание канала происходит в результате кристаллизации расплава, имеющего более низкую температуру, и недостаточного прогрева стакана. Другой причиной [6] считают отложения оксида алюминия, которые образуются в результате как взаимодействия металла с поверхностью огнеупора, так и выделения продуктов раскисления стали на поверхности стакана.

В работе [7] причиной зарастания считают выделение на поверхности каналов крупных комплексов сложного состава (кластерные включения – КВ), основным компонентом которых являются оксиды алюминия и железа. Анализ отложений на внутренней поверхности погружного стакана показал, что в их состав входит не только Al_2O_3 , что можно ожидать в соответствии с литературными данными, но и значительное количество оксидов железа, а также оксиды (CaO , K_2O), которые присутствуют только в покровном шлаке сталеразливочных и промежуточных ковшей, отмеченное в работе [7]. Отсутствие в составе КВ металлического железа свидетельствует о том, что природа процесса физико-химическая, а не тепловая. Так как процесс зарастания определяется выделением отложений на стенках стакана, то окончательный результат зависит от количества включений в стали, т.е. от режимов раскисления и рафинирования расплава.

Установлено [8], что проникновение в огнеупор продуктов раскисления металла – оксидов Al , Si , Fe и металловидной фазы идет по порам и трещинам, что приводит к их взаимодействию с компонентами огнеупора, главным образом связкой, и обуславливает увеличение количества стеклофазы и образование более легкоплавких продуктов: оливина, фаялита и заэвтектидных расплавов в системе $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, которые смываются струей металла, образуя оплавленную корочку рабочей поверхности вставки-дозатора. Вместе с тем эти процессы не вызывают значительного износа сталеразливочного отверстия вставок-дозаторов при разливке стали.

В условиях реальной службы глиноземистый нарост был обнаружен на материалах, поверхность под микроскопом имела шероховатость. Шерохо-

ватость внутренней поверхности промышленных погружных стаканов после службы обычно составляла 30 мкм, т.к. она находилась в контакте со сталью в кристаллизаторе. Предположили, что глиноземистый нарост образовался из примесей в стали, для которой были созданы хорошие условия контакта с поверхностью стакана и отложения на ней [9].

Авторами данной работы были проведены исследования кристаллизующихся на стенках корундографитовых и кварцевых погружных стаканов оксидных фаз, приводящих к зарастанию погружных стаканов и стаканов-дозаторов при разливке стали на МНЛЗ ЭСПЦ-6 Челябинского металлургического комбината. Исследования проводились при помощи электронного микроскопа JEOL LSM-6460LV, оснащённом анализирующими приставками «Oxford instruments».

Анализ нароста, образовавшегося на внутренней стенке корундографитового погружного стакана при разливке стали 3 показал, что он состоит из нескольких слоев (рис. 1), причем между материалом погружного стакана и наростом существует область с повышенной пористостью. Слой (1), примыкающий к стенке погружного стакана состоит преимущественно из мелкодисперсных оксидов железа. Второй слой (2) отложений состоит из большого количества крупных корольков металла состава в вес. %: Al – 0,05; Si – 0,25; Mn – 0,39; Fe – 99,31, между которыми находились дендриты мелкодисперсных оксидов Fe, Mn, Ca, Si, Al ржавого цвета. Третий слой (3) – рыхлый, желто-белого цвета, состоящий из хрупких мелкодисперсных оксидов Ca, Mn, Mg, Si, Fe, Al, Ti.

В результате рентгеноструктурного фазового анализа настывшей внутренней поверхности корундографитового стакана на дифрактометре ДРОН-3М обнаружены следующие фазы: корунд Al_2O_3 , магнезиальная шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, гексоалюминат кальция $CaO \cdot 6Al_2O_3$, металлическая фаза $Al_{13}Fe_4$, α -Fe. Относительная интенсивность дифракцион-

ных максимумов перечисленных фаз меняется от внутренней поверхности стакана к образовавшимся наростам. Снижается интенсивность максимумов корунда, а интенсивность вновь образовавшихся фаз ($MgO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$, $Al_{13}Fe_4$) возрастает. Съёмка дифрактограмм проводилась в Со-излучении с отсеиванием β -линий. При расшифровке использовалась картотека ASTM.

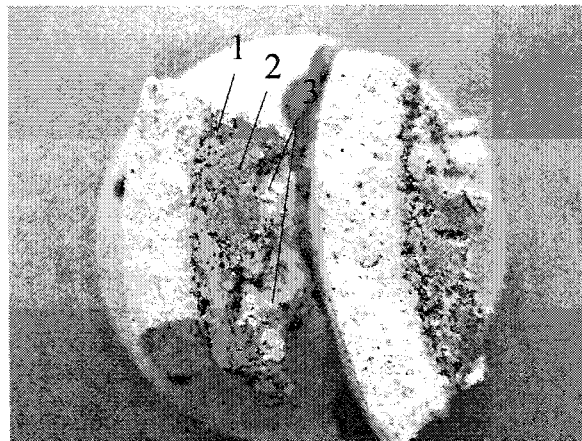


Рис. 1. Поперечный разрез корундографитового погружного стакана и отложения на нем

Исходя из анализа структуры наростов, можно сделать вывод, что образование неметаллических фаз происходит поверх оксидов железа, которые служат подложкой для образования других оксидных фаз (рис. 2–5). По сечению нароста концентрация оксидов алюминия, кальция, кремния, магния, марганца и железа меняется следующим образом: содержание кремния, магния и марганца уменьшается; кальция, алюминия – увеличивается.

При исследовании наростов на кварцевом погружном стакане при разливке стали А36 ([C]= 0,14; [Mn] = 0,53; [Si] = 0,22; [Cr] = 0,02; [Al] = 0,05) наблюдалась слоистая аналогичная структура, но более плотная (рис. 6–9).

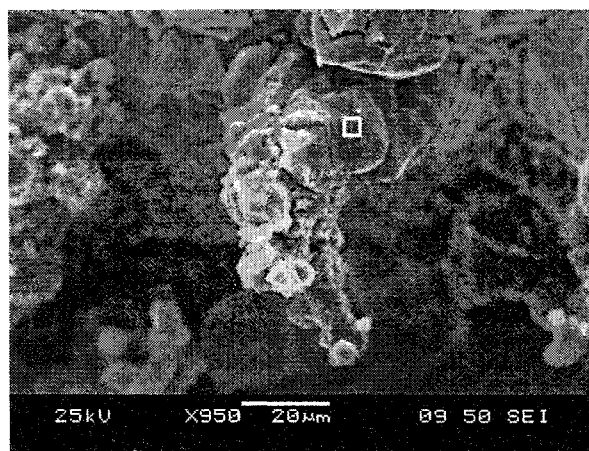


Рис. 2. Локальный состав внутри квадрата, вес. %

O	Al	Ca	Mn	Fe
4,92	3,11	0,38	1,08	90,51

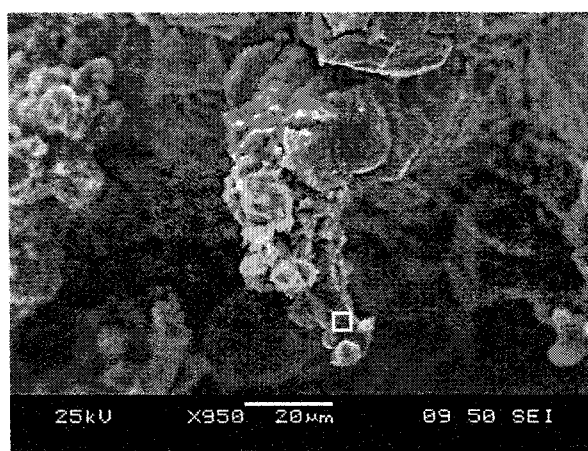


Рис. 3. Локальный состав внутри квадрата, вес. %

O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
38,58	1,59	24,27	0,88	2,84	1,93	29,20

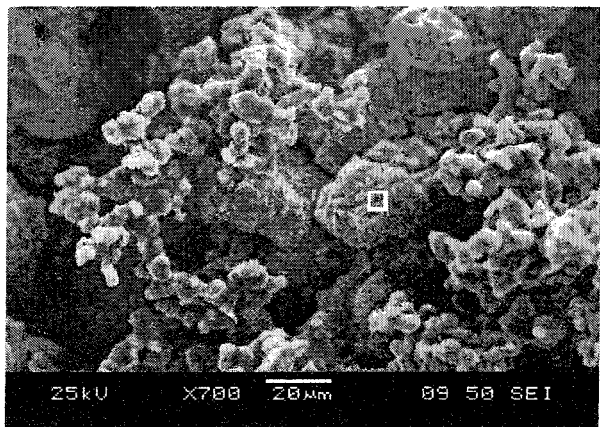


Рис. 4. Локальный состав внутри квадрата, вес. %

O	Al	Si	Ca	Mn	Fe
37	9,29	2,43	7,45	1,51	42,32

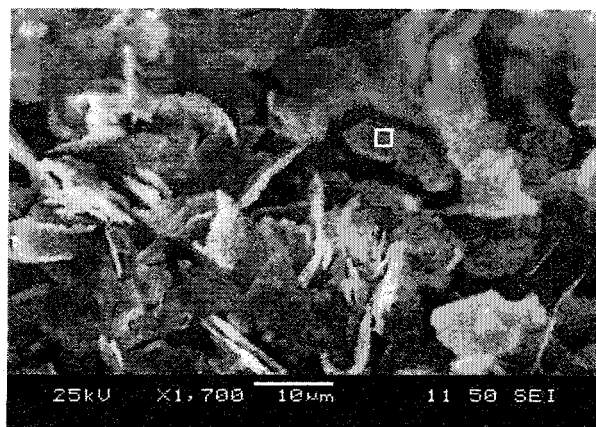


Рис. 5. Локальный состав внутри квадрата, вес. %

O	Mg	Al	Ca	Mn	Fe
49,39	1,56	40,16	5,11	0,57	3,20

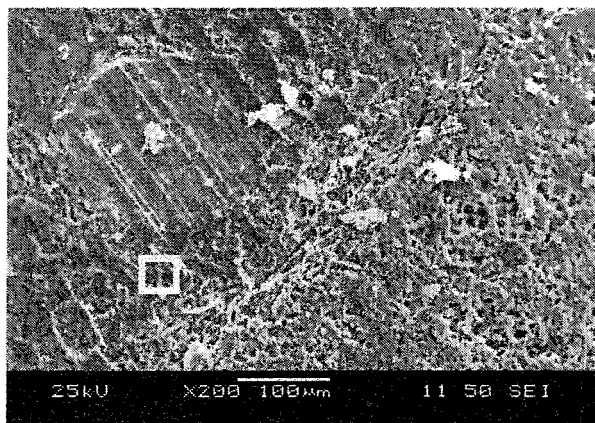


Рис. 6. Локальный состав внутри квадрата, вес. %

O	Al	Si	Ca	Mn	Fe
31,29	34,75	14,00	0,73	13,26	5,97

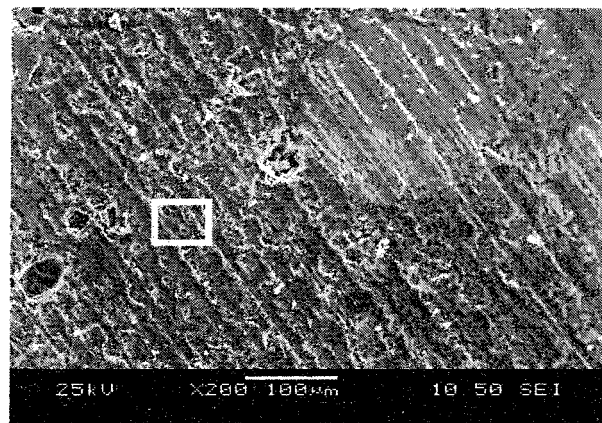


Рис. 7. Локальный состав внутри квадрата, вес. %

O	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe
26,51	32,41	14,68	1,04	0,70	20,90	3,77

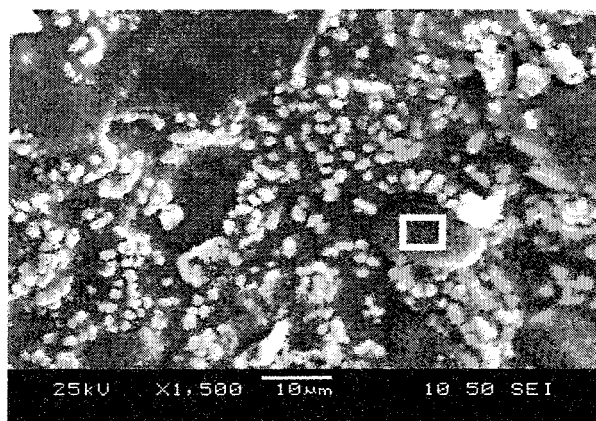


Рис. 8. Локальный состав внутри квадрата, вес. %

O	Al	Si	Ti	Mn
49,47	48,19	0,97	0,22	1,15

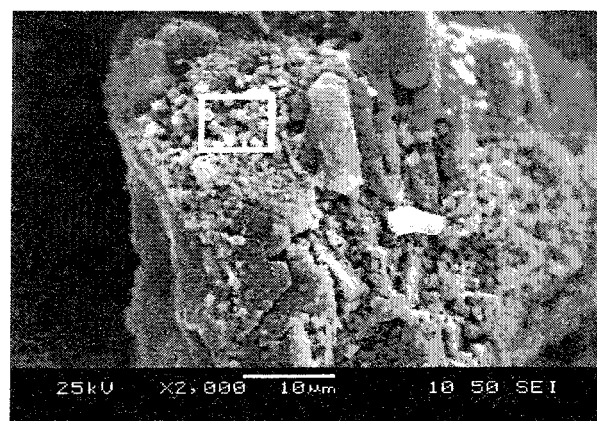


Рис. 9. Локальный состав внутри квадрата, вес. %

O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
36,39	0,94	4,86	6,71	1,15	13,22	36,73

По результатам анализа минералогическую основу наростов составляют различные модификации кремнезема α -кварц, β -кварц, α -тридимит, β -кристобалит. Кроме них, в составе наростов об-

наружены соединения, содержащие марганец (тефроит Mn_2SiO_4 , браунит $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$), корунд Al_2O_3 и α -железо.

Проведенный анализ позволяет выдвинуть не-

сколько версий образования наростов неметаллических фаз:

1) состав нароста связан с составом металла и количеством, находящихся в нем сильных раскислителей (Са, Al);

2) образование нароста связано с односторонней инъекцией кислорода на поверхность струи металла, что приводит к зарождению мелкодисперсного слоя оксидов железа. Последующий рост нароста связан с взаимодействием избыточного содержания кальция и алюминия с кислородом, который поступает внутрь струи с её поверхности, а также со снижением температуры струи и возникновением избыточных концентраций кислорода, алюминия, кальция и кремния, что приводит к образованию растущих поперек струи тугоплавких кристаллов;

3) механизм образования нароста напоминает выделение избыточной фазы из пересыщенных растворов;

4) затягивание канала стакана наблюдается вследствие образования вязкого контактного слоя, адгезия которого к огнеупору больше, чем к стали.

Заращение стаканов углеродистой системы меньше, чем оксидных, но и углеродистые стаканы заращаются. Независимо от состава стакана, его заращение связано с теплопроводностью. В более теплопроводных огнеупорах наблюдается резкое снижение температуры поверхности, что ускоряет заращение. Для уменьшения заращения стаканов рекомендуется некоторое увеличение температуры стали перед разливкой, увеличение диаметра канала стакана и продувка стали аргоном. Первые две рекомендации связаны с режимом работы МНЛЗ и не всегда могут быть реализованы. Инертный газ вдувают непосредственно в пористый стакан, или через пробку стопора, или в неподвижную плиту шибберного затвора. Несмотря на широкие возможности продувки, полностью предотвратить заращение стакана не удастся.

Исходя из анализа литературы по данному вопросу и проведенным исследованиям, можно предложить некоторые пути уменьшения образования наростов.

1. Необходимо уменьшить окисление струи металла между промежуточным ковшом и кристаллизатором путем уплотнения зазора между стаканом-дозатором и погружным стаканом. Через этот зазор возможно инъецирование кислорода из подсосываемого воздуха.

2. Окисление элементов-раскислителей стали возможно кислородом, находящимся в порах, и кислородом, доставляемым по порам из окружающего воздуха (фильтрация). Этот процесс имеет место при наличии открытой пористости в окисных стаканах (магнезитовых, шамотных, циркониевых и др.) и дозаторах (цирконовых, из двуокиси циркония и др.) [10]. Необходимо использовать газоплотные огнеупоры с тем, чтобы снизить

диффузию кислорода через разливочную керамику. Для различных марок сталей необходимо использовать химически инертную керамику из плавящихся огнеупоров.

3. Для каждой марки стали необходимо подбирать режим раскисления. Нельзя допускать избыточных количеств кальция и особенно алюминия в металле, чтобы избежать образования тугоплавких неметаллических включений в жидком металле. Необходимо также следить и за режимом магния.

Литература

1. Гаук Ф., Петшике Ю. Износ погружных стаканов и образование отложений глинозема при непрерывной разливке стали// Огнеупоры для МНЛЗ: Тр. конф. – М.: Металлургия, 1986. – С. 62–75.
2. *Preventions of Nozzle During Clogging the Continuous Casting of Al-Killed Steels / V. Yves, C. Bert, B. Bart et al. // Steelmaking Conference Proceedings. – 2000. – P. 175–181.*
3. *Затягивание графитсодержащих погружных стаканов при разливке стали на МНЛЗ / Л.М. Аксельрод, М.Р. Барановский, Г.Г. Мельникова и др.// Огнеупоры. 1991. №12. – С. 29–33.*
4. *Процессы непрерывной разливки: Монография/ А.Н. Смирнов, В.Л. Пилюшенко, А.А. Минаев и др. – Донецк: ДонНТУ. – 2002. – 536 с.*
5. Катаока С. Развитие огнеупоров для сталеплавильного производства в Японии// Тайкабуцу. – 1996. – Т. 48. – № 5. – С. 212–227.
6. Очагова И.Г. Совершенствование глиноземографитовых погружных стаканов для УНРС в Японии// Новости черной металлургии за рубежом. – 1995. – № 4. – С. 150–159.
7. *Предотвращение зарастания каналов сталеразливочных ковшей/ С.А. Горбовский, С.В. Казаков, С.В. Ефимов и др.// Сталь. – 2003. – № 12. – С. 16–18.*
8. *Применение отечественных составных стаканов-дозаторов в промежуточных ковшах МНЛЗ с малым сечением кристаллизатора/ Хашид Саед Раза, В.В. Примаченко, А.Г. Караулов и др.// Сталь. – 2002. – № 8. – С. 43–44.*
9. *Разработка материалов для внешней поверхности погружных стаканов УНРС, стойких к адгезии глинозема. Development of anti-alumina build-up materials for inner surface of continuous caster submerged entry nozzle / Ohno F., Murol T., Oguri K.// Journal of the Technical Association of Refractories, Japan. – 2002. – 22. №1. – С. 63–66. Англ. ОАО «Черметинформация». Новости черной металлургии за рубежом. – 2003. – № 1. – С. 87–90.*
10. Устьянцев В.М. Взаимодействие стаканов с жидкой сталью// Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками: Отраслевой тематический сб. науч. тр. – Л., 1978. – С. 52–58.

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ПОЛЫХ СЛИТКАХ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

А.Н. Суров, В.И. Потапов, М.С. Бугаев

Одним из перспективных направлений производства труб большого диаметра для особо ответственных трубопроводов является изготовление их из полых слитков путем раскатки. Полые слитки из нержавеющей и плоходеформируемых сталей производятся электрошлаковой технологией в специальных печах с двумя кристаллизаторами (внешним и внутренним). При раскатке таких слитков очень важно, чтобы стенка полого слитка была однородной структуры, не содержала дефектов в виде расслоений, наплывов и т.д. Поэтому при наплавлении слитка методом электрошлакового переплава (ЭШП) требуется строго выдерживать комплекс технологических параметров – ток переплава, глубину ванны, температуру охлаждающего теплоносителя и др. Поэтому для оперативного управления процессом наплавления слитка, оптимизации в данной работе рассматривается задача по разработке математической модели теплофизических процессов печи ЭШП с двумя кристаллизаторами. В работах [1] и [2] рассмотрена подобная задача, но с одним кристаллизатором.

Печь ЭШП с внутренним и внешним водоохлаждаемыми кристаллизаторами схематично изображены на рис. 1. В коаксиальном зазоре между кристаллизаторами наплавляется слиток. Расходуемые электроды (восемь штук) равномерно распределены в коаксиальном пространстве печи. Диаметры кристаллизаторов внешнего и внутреннего, соответственно равны 580 мм и 400 мм. Качество металла в слитках вторичного переплава во многом определяется направленной кристаллизацией, управление которой представляется возможным путем изменения теплофизических условий.

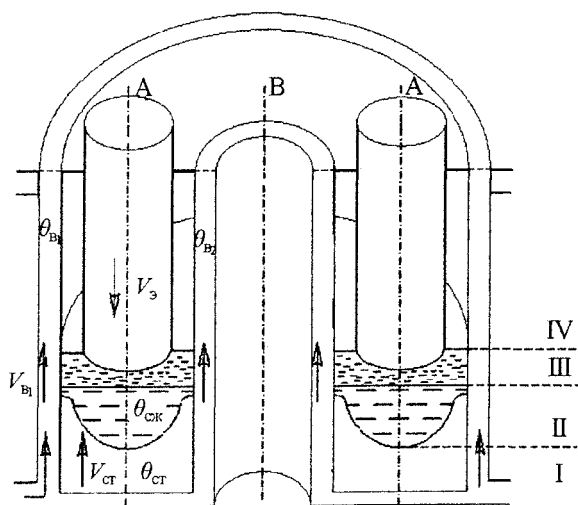


Рис. 1. Схема печи ЭШП для получения полого слитка в разрезе

Математическое моделирование теплофизических процессов и рассматривается в данной работе.

Печь со сплошным слитком была симметрична относительно оси А, поэтому было три дифференциальных уравнения в системе, описывающих связь между соответственно: вода, стенка и *i*-й слой, где *i* = 1, 2, 3, 4; 1 – слой слитка твердого, 2 – слитка жидкого, 3 – шлака, 4 – электрода. Печь с полым слитком симметрична относительно оси В, поэтому система состоит из пяти дифференциальных уравнений энергии, описывающих связь между средами соответственно: вода внешнего слоя (v_1), стенка (c_1), *i*-й слой, стенка (c_2) и вода внутреннего слоя (v_2).

При выводе уравнений приняты допущения: теплофизические параметры воды, стенки кристаллизатора, электрода, слитка не зависят от температуры, отсутствует диссипация энергии. Теплообмен аппарата ЭШП с внешней средой отсутствует. Ввиду цилиндрической формы печи ЭШП рассматривается осесимметричная задача.

Итак, с учетом принятых допущений, уравнения энергии для области $D_1 = \{x, t: 0 < x \leq z, 0 < t \leq t_k\}$ запишем в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta_{v_1}}{\partial t} + v_{v_1} \frac{\partial \theta_{v_1}}{\partial x} = K_{v_1, c_1} (\theta_{c_1} - \theta_{v_1}) + a_{v_1} \frac{\partial^2 \theta_{v_1}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{c_1}}{\partial t} = K_{c_1, v_1} (\theta_{v_1} - \theta_{c_1}) + K_{c_1, st} (\theta_{st} - \theta_{c_1}) + a_{c_1} \frac{\partial^2 \theta_{c_1}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{st}}{\partial t} + v_{st} \frac{\partial \theta_{st}}{\partial x} = K_{st, c_1} (\theta_{c_1} - \theta_{st}) + K_{st, c_2} (\theta_{c_2} - \theta_{st}) + \\ + a_{st} \frac{\partial^2 \theta_{st}}{\partial x^2} + a_{st} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \theta_{st}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta_{st}}{\partial r^2} \right); \\ \frac{\partial \theta_{c_2}}{\partial t} = K_{c_2, v_2} (\theta_{v_2} - \theta_{c_2}) + K_{c_2, st} (\theta_{st} - \theta_{c_2}) + a_{c_2} \frac{\partial^2 \theta_{c_2}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{v_2}}{\partial t} \pm v_{v_2} \frac{\partial \theta_{v_2}}{\partial x} = K_{v_2, c_2} (\theta_{c_2} - \theta_{v_2}) + a_{v_2} \frac{\partial^2 \theta_{v_2}}{\partial x^2}. \end{cases} \quad (1)$$

$$D_2 = \{x, t: z \leq x < p, t > 0\};$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta_{v_1}}{\partial t} + v_{v_1} \frac{\partial \theta_{v_1}}{\partial x} = K_{v_1, c_1} (\theta_{c_1} - \theta_{v_1}) + a_{v_1} \frac{\partial^2 \theta_{v_1}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{c_1}}{\partial t} = K_{c_1, v_1} (\theta_{v_1} - \theta_{c_1}) + K_{c_1, st} (\theta_{st} - \theta_{c_1}) + a_{c_1} \frac{\partial^2 \theta_{c_1}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{жк}}{\partial t} + v_{жк} \frac{\partial \theta_{жк}}{\partial x} = K_{жк, c_1} (\theta_{c_1} - \theta_{жк}) + \\ + K_{жк, c_2} (\theta_{c_2} - \theta_{жк}) + a_{жк} \frac{\partial^2 \theta_{жк}}{\partial x^2} + a_{жк} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \theta_{жк}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta_{жк}}{\partial r^2} \right); \\ \frac{\partial \theta_{c_2}}{\partial t} = K_{c_2, v_2} (\theta_{v_2} - \theta_{c_2}) + K_{c_2, жк} (\theta_{жк} - \theta_{c_2}) + a_{c_2} \frac{\partial^2 \theta_{c_2}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{v_2}}{\partial t} \pm v_{v_2} \frac{\partial \theta_{v_2}}{\partial x} = K_{v_2, c_2} (\theta_{c_2} - \theta_{v_2}) + a_{v_2} \frac{\partial^2 \theta_{v_2}}{\partial x^2}. \end{cases} \quad (2)$$

$$D_3 = \{x, t: p < x < d, t > 0\};$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta_{B_1}}{\partial t} + v_{B_1} \frac{\partial \theta_{B_1}}{\partial x} = K_{B_1, C_1} (\theta_{C_1} - \theta_{B_1}) + a_{B_1} \frac{\partial^2 \theta_{B_1}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{C_1}}{\partial t} = K_{C_1, B_1} (\theta_{B_1} - \theta_{C_1}) + K_{C_1, \text{ш}} (\theta_{\text{ш}} - \theta_{C_1}) + a_{C_1} \frac{\partial^2 \theta_{C_1}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{\text{ш}}}{\partial t} + v_{\text{ш}} \frac{\partial \theta_{\text{ш}}}{\partial x} = K_{C_1, \text{ш}} (\theta_{\text{ш}} - \theta_{C_1}) + K_{C_2, \text{ш}} (\theta_{\text{ш}} - \theta_{C_2}) + \\ + a_{\text{ш}} \frac{\partial^2 \theta_{\text{ш}}}{\partial x^2} + a_{\text{ш}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \theta_{\text{ш}}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta_{\text{ш}}}{\partial r^2} \right); \\ \frac{\partial \theta_{C_2}}{\partial t} = K_{C_2, B_2} (\theta_{B_2} - \theta_{C_2}) + K_{C_2, \text{ш}} (\theta_{\text{ш}} - \theta_{C_2}) + a_{C_2} \frac{\partial^2 \theta_{C_2}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{B_2}}{\partial t} \pm v_{B_2} \frac{\partial \theta_{B_2}}{\partial x} = K_{B_2, C_2} (\theta_{C_2} - \theta_{B_2}) + a_{B_2} \frac{\partial^2 \theta_{B_2}}{\partial x^2}. \end{cases} \quad (3)$$

$$D_4 = \{x, t: d < x < l, x > 0\};$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta_{B_1}}{\partial t} + v_{B_1} \frac{\partial \theta_{B_1}}{\partial x} = K_{B_1, C_1} (\theta_{C_1} - \theta_{B_1}) + a_{B_1} \frac{\partial^2 \theta_{B_1}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{C_1}}{\partial t} = K_{C_1, B_1} (\theta_{B_1} - \theta_{C_1}) + K_{C_1, \text{э}} (\theta_{\text{э}} - \theta_{C_1}) + a_{C_1} \frac{\partial^2 \theta_{C_1}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{\text{э}}}{\partial t} - v_{\text{э}} \frac{\partial \theta_{\text{э}}}{\partial x} = K_{\text{э}, C_1} (\theta_{C_1} - \theta_{\text{э}}) + K_{\text{э}, C_2} (\theta_{C_2} - \theta_{\text{э}}) + \\ + a_{\text{э}} \frac{\partial^2 \theta_{\text{э}}}{\partial x^2} + a_{\text{э}} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \theta_{\text{э}}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta_{\text{э}}}{\partial r^2} \right); \\ \frac{\partial \theta_{C_2}}{\partial t} = K_{C_2, B_2} (\theta_{B_2} - \theta_{C_2}) + K_{C_2, \text{э}} (\theta_{\text{э}} - \theta_{C_2}) + a_{C_2} \frac{\partial^2 \theta_{C_2}}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial \theta_{B_2}}{\partial t} \pm v_{B_2} \frac{\partial \theta_{B_2}}{\partial x} = K_{B_2, C_2} (\theta_{C_2} - \theta_{B_2}) + a_{B_2} \frac{\partial^2 \theta_{B_2}}{\partial x^2}. \end{cases} \quad (4)$$

Начальные условия:

$$\theta^i(x, r, 0) = \theta^i(x, r), \quad \theta^i = [\varphi_{B_1}, \varphi_{B_2}, \varphi_{C_1}, \varphi_{C_2}, \varphi_i]^T, \quad i = 1, 2, 3, 4;$$

$$r_1 \leq r \leq r_2; \quad Z(0, r) = Z_0, \quad Z_0 = [0, 0, 0, Z(r)]^T;$$

$$\Delta(0, r) = \Delta_0, \quad \Delta_0 = [0, 0, 0, \Delta(r)]^T;$$

на подвижной границе фазового перехода слиток твердый – слиток жидкий

$$\rho_{\text{ст}} q z_t = \lambda_{\text{ст}} [\theta_{\text{ст}}(z - 0, t)]_x - \lambda_{\text{сж}} [\theta_{\text{сж}}(z + 0, t)]_x,$$

на подвижной границе шлак – электрод

$$\rho_{\text{ш}} q \Delta_t = \lambda_{\text{ш}} [\theta_{\text{ш}}(p + \Delta - 0, t)]_x - \lambda_{\text{э}} [\theta_{\text{э}}(c + \Delta + 0, t)]_x.$$

Условия на границах областей D_i :

$$\theta^i(0, r, 0) = T_{\text{пл}};$$

$$\theta^i(0, r, t) = \psi^i(r, t), \quad \psi^i = [\psi_{B_1}, \psi_{B_2}, \psi_{C_1}, \psi_{C_2}, \psi_{\text{ст}}]^T;$$

$$\theta_x^{iV}(l, r, t) = 0; \quad \lambda_{\text{ст}} [\theta_{\text{ст}}(0, r, t)]_x = \alpha_{\text{ст}, C_1} [\theta_{\text{ст}}(0, r, t) - \theta_{C_1}], \quad i = 1, 2;$$

$$\theta_{\text{ст}}(z - 0, r, t) = \theta_{\text{сж}}(z + 0, r, t) = T_{\text{пл}};$$

$$\theta_{\text{сж}}(p, r, t) = T_{\text{ш}};$$

$$\theta_r^i(x, r_1, t) = [0], \quad \theta_r^i(x, r_2, t) = [0], \quad \theta^i = [\theta_{\text{ст}}, \theta_{\text{сж}}, \theta_{\text{ш}}, \theta_{\text{э}}]^T;$$

$$\Lambda [\theta^{iV}(x, r, t)]_x = \alpha_i [\theta^{iV}(x, R, t) - \theta_c], \quad i = 1, 2;$$

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{\text{ст}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\text{сж}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\text{ш}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_{\text{э}} \end{bmatrix}; \quad \alpha_i = \begin{bmatrix} \alpha_{\text{ст}, C_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\text{сж}, C_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\text{ш}, C_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_{\text{э}, C_1} \end{bmatrix}; \quad i = 1, 2;$$

$$\theta^i(d, r, t) = T_{\text{ш}};$$

$$\theta_{\text{ш}}(p + \Delta - 0, r, t) = \theta_{\text{э}}(p + \Delta + 0, r, t) = T_{\text{пл}};$$

$$Q = I^2 R_{\text{ш}};$$

$$K_{2,4} = \frac{\sigma p_4 (\theta_3 + 273)^4 - (\theta_c + 273)^4}{\rho_4 c_4 \gamma_4 (\theta_3 - \theta_c)}; \quad K_{ij} = \frac{\alpha_{ij} p_i}{\rho_i c_i S_i}.$$

В уравнениях приняты обозначения:

индексы $B_1, B_2, C_1, C_2, \text{ст}, \text{сж}, \text{ш}, \text{э}$ у соответствующих параметров относятся к воде, стенкам, слитку твердой фазы, слитку жидкой фазы, шлаковой ванне, электроду; $i = 1, j = \text{ст}; i = 2, j = \text{сж};$

$$i = 3, j = \text{ш}; i = 4, j = \text{э};$$

$\theta_{B_1}, \theta_{B_2}, \theta_{C_1}, \theta_{C_2}, \theta_{\text{ст}}, \theta_{\text{сж}}, \theta_{\text{ш}}, \theta_{\text{э}}$ – соответствующие температуры сред, °С;

$\rho_i, c_i, \lambda_i, a_i$ – соответственно плотность, кг/м³; удельная теплоёмкость, Дж/(кг·град); теплопроводность, Вт/(м·град); температуропроводность i -й среды, м²/с;

α_{ij}, p_i, S_i – соответственно коэффициент теплоотдачи между i -й и j -й средой, Вт/(м²·град); периметр раздела, м; площадь поперечного сечения i -й среды, м²;

V_i – скорость движения i -й среды, м/с;

x, r, t, z, Δ, p – соответственно текущие координаты по длине, м; радиусу аппарата, м; время, с; координата подвижной границы в слитке, м; координата подвижной границы в электроде и граница между электродом и жидкой ванной, м;

$T_{\text{пл}}, T_{\text{ш}}$ – соответственно температуры плавления и шлаковой ванны, °С;

q – теплота кристаллизации, Дж/кг;

$\varphi_i, \psi_i, -$ известные распределения температур по соответствующим координатам;

m – номер коаксиального слоя для слитка;

σ – коэффициент лучеиспускания.

Термодинамические соотношения, замыкающие эту систему, такие, как зависимость коэффициента теплоотдачи от режима течения воды, коэффициента излучения и др., взяты из экспериментальных данных, полученных разными авторами.

Системы уравнений (1)–(4) решены численными методами с использованием метода конечных разностей.

На рис. 2 приведены некоторые результаты расчетов температурного поля в шлаковой ванне по полученной модели.

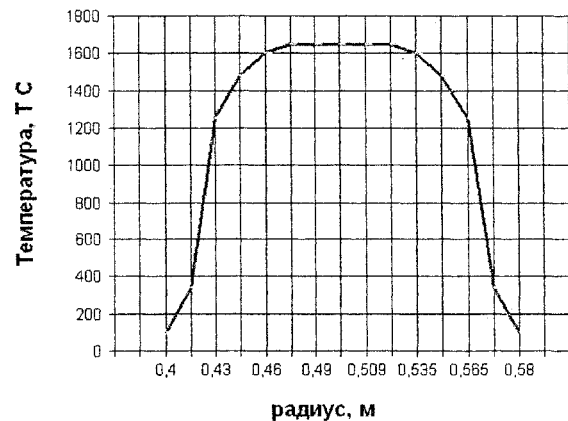


Рис. 2. Распределение температуры в коаксиальном зазоре для шлаковой ванны при $r_1=0,4$ и $r_2=0,58$ для времени $t = 2,5$ ч по радиусу

Решение систем (1)–(4) позволяет определять температуру в процессе ЭШП в любой точке аппарата и в каждый момент времени.

Полученная в работе математическая модель тепловой работы печи ЭШП может быть основой разработки системы управления вторичным переплавом с целью экономии электроэнергии и повышения качества металла.

Литература

1. Потапов В.И., Торопов Е.В., Суров А.Н., Андрианова Р.А. Теплофизические процессы при электрошлаковом переплаве // *Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Теплофизика технологических процессов»*. – Рыбинск: Изд-во РГГА, 2005.

2. Потапов В.И. *Математические модели теплофизических процессов в объектах многослойной структуры*. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 270 с.

3. Потапов В.И., Роцин В.Е., Торопов Е.В. и др. *Математическое моделирование теплофизических процессов при электрошлаковом переплаве трубчатых электродов // Труды второй всероссийской научной конференции «Математическое моделирование и краевые задачи»*. – Самара: Изд-во САМГТУ, 2005. – Ч. 2. – 208–211 с.

4. Йоши С., Митчелл А. *Тепловые процессы при ЭШП // Электрошлаковый переплав*. – 1973. – 138–180 с.

О РАСЧЕТЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

Н.А. Игизьянова, В.И. Потапов

Необходимость расчетов электромагнитных процессов, происходящих при ЭШП, обусловлена рядом причин, среди которых выделяется эффект воздействия пондеромоторных сил на шлаковую и жидкометаллическую ванны. Он возникает при постоянном токе и оказывает сильное негативное влияние на характер плавления электрода и состояние шлаковой и металлической ванны во время процесса переплава – электрод оплавляется неравномерно, а положение шлаковой и металлической ванн изменяется, что затрудняет нормальное протекание переплавного процесса. Поэтому исследование причин этого явления является актуальным. Перспективным методом изучения электромагнитных процессов является математическое моделирование с применением компьютерных технологий. В данной работе рассматриваются в определенной последовательности некоторые этапы решения поставленной задачи.

Ввиду цилиндрической формы печи ЭШП (рис. 1.) рассматривается осесимметрическая задача [1].

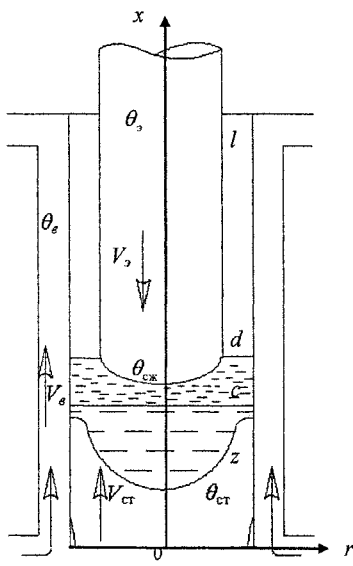


Рис. 1. Схема печи ЭШП

Уравнения, описывающие электромагнитные процессы в электроде, шлаковой ванне, в стационарном электромагнитном поле имеют вид:

1. Для описания поля потенциалов U используется уравнение Лапласа в цилиндрических координатах

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0. \quad (1)$$

Граничные условия имеют вид:

на свободной поверхности шлаковой ванны при

$$z = d, r = r_3 \dots R, \frac{\partial U}{\partial z} \Big|_d = 0; \quad (2)$$

в области входа электрода в шлаковую ванну при

$$z = d, r = 0 \dots r_3, \frac{\partial U}{\partial z} \Big|_3 = -\frac{j_3}{\sigma}, \quad (3)$$

где j_3 – плотность тока на пятне электрода, кА/м^2 ; r_3, R – радиусы электрода и кристаллизатора, м; I_3 – ток в электроде, кА ;

в нижней области зоны:

$$z = c, r = 0 \dots R, \quad (4)$$

где c – координаты поверхности жидкометаллической ванны.

При численной реализации уравнений (1)–(4) использовался метод конечных разностей.

На рис. 2 приведено распределение потенциала в трех верхних слоях шлаковой ванны. При этом электрод касается своим нижним концом поверхности шлака. Из графика видно равномерное распределение значений напряжения электрического поля по всей поверхности электрода и шлака, за исключением центра кристаллизатора и границы раздела электрод – шлак.

2. По известному электрическому потенциалу определяется напряженность \vec{E} электрического поля [2]

$$\vec{E} = -\nabla U, \text{ т.е. } \vec{E} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{n}}, \quad E_r = -\frac{\partial U}{\partial r}, \quad E_\varphi = -\frac{\partial U}{r \partial \varphi},$$

$$E_z = -\frac{\partial U}{\partial z} \text{ и } |\vec{E}| = \sqrt{E_r^2 + E_\varphi^2 + E_z^2}, \quad (5)$$

где \vec{n} – нормаль к боковой поверхности ванны.

На рис. 3 представлено распределение модулей векторов напряженности электрического поля в двух верхних слоях шлаковой ванны. Здесь, как и в случае распределения потенциала, наблюдается ярко выраженный эффект «всплеска» в том же самом диапазоне. Это вполне закономерно, т.к. напряжение и напряженность электрического поля имеют одинаковую природу. Однако наблюдается и существенное отличие, заключающееся в том, что резкий «скачок» напряженности имеет место лишь в верхнем слое, т.е. на поверхности зоны электрод – шлак.

3. Вычисляется плотность \vec{j} электрического тока [3]:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (6)$$

где σ – коэффициент электропроводности шлака, $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$.

Характер распределения плотности электрического тока аналогичен двум предыдущим распределениям.

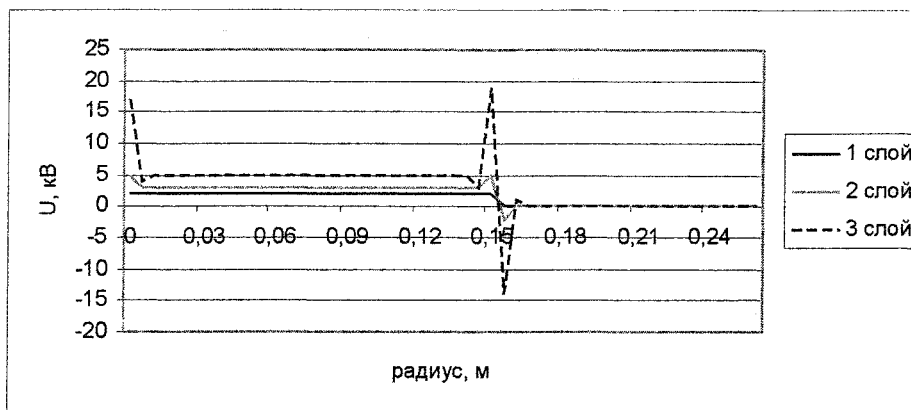


Рис. 2. Распределение поля потенциалов по радиусу в шлаковой ванне и по слоям

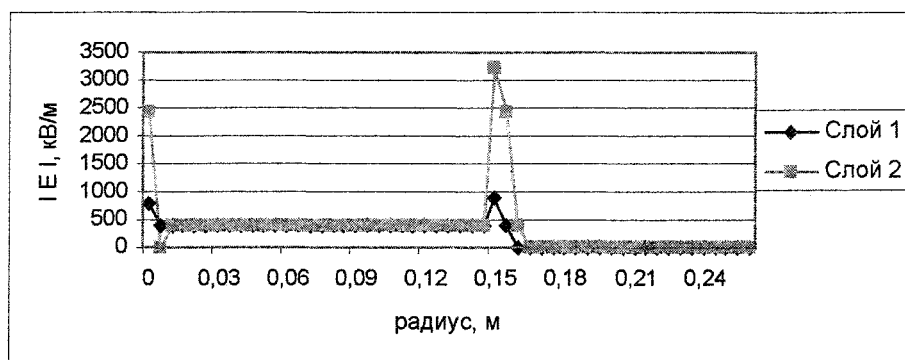


Рис. 3. Распределение абсолютных значений векторов напряженности электрического поля

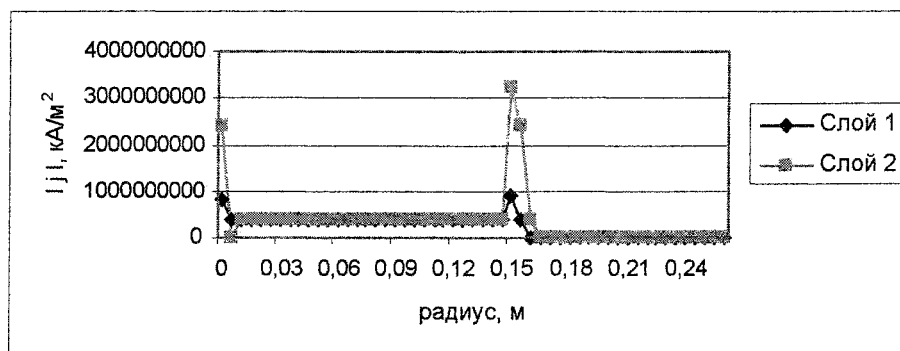


Рис. 4. Распределение абсолютных значений векторов плотности электрического тока

Полученные в работе характеристики электромагнитных процессов могут быть использованы при расчете пондеромоторных сил.

Литература

1. Потапов В.И., Игизьянова Н.А. Математическое моделирование тепловых и электромагнитных процессов при электрошлаковом переплаве // Теория и технология металлургического производства. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. В.Н. Носова», 2005. – Вып. 5. – С. 231–236.
2. Ячиков И.М., Портнова И.В., Манагаров В.Н. Моделирование электромагнитных процессов в ванне дуговых печей постоянного тока // Новые программные средства для предприятий Урала. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ им. В.Н. Носова», 2004. – С. 115–122.
3. Жукова Е.И., Пасько А.Н. О задаче определения пондеромоторных сил в трехмерном теле произвольной формы в стационарном электромагнитном поле // Математическое моделирование и крайевые задачи. – Самара: СГТУ, 2005. – С. 100–102.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ОКСИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

*С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, С.М. Лукавый,
В.В. Дьячук, Д.А. Жеребцов, Д.А. Винник*

Введение

Основопологающими требованиями при конструировании механической части любых ростовых установок, в особенности высокотемпературных, являются два: обеспечение долговременной стабильности геометрических размеров теплового узла и обеспечение равномерности вращательного и поступательного движений кристалла.

В соответствии с этим для тепловой схемы принято априори, что нагреватель и внутренние элементы экранной системы должны быть выполнены из вольфрама, и нагреватель должен иметь форму цилиндра.

При разработке данной ростовой установки была использована хорошо зарекомендовавшая себя печь, которая использовалась ранее для высокотемпературного дифференциального термического анализа [1–3]. Значительная переделка коснулась только формы нагревателя, экранной системы, частично медных токоподводов и верхней крышки. Для исключения герметичного ввода, представляющего собой главный источник неравномерности движения кристалла, вся кинематическая схема, включая двигатели, помещена в сообщающийся с печью объем.

Описание высокотемпературной печи установки

Конструкция печи показана на рис. 1. Основание 1 и корпус 2 печи выполнены водоохлаждаемыми. Два медных токоподвода 3, также водоохлаждаемые, установлены в основании и герметизируются снаружи резиновыми 4, а с внутренней стороны печи – фторопластовыми 5 уплотнениями, причем последние, во избежание деформации, установлены в латунных чашках 6. Это основа, сохранившаяся от предыдущей конструкции.

С целью обеспечения возможности оперативного изменения конфигурации теплового узла дальнейшие токоподводящие части выполнены следующим образом. К токоподводам посредством шпилек 7 и гаек 8 притянуты медные плиты 9, имеющие в плане вид прямоугольников, в которых, в свою очередь, на резьбовых соединениях установлены две медные стойки 10, смещенные в разные стороны от общей продольной оси деталей 9 (это обусловлено только удобством исполнения). Для упрощения рисунка показана одна из них. На верхнем торце одной из стоек закреплен спай термомпары (не показана) для контроля температуры этих деталей в процессе работы. От верхних же торцов стоек выведены не показанные на рисунке проводники, с которых снимается сигнал напряжения непосредственно на нагревателе.

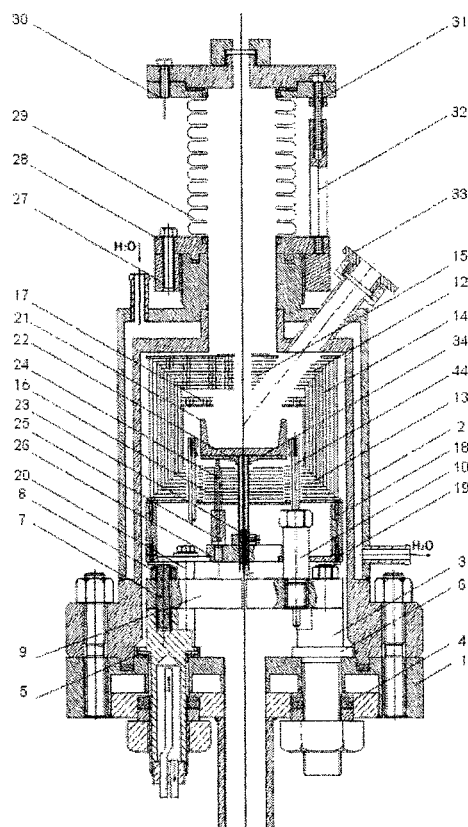


Рис. 1. Общее устройство печи (пояснения см. в тексте)

Внутренние каналы в стойках 10 выполнены с размером 4,00 мм и обеспечивают скользящую посадку калиброванных вольфрамовых прутков 11, являющихся собственно токоподводами нагревателя, который имеет вид кольца высотой 10 мм и диаметром 63 мм при толщине ленты 1 мм. Кольцо вставляется в прорези в верхней части прутков и спаивается с ними молибденом. Нагреватель в сборе показан на рис. 2. Прутки 11 фиксируются в стойках 10 двумя болтами М4 каждый (не показаны).

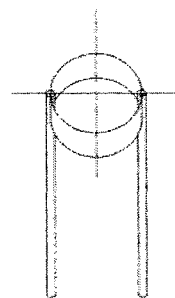


Рис. 2. Нагреватель с токоподводами

Экранная система выполнена главным образом из молибденового листа толщиной 0,2 мм и состоит из верхней и нижней крышек 12 и 13, коаксиальной цилиндрической боковой части 14, верхнего 15 и нижнего 16 вкладышей и промежуточной экранной крышки 17.

Посредством изменения просвета в деталях 15 и 17, а также изменением количества составляющих их листов предполагается изменять осевой градиент температуры при выращивании кристалла, не затрагивая всю остальную конструкцию. Первый внутренний экран сделан из вольфрама. Несущими элементами всей экранной системы являются верхняя и нижняя пластины, выполненные из титанового листа толщиной 1 мм.

Экранная система на шести стойках 18 установлена на опорной пластине 19, которая также посредством (трех) стоек 20 устанавливается на основании печи. Размеры нагреваемого объема позволяют разместить в нем тигель 21 из молибдена или вольфрама диаметром до 55 мм и высотой до 40 мм.

Тигель устанавливается на молибденовом столике 34, который центруется в печи посредством насадки 22 термопарной трубки 23. Последняя не является опорным элементом; «ножками» столика служат три вольфрамовых прутка 24, входящие во втулки 25, ввернутые, в свою очередь, в промежуточную шайбу 26 в центральном отверстии опорной пластины 19. Спай термопары ВР-5/20 находится в непосредственном контакте с донной частью тигля.

Верхняя часть печи имеет резьбовое соединение с шайбой 27, служащей для герметизации крышек, которые могут иметь различную конструкцию. В данном случае на шайбе расположен узел, состоящий из нижней пластины 28, сиффона 29 и верхней пластины 30, к которой крепится устройство для вытягивания и вращения кристалла (на рисунке показана сменная крышка с гляделкой). Верхняя пластина имеет возможность регулирования наклона, что нужно для точной центровки затравок в тигле и достигается за счет вворачивания на различную глубину болтов 31 в три стойки 32.

Для наблюдения за процессом роста кристаллов печь снабжена гляделкой 33.

Газовая система состоит из форвакуумного и диффузионного насосов, системы вентиляций, позволяющих производить откачку печи и напуск нейтрального газа, термопарной и ионизационной манометрических ламп и вакуумметра ВИТ-2П. Газовая система не имеет особенностей, поэтому в данной статье не описывается.

При напуске 1 ата аргона и плавлении в тигле образца Al_2O_3 (2050 °С) потребляемая печью мощность составляет 4 кВт (напряжение на нагревателе около 4 В), при этом остается запас для увеличения мощности примерно до 10 кВт. Работа печи при температурах 2000–2100 °С вполне устойчива; не наблюдается сильного испарения материалов

нагревателя и экранов; греющиеся элементы сохраняют свои геометрические размеры.

Описание устройства вытягивания-вращения

Общий вид устройства вытягивания-вращения (УВВ) показан на рис. 3. Несущим элементом конструкции является крышка 1, устанавливаемая непосредственно на печь (см. рис. 3). Труба 2, соединяющая объемы печи и УВВ, уплотняется посредством накидной гайки 3 и фторопластового кольца 4; с основанием 5 она соединена сварным швом. В основании установлены три направляющих стойки 6 (показаны две) из калиброванного прутка диаметром 6 мм, которые в верхней части фиксируются в опорной площадке 7 редуктора 8 лифта. Редуктор приводится в движение шаговым микродвигателем 9 типа SPM 60 DP (20 шагов на оборот), установленным на стойках 10. Вал двигателя соединен с ведомым валом редуктора эластичной муфтой 11.

Ведущий вал редуктора приводит во вращение ходовой винт 12 (латунь, полированная резьба М6×0,75), который своим нижним проточенным хвостовиком фиксируется в шарикоподшипнике 13. Ответной резьбовой деталью является втулка 14, закрепленная на каретке (см. также рис. 4).

Несущими элементами каретки являются верхняя и нижняя пластины 15 и 16, жестко связанные тремя призонными стойками 17 (показана одна). На верхней пластине закреплены коллекторный микродвигатель типа FF-030 (18) и редуктор 19. Вал двигателя жестко связан с деталью 20, представляющей собой шестерню с удлиненным хвостовиком, вращающую ведомую шестерню редуктора (пунктир). На деталь 20 напрессован диск с 36 прорезями, пересекающими световой поток в оптопаре 22. Эта оптопара является элементом схемы стабилизации скорости вращения двигателя.

Выходной вал редуктора через диск 23 со срезанным сегментом и ввернутый в него палец 24 приводит во вращение шток 25, в нижней части которого, находящейся уже в печном пространстве, через переходные вольфрамовые элементы крепится затравка монокристалла.

На верхнюю часть штока накручена гайка 26, к которой через тонкие фторопластовые прокладки подпружинен ведомый диск 27, имеющий на штоке скользящую посадку. Все вместе эти элементы образуют фрикционное устройство: при остановке штока диск 27 продолжает вращаться, препятствуя повреждению механизма.

Диск 28 с 24 прорезями, пересекающими световой поток оптопары 29, вращается или останавливается вместе со штоком. Эта конструкция предназначена для слухового контроля равномерности вращения кристалла и оказалась весьма полезной для реализации метода Киропулоса. Периодический сигнал, возникающий на коллекторе фототранзистора оптопары и подающийся на

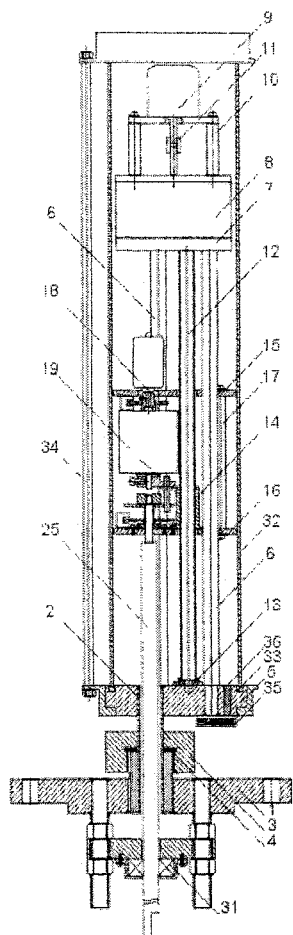


Рис. 3. Общий вид устройства вытягивания-вращения

вспомогательную схему преобразования напряжения в частоту, приводит к возникновению периодического звукового сигнала. Нарушение периодичности означает, что выросший кристалл при вращении начинает тормозиться стенками тигля, т.е. процесс подошел к завершению.

Фиксация оси вращения штока осуществляется двумя подшипниками 30 и 31, один из которых установлен на каретке, а другой – на крышке печи. В обоих подшипниках шток имеет скользящую посадку.

Вся конструкция УВВ заключена в кварцевый цилиндр 32, уплотняющийся резиновыми прокладками 33 при затягивании трех стяжных шпилек 34 (показана одна).

Разъем 35 для подключения УВВ к схеме управления закреплен на основании 5; проводники герметизируются в канале 36 эпоксидной смолой.

На рисунках 3 и 4 не обозначены номерами некоторые второстепенные элементы, назначение которых понятно без объяснений.

Заключение

Описываемое устройство разработано и изготовлено применительно к одной конкретной цели: выращиванию монокристаллов (преимущественно

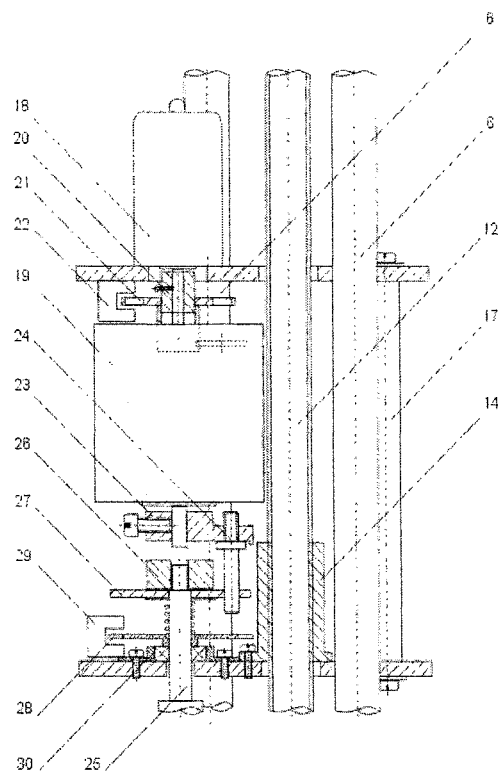


Рис.4. Каретка устройства вытягивания-вращения

высокотемпературных оксидов) по методу, имеющему наибольшее число сходных черт с методом Киропулоса. Предусмотрена возможность выращивания не из расплава, а (формально) из раствора, в котором растворителем выступает один из компонентов соединения, вводимый в очень небольшом избытке относительно стехиометрии. Метод Киропулоса не предусматривает вытягивания кристалла, но есть основания полагать, что это вытягивание (с очень малой скоростью, порядка 0,1–0,5 мм/ч), привносящее один из главных элементов метода Чохральского, позволит добиться увеличения массы выращиваемых кристаллов. Таким образом, точно классифицировать метод, совмещающий элементы методов Киропулоса (расплав), Чохральского (расплав) и флюсового (раствор), трудно.

Проведенные на данной ростовой установке опыты показали, что конструкция печи обеспечивает долговременную стабильность геометрических размеров теплового узла. Устройство вытягивания-вращения обеспечивает плавное, без рывков, вращение кристалла со скоростью 0,8–10 об/мин. Неравномерность скорости вращения на радиусе 15 см визуально незаметна. Ход каретки – 100 мм и может быть легко увеличен путем изменения

размеров УВВ. При максимальной скорости перемещения каретки 135 мм/час и 100-кратном оптическом увеличении в ее движении не отмечено неравномерностей.

Работа проведена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (ФСР МП НТС).

Литература

1. Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. Плавкость системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. – 1999. – Т. 2. – С. 63–65.
2. Жеребцов Д.А., Михайлов Г.Г. Высокотемпературная печь для дифференциального термического анализа // *Заводская лаборатория*. – 2000. – Т. 66. – № 9. – С. 43–45.
3. Жеребцов Д.А., Михайлов Г.Г. Трехтигельный вариант термического анализа // *Приборы и техника эксперимента*. – 2000. – Т. 43. – № 5. – С. 140–148.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ОЧАГЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПРОКАТКЕ СОРТОВЫХ ПРОФИЛЕЙ

Ф.С. Дубинский, А.В. Выдрин, М.А. Соседкова, П.А. Мальцев

Повышение качества металлоизделий является одним из основных направлений развития металлургической промышленности. Качество проката во многом определяет эффективность металлургических и металлопотребляющих предприятий.

В виду сложности процессов, происходящих при прокатке черных и цветных металлов, решены далеко не все вопросы, связанные с формированием качества металлопродукции, в частности, вопросы повышения качества за счет создания оптимальных технологий прокатки. Математические модели, описывающие процессы, протекающие в металле при его деформации и в технологическом потоке прокатного стана, могут служить базой для анализа и совершенствования существующих, и разработки новых технологий прокатки, которые обеспечивают получение качественного конечного продукта.

На кафедре ОМД ЮУрГУ были созданы ряд математических моделей процессов прокатки сортовых профилей, в частности:

- технологическая модель и, система анализа и проектирования режимов деформации;
- математическая модель напряженно-деформированного состояния;
- математическая модель температурного поля в очаге деформации при прокатке сортовых профилей.

Технологическая модель расчёта режимов деформации создана на основе авторских и известных методик расчёта параметров процесса прокатки [1]. В модели использованы разработки кафедры ОМД ЮУрГУ, а так же разработки других авторских коллективов – УПИ, ДПИ, НИИМ и др. Математическая модель напряженно-деформированного состояния при прокатке сортовых профилей достаточно подробно изложена в работе [2].

Для моделирования температурных условий ведения процесса прокатки создана математическая модель температурного поля в очаге деформации. Задача решена методом конечных элементов на основе дифференциального уравнения теплопроводности [3].

С этой целью очаг деформации (¼ его часть) разбивается на 8 трехмерных комплекс-элементов с пятью узлами (рис. 1).

Для аппроксимации функции, описывающей распределение температуры внутри отдельного конечного элемента с номером (e) выбрана зависимость вида

$$T^{(e)} = a_0^{(e)} + a_1^{(e)}z + a_2^{(e)}x^2 + a_3^{(e)}y^2 + a_4^{(e)}z^2,$$

которая обеспечивает существование всех частных производных уравнения теплопроводности.

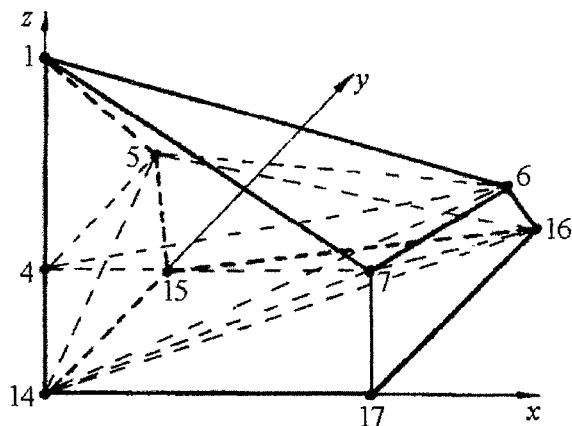


Рис. 1. Расчетная схема очага деформации

В результате локальной аппроксимации для описания искомой функции $T = T(x, y, z)$ в пределах конечного элемента с произвольным номером (e) получим выражение

$$T^{(e)} = N_i^{(e)}T_i^{(e)} + N_j^{(e)}T_j^{(e)} + N_k^{(e)}T_k^{(e)} + N_l^{(e)}T_l^{(e)} + N_m^{(e)}T_m^{(e)},$$

где $N_i^{(e)}(x, y, z), \dots, N_m^{(e)}(x, y, z)$ – функции формы конечного элемента (e); $T_i^{(e)}, \dots, T_m^{(e)}$ – узловые значения температуры.

Таким образом, в результате конечно-элементной аппроксимации температурное поле в очаге деформации при прокатке простых сортовых профилей описано с точностью до узловых значений температуры металла.

Для их определения использовалось дифференциальное уравнение теплопроводности [4], записанное в форме:

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T) + \tau_s H,$$

где c – удельная теплоемкость металла; ρ – массовая плотность металла; λ – коэффициент теплопроводности; τ_s – сопротивление металла пластической деформации сдвига; H – интенсивность скоростей деформаций сдвига.

Ввиду невозможности аналитического решения задачи для ее приближенного решения также использовалась разновидность проекционного метода – метод Галеркина.

При горячей прокатке теплообмен с окружающей средой в очаге деформации осуществляется в основном за счет контактного теплообмена с валками прокатного стана, теплопередачи излучением в окружающую среду и конвективной теплопередачи. Поскольку согласно известным ис-

следованиям, конвективной теплопередачей можно пренебречь, для решения температурной задачи примем следующие граничные условия:

1. На входе в очаг деформации температура металла считается известной.

2. На свободной поверхности имеет место теплопередача излучением в окружающую среду, которая описывается формулой Стефана-Больцмана.

3. На контактной поверхности имеет место теплообмен между деформируемым металлом и поверхностью валков, описываемый выражением

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \alpha_s (T - T_b),$$

где α_s – коэффициент теплопередачи на контактной поверхности; T_b – температура валков.

4. На остальных поверхностях, ограничивающих $\frac{1}{4}$ часть очага деформации, тепловой поток равен нулю.

Ряд преобразований позволяет свести задачу по определению узловых значений температуры к решению системы линейных уравнений.

$$k_{\alpha\beta} T_\beta = B_\alpha \quad (\alpha, \beta = 1, \dots, 17).$$

При этом коэффициенты системы линейных уравнений определяются по формулам

$$k_{\alpha\beta} = \sum_{e=1}^8 \int_{V^{(e)}} \left[c\rho N_\alpha^{(e)} \left(v_x \frac{\partial N_\beta^{(e)}}{\partial x} + v_y \frac{\partial N_\beta^{(e)}}{\partial y} + v_z \frac{\partial N_\beta^{(e)}}{\partial z} \right) + \lambda \left(\frac{\partial N_\alpha^{(e)}}{\partial x} \frac{\partial N_\beta^{(e)}}{\partial x} + \frac{\partial N_\alpha^{(e)}}{\partial y} \frac{\partial N_\beta^{(e)}}{\partial y} + \frac{\partial N_\alpha^{(e)}}{\partial z} \frac{\partial N_\beta^{(e)}}{\partial z} \right) \right] dV - \alpha_s \int_{S_7} N_\alpha^{(2)} N_\beta^{(2)} dS,$$

где $V^{(e)}$ – объем конечного элемента с номером (e); \vec{v} – вектор скорости материальных частиц; $S^{(s)}$ – площадь поверхности конечного элемента.

Компоненты вектора свободных членов вычисляются по формулам

$$B_\alpha = \sum_{e=1}^8 \int_{V^{(e)}} \tau_s H N_\alpha^{(e)} dV + \sum_{s=4}^6 \int_{S^{(s)}} c_0 \varepsilon \left[\left(\frac{T_0}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_s}{100} \right)^4 \right] N_\alpha^{(e)} dS - \alpha_s T_b \int_{S_7} N_\alpha^{(2)} dS,$$

где v_x, v_y, v_z – компоненты вектора скорости материальных частиц, определяемые в результате решения механической части краевой задачи.

Математическая модель позволяет выполнять численное моделирование температурного поля в очаге деформации и может служить частью комплекса для моделирования и проектирования технологии прокатки сортовых профилей.

Моделирование температурных полей проведено для разных схем прокатки. На рис. 2 показаны результаты моделирования температурных полей в очаге деформации при прокатке в системе калибров овал-круг. Рассчитывалось изменение температуры металла вдоль очага деформации при движении вдоль продольной осевой линии, вдоль контактной поверхности по вершине калибра и вдоль свободной боковой поверхности (линия 5–6).

Анализ поля скоростей в этой схеме показал, что наибольшая интенсивность деформации наблюдается на контактной поверхности вблизи входа в очаг деформации, а наименьшая интенсивность деформации наблюдается на продольной оси симметрии вблизи плоскости входа, что и объяс-

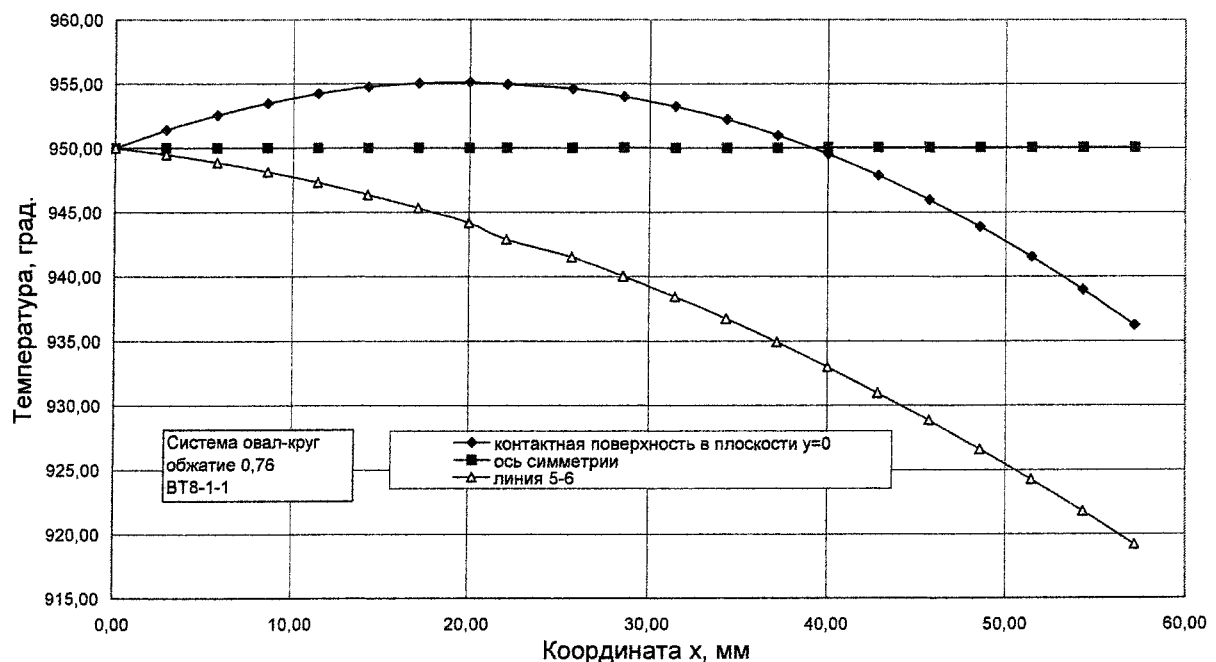


Рис. 2. Распределение температуры вдоль очага деформации для системы овал – круг

няет в совокупности с условиями поверхностного теплообмена характер изменения температуры металла, приведенный на рис. 2.

При этом наибольшая потеря температуры наблюдалась в случае прокатки по схеме овал-квадрат, когда с геометрической точки зрения происходит наиболее резкий переход в месте сопряжения поверхностей профиля, наименьшая потеря температуры имеет место при прокатке по схеме круг – овал с достаточно гладкими переходами на поверхности профиля.

Характер изменения температуры металла существенно зависит от степени деформации. Так, с уменьшением степени деформации уменьшается деформационный разогрев на контактной поверхности, что приводит к большему падению температуры на контактной поверхности по сравнению со свободной боковой поверхностью, т.к. отвод тепла на контакте с валками более интенсивен по сравнению с теплопередачей излучением.

Увеличение степени деформации может привести к тому, что на контактной поверхности будет происходить только разогрев металла.

При прокатке сортовых профилей из сплавов титана, соотношение между температурой на выходе и на входе в диапазоне температур нагрева 800...940 °С имеет практически линейный характер. Дальнейшее повышение температуры входа металла не дает существенного повышения температуры на выходе, так как в этом случае увеличивается разница между температурой металла и температурой окружающей среды, что значительно увеличивает интенсивность остывания металла.

Результаты численного моделирования температурного поля показывают, что в зависимости от степени деформации при прокатке минимальная температура на выходе из очага деформации может быть как на контактной, так и на боковой поверхности профиля. В соответствии с этим построены графики (рис. 3) зависимости конечной температуры $T_{1к}$ металла, контактирующего с валком по вершине калибра, и конечной температуры $T_{1б}$ металла на свободной боковой поверхности от степени деформации Λ при прокатке.

Как видно из рис. 3, до степени деформации $\Lambda \approx 0,64$ на выходе из очага деформации минимальной является температура $T_{1к}$, а при больших степенях деформации минимальной будет температура $T_{1б}$.

Создание моделей температурных полей и напряженно-деформированного состояния в очаге деформации позволила создать модель прогнозирования дефектообразования при прокатке сортовых профилей и в результате численного моделирования проводить анализ различных технологических схем прокатки и проектировать новые технологии. Наиболее актуальным это является для создания и усовершенствования прокатки профилей из труднодеформируемых и специальных сталей и сплавов, таких высокостойких, например, как сплавы титана.

Разработанные математические модели использовались при проектировании новых технологий и оборудования на ряде промышленных предприятий. На их основе была разработана технология прокатки сортовых профилей из сплавов титана на стане 450 Верхне-Салдинского металлургического производственного объединения [5].

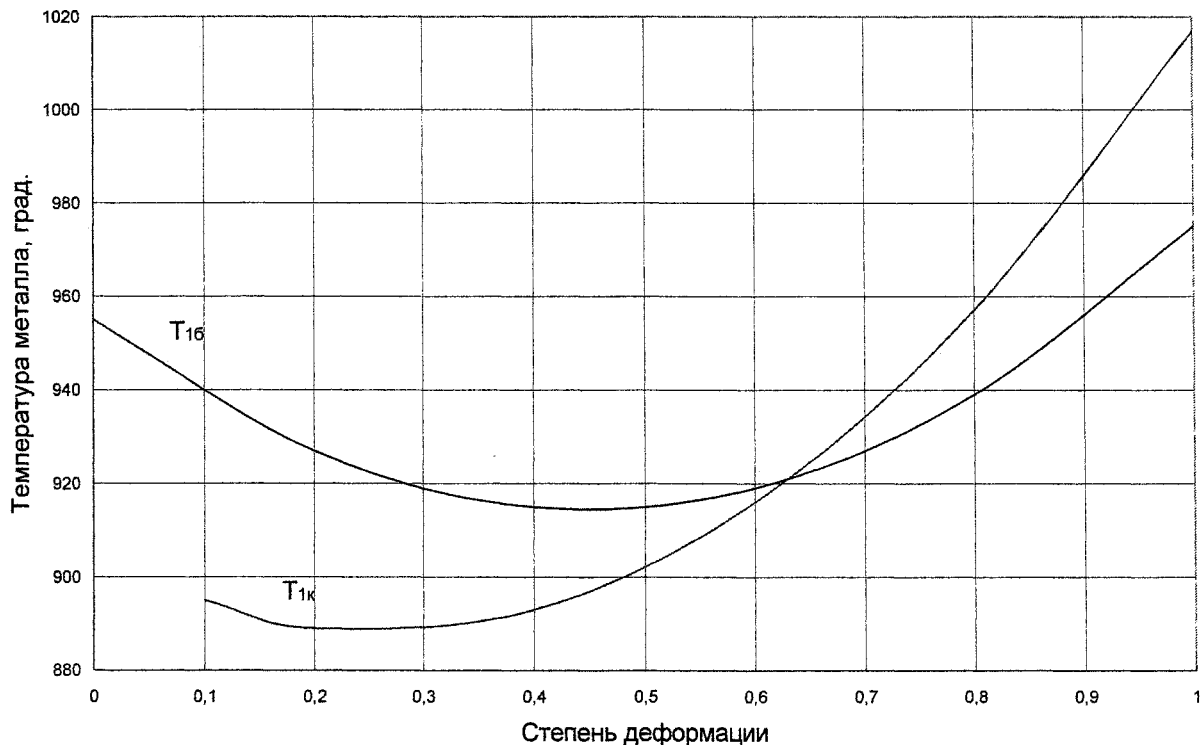


Рис. 3. Зависимость температуры от степени деформации

Выводы

1. Создана математическая модель температурного поля в очаге деформации при прокатке сортовых профилей.

2. Исследования, выполненные с использованием модели показали, что существенное влияние на характер изменения температурного поля вдоль очага деформации оказывает степень деформации.

3. При прокатке титановых сплавов повышение температуры на входе выше 940 °С практически не влияет на температуру конца прокатки.

4. Наибольшая потеря тепла имеет место при прокатке по схеме овал-квадрат, наименьшая – по схеме круг – овал.

5. Созданные модели температурных полей и напряженно-деформированного состояния в очаге деформации позволяют создать модель прогнозирования дефектообразования при прокатке сортовых профилей

6. Созданные модели могут применяться при проектировании новых и совершенствовании существующих технологий прокатки.

Литература

1. Дубинский Ф.С., Дукмасов В.Г., Шаламов А.В. Проектирование на ЭВМ оптимальных технологий и оборудования прокатных станков // Труды II Международного конгресса прокатчиков. – М.: Черметинформация, 1998.

2. Моделирование напряженно-деформированного состояния в очаге деформации при прокатке сортовых профилей / Ф.С. Дубинский, А.В. Выдрин, И.В. Левин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2004. – Вып. 4. – № 8. – С. 79–81.

3. Норри, де Фриз. Введение в метод конечных элементов. – М.: Мир, 1981. – 304 с., ил.

4. Большие упругопластические деформации: теория, алгоритмы, приложения. – М.: Наука, 1986. – 232с., ил.

5. Технология прокатки сортовых профилей повышенного качества из сплавов титана / Ф.С. Дубинский, В.С. Душин, А.В. Шаламов // Труды IV Международного конгресса прокатчиков. – М.: Черметинформация, 2002.

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА РАСПАДА АУСТЕНИТА СТАЛИ 40ХГМ (АiSi 4140)

Д.А. Мирзеев, Е.А. Фоминых, О.К. Токовой, Д.В. Шабуров

Поковки из стали 40ХГМ и ее зарубежного аналога AiSi 4140 довольно широко изготавливают на отечественных предприятиях. Сталь склонна к образованию флокенов, поэтому очень важно иметь возможность оценивать характер структуры формирующейся в ходе охлаждения для того, чтобы уточнить технологию последующей противоблокенной обработки. Поскольку например появление бейнита и мартенсита стимулирует возникновение флокенов, то оценки структурного состояния удобно производить с помощью термокинетических диаграмм распада γ -фазы.

Построение подобной диаграммы является целью настоящей работы.

Материал и методика исследования

Из промышленной поковки, состав которой представлен в табл. 1, были вырезаны цилиндрические образцы длиной 50 мм; диаметр образцов был разный от 2,5 до 4 мм для того, чтобы получить различные скорости охлаждения.

Эксперименты по охлаждению и распаду γ -фазы в ходе него были выполнены с помощью дилатометра Шевенара. После установки образца на него накатывали печь с температурой 900 °С, фиксируя кривую нагрева, выдерживали порядка 30 минут, а затем охлаждали. Причем скорости охлаждения изменяли в широких пределах, применяя образцы разного диаметра и различные условия охлаждения от замедленного охлаждения с печью, у которой постепенно снижали напряжение питания, до быстрого охлаждения образца в трубке (после откатки печи) в струе воздуха от вентилятора.

Результаты исследования

Некоторые дилатометры показаны на рис. 1. Режим охлаждения I приводит к образованию перлита. В режиме II происходит образование бейнита, а затем мартенситное превращение. Структуры образцов, охлажденных по этим режимам, приведены на рис. 2. По дилатометрам легко оп-

Химический состав стали 40ХГМ

Таблица 1

№ плавки	Содержание элементов, % по массе						
	C	Mn	Cr	Si	Mo	S	P
81766	0,40	0,87	1,05	0,28	0,17	0,005	0,010

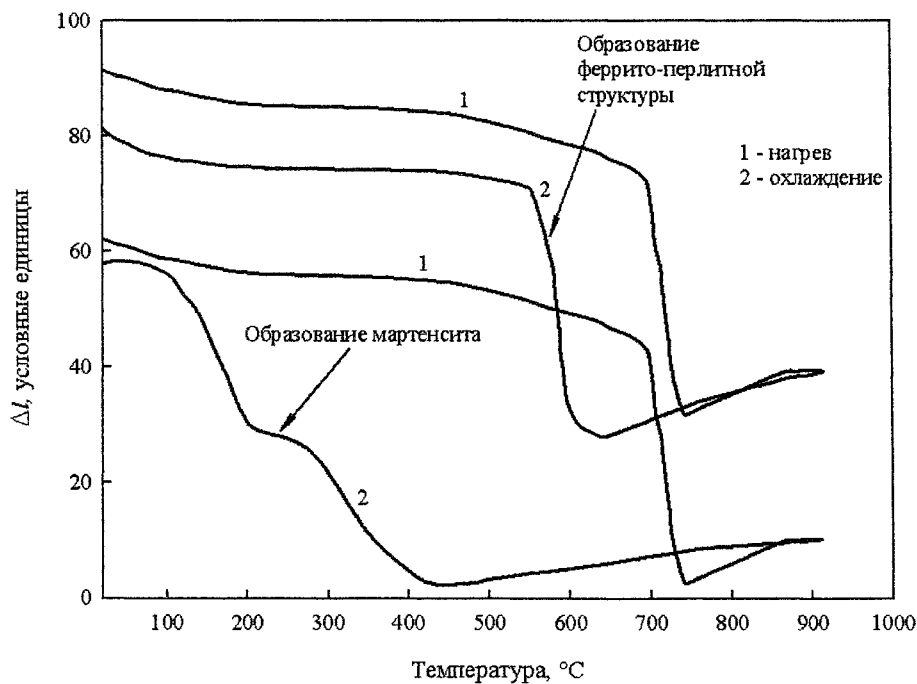


Рис. 1. Дилатометры стали 40ХГМ

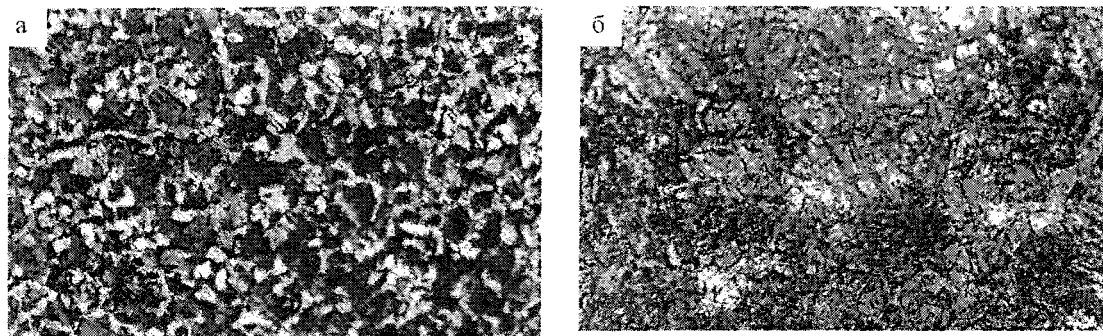


Рис. 2. Структуры образцов после дилатометрических исследований: а – перлит; б – бейнит + мартенсит

ределяются температуры начала, конца распада и превращения на 50%. Соответствующие температуры были нанесены на кривые изменения температур со временем. За начало времени принимали момент достижения по дилатограмме температуры

A_3 , как верхней температурной границы распада γ -фазы.

Построенная термокинетическая диаграмма представлена на рис. 3. Она была использована для оценки характера распада γ -фазы поковок раз-

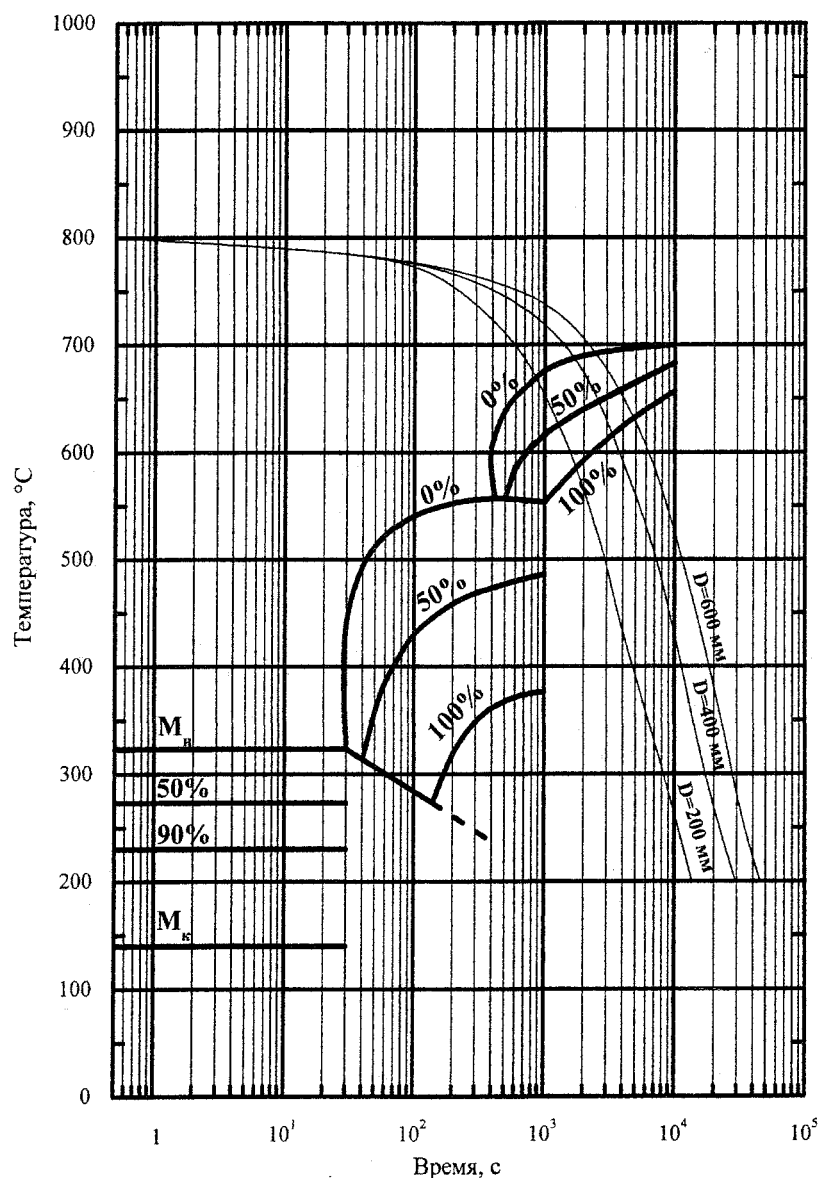


Рис. 3. Термокинетическая диаграмма распада аустенита стали 40ХГМ, используемой для производства поковок

личного диаметра (200, 400 и 600 мм) в условиях охлаждения на воздухе.

Подробные данные об изменении температур на поверхности и на оси приведены в [1]. Различие в ходе кривых охлаждения поверхности и центра наглядно проявляется в том случае, если эти кривые строить, начиная с температуры, превышающей A_3 , как это, например, показано на рис. 4.

Однако, учитывая тот факт, что выше A_3 , распад аустенита не возможен, были рассчитаны времена охлаждения поверхности и оси по отношению к моментам времени, когда температура в этих точках была равной $A_3 = 810^\circ\text{C}$. Неожиданно выяснилось, что отсчитанные от A_3 кривые охлаж-

дения осевых точек и поверхности практически совпадают (табл. 2), а это означает, что структуры распада γ -фазы по сечению поковки должны быть одинаковыми.

При внимательном анализе ситуации стало ясно, что ниже 800°C охлаждение поволок следует режиму, названному В. Кондратьевым регулярным [2]. Именно для регулярного режима для любой точки в заданном круговом сечении отношение

$$T/V_{\text{охл}} = \text{const.}$$

Это означает, что хотя охлаждение точек поверхности и оси происходит неодинаково, но к любой данной температуре T они подходят, имея одинаковую скорость. Поэтому, если строить кри-

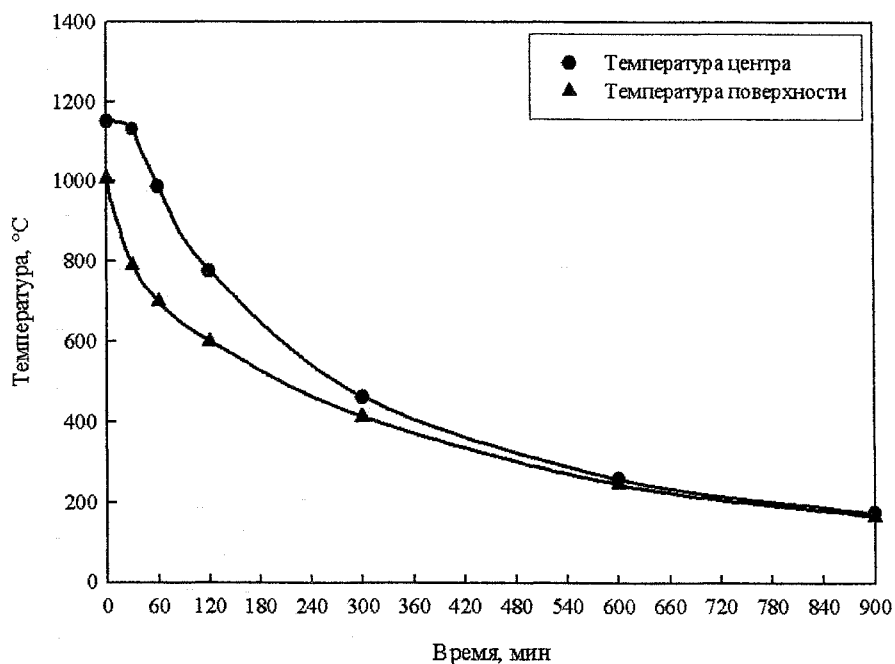


Рис. 4. Температуры центра и поверхности поволоков $\varnothing 600$ мм при охлаждении на воздухе

Таблица 2

Длительность охлаждения поверхности и центра поволоков разного диаметра по отношению к критической температуре начала превращения $A_{c3} = 810^\circ\text{C}$, мин

Температура, $^\circ\text{C}$	Длительность охлаждения от $A_{c3} = 810^\circ\text{C}$ ($\tau_T - \tau_{810^\circ\text{C}}$) для поволоков диаметром (мм)					
	200		400		600	
	центр	поверхность	центр	поверхность	центр	поверхность
800	0	0	0	0	0	0
750	6,4	4,3	8,6	8,6	21,5	15,0
700	10,7	10,7	21,5	25,7	42,9	38,6
650	17,2	17,2	38,6	42,9	66,5	68,6
600	25,7	23,6	60,1	62,2	94,4	107,3
550	38,6	36,5	85,8	90,1	124,4	145,9
500	47,2	49,3	107,3	122,3	158,7	188,8
450	57,9	60,1	137,3	152,3	205,9	244,5
400	75,1	75,1	169,5	188,8	261,7	306,7
350	103,0	79,4	210,2	229,5	377,5	381,8
300	133,0	137,3	263,8	285,3	407,6	461,2
250	174,0	178,0	343,2	366,8	510,5	568,4
200	221,0	227,4	452,6	489,1	695,0	755,0

вые охлаждения, по отношению к A_3 , то для осевых и поверхностных точек они совпадут. Именно по этой причине на рис. 3 для конечного диаметра дана только одна кривая охлаждения. Судя по положению кривых охлаждения на термокинетических диаграммах для поковок диаметром 200, 400 и 600 мм превращение аустенита в процессе охлаждения на воздухе должно пройти по первой ступени и завершиться полностью.

Однако такой упрощенный анализ можно применять для превращения в основном объеме имеет два недостатка. Термокинетическая диаграмма была построена с помощью образцов, прошедших повторную аустенитизацию в печи дилатометра в отличие от самих поковок. Размер зерна у дилатометрических образцов, следовательно, был меньше, что должно сместить С-образную диаграмму влево. Второй недостаток заключается в неучете ликвационных эффектов.

Заключение

Итак, для образцов промышленных поковок стали 40ХГМ сняты дилатограммы охлаждения с различными скоростями, на основе которых построена термокинетическая диаграмма распада аустенита. Наложение на диаграмму кривых охлаждения промышленных поковок диаметром 200, 400 и 600 мм, позволило установить, что распад аустенита происходит на первой ступени, то есть образуется феррито-перлитная структура.

Литература

1. Абрамов В.В. *Напряжения и деформации при термической обработке стали*. – Донецк, Киев: Вища школа, 1985. – 135 с.
2. Тайц Н.Ю. *Технология нагрева стали*. – М.: Металлургиздат, 1962. – 567 с.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЛИТА ИЗ АУСТЕНИТА, ПОДВЕРГНУТОГО ДЕФОРМАЦИИ

В.Н. Урцев, К.Ю. Окишев, Д.А. Мирзаев, В.Н. Дегтярёв, И.Л. Яковлева

Известны несколько исследований [1–3], в которых отмечено ускорение перлитного распада под влиянием предварительной горячей пластической деформации, проведенной выше или при температуре превращения γ -фазы. В качестве возможного объяснения этого эффекта приводились соображения об ускорении диффузии углерода, об измельчении зерна, об ускорении зарождения перлитных колоний в аустените с повышенным содержанием дефектов. Но, по существу, детального исследования кинетических изменений сделано не было. Такой анализ является целью настоящей работы. Он базируется на экспериментальных результатах работы [4], частично дополненных новыми данными тех же авторов.

Кинетика превращения аустенита при постоянной температуре обычно описывается при помощи уравнения Авраами

$$f = 1 - \exp(-K\tau^n), \quad (1)$$

в котором f представляет объемную долю продуктов превращения в момент времени τ , а K и n – коэффициенты [5]. Коэффициент K зависит от скоростей зарождения новой фазы I и ее роста ω ; в простейшем случае, когда эти скорости постоянны, и рост изотропен,

$$K = (\pi/3)I\omega^3; \quad n = 4. \quad (2)$$

Однако в действительности процессы зарождения и роста в объеме поликристаллического материала протекают неоднородно. Например, границы зерен очень часто выступают в роли мест предпочтительного зарождения новой фазы. Все это должно приводить к зависимости коэффициентов уравнения (1) от среднего поперечника зерен аустенита d . В частности, скорость зарождения I пропорциональна количеству возможных мест зарождения в единице объема; поэтому если зарождение протекает в основном на границах зерен, то должна наблюдаться зависимость $I \sim d^{-1}$ и, соответственно, $K \sim d^{-1}$; если преимущественными местами зарождения являются тройные стыки, то $K \sim d^{-2}$ и т.д. [5]. С другой стороны, преимущественное зарождение кристаллов новой фазы на границах и их быстрый рост вдоль границ могут приводить к «исчерпанию» мест зарождения, после которого превращение развивается в основном за счет роста ранее образовавшихся кристаллов; в этом случае будет наблюдаться уменьшение показателя степени n на поздних стадиях превращения [5]. Пример такого поведения наблюдали в сплавах Fe – 9 % Cr, где образование ферритной сетки приводило к уменьшению n от 4 до 1 [6].

В работах [7, 8] И.Тамура с соавторами подтвердили, что кинетика распада аустенита в ряде малолегированных сталей подчиняется уравнению (1), а коэффициент K зависит от размера зерна:

$$K = \frac{K_1}{d^\lambda}. \quad (3)$$

Экспериментально найденные значения λ составили 1,76 (при $n \approx 4$) для перлитного превращения в стали типа 4X5MФС [7] и 0,65 (при $n \approx 4 \dots 5$) для бейнитного превращения в стали типа ШХ15 [8].

В исследовании [4] приведены результаты изучения кинетики перлитного распада в углеродистой эвтектоидной стали 85 после предварительной пластической деформации аустенита, осуществлявшейся кручением в интервале температур 650...900 °С со степенями деформации $\epsilon = 0,11 \dots 2,6$. Увеличение степени деформации приводило к существенному ускорению образования перлита. Этот эффект может быть обусловлен либо повышением плотности дефектов в аустените вследствие горячей пластической деформации, либо измельчением аустенитного зерна, если в ходе деформации и во время переноса образца из пластометра в ванну, где происходил распад аустенита, успевала пройти рекристаллизация. На возможность того, что аустенит был рекристаллизован до начала распада, указывают такие отмеченные авторами [4] факты, как существенное измельчение зерна при увеличении степени и понижении температуры деформации и отсутствие зависимости межпластиночного расстояния и микротвердости образующейся перлитной структуры от параметров деформации аустенита.

Чтобы определить параметры уравнения (1), мы перестроили приведенные в [4] кинетические кривые распада аустенита при 650 °С в двойных логарифмических координатах $\ln(-\ln(1-f)) - \ln \tau$, поскольку, как следует из (1),

$$\ln(-\ln(1-f)) = n \ln \tau + \ln K. \quad (4)$$

Полученные графики действительно в большинстве случаев оказались линейными (рис. 1), что позволило найти значения коэффициентов n и K (табл. 1). Значения показателя n обычно составляли 2,5...3,5, что в целом согласуется с данными других работ, посвященных кинетике перлитного распада [7, 9, 10].

Приведенные в [4] данные указывают на существенное измельчение зерна аустенита при увеличении степени пластической деформации, поэтому можно ожидать, что коэффициент K будет

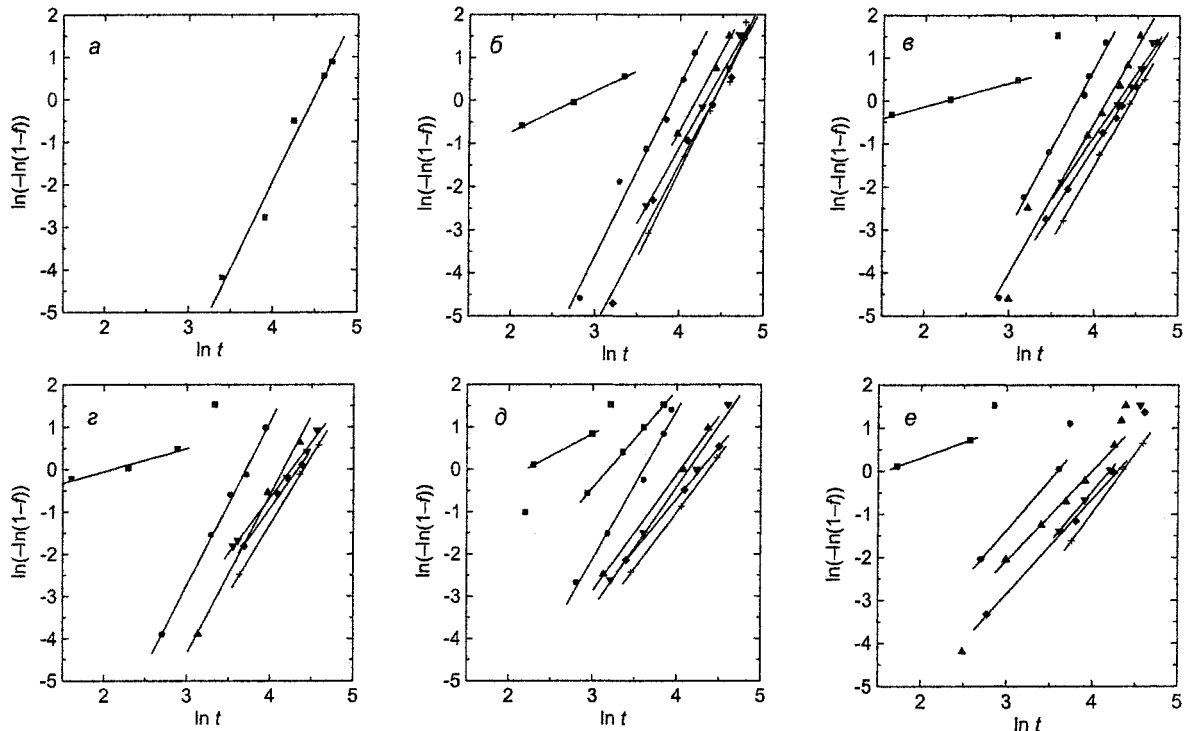


Рис. 1. Кинетические кривые распада аустенита [4], перестроенные в двойном логарифмическом масштабе (время выражено в секундах). Температуры деформации аустенита: ■ – 650 °С; □ – 675 °С; ● – 700 °С; ▲ – 750 °С; ▼ – 800 °С; ◆ – 850 °С; + – 900 °С. Степени деформации: а – 0; б – 0,11; в – 0,35; г – 0,70; д – 1,3; е – 2,6

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1), найденные по графикам рис. 1

Степень деформации	Температура деформации, °С	n	$\ln K$
0	—	4,08	-18,24
	—	—	—
0,11	650	0,94	-2,62
	700	4,00	-15,61
	750	3,70	-15,49
	800	3,52	-15,18
	850	3,78	-16,59
	900	4,09	-17,99
0,35	650	0,55	-1,23
	700	3,74	-14,18
	750	3,52	-14,57
	800	2,94	-12,60
	850	3,10	-13,48
	900	3,48	-15,42
0,70	650	0,54	-1,14
	700	3,87	-14,36
	750	3,77	-15,66
	800	2,63	-11,19
	850	2,79	-12,07
	900	3,24	-14,27
1,3	650	1,05	-2,32
	675	2,32	-7,40
	700	3,52	-12,70
	750	2,76	-11,17
	800	2,56	-10,82
	850	2,44	-10,47
2,6	650	0,72	-1,14
	700	2,33	-8,37
	750	2,10	-8,39
	800	2,38	-9,99
	850	2,21	-9,50
	900	2,75	-11,96

подчиняться зависимости (3). Если прологарифмировать выражение (3), то окажется, что график зависимости $\ln K$ от $\ln d$ должен быть линейным с наклоном, равным $-\lambda$. Однако, поскольку значения n и K взаимосвязаны, а величины показателя n , как видно из табл. 1, обнаруживают заметный разброс, то правильнее по оси ординат откладывать не $\ln K$, а $\frac{1}{n} \ln K = \ln K^{1/n}$; тогда

$$\frac{1}{n} \ln K = -\frac{\lambda}{n} \ln d + \frac{1}{n} \ln K_1. \quad (5)$$

Величина $\tau_{0,63} = \frac{1}{K^{1/n}} = \frac{d^{\lambda/n}}{K_1^{1/n}}$ представляет собой

характерное время превращения γ -фазы на 63,2 %, как это следует из выражения (1), если его переписать в виде $f = 1 - \exp(-(K^{1/n} \tau)^n)$. Соответственно

$-\frac{1}{n} \ln K = \ln \tau_{0,63}$. Графики зависимости

$\frac{1}{n} \ln K$ от $\ln d$ приведены на рис. 2. Видно, что они действительно линейны для каждой температуры деформации, однако с понижением этой температуры их наклон уменьшается. Найденные по графикам значения отношения λ/n приведены в табл. 2; в основном они близки к 0,2.

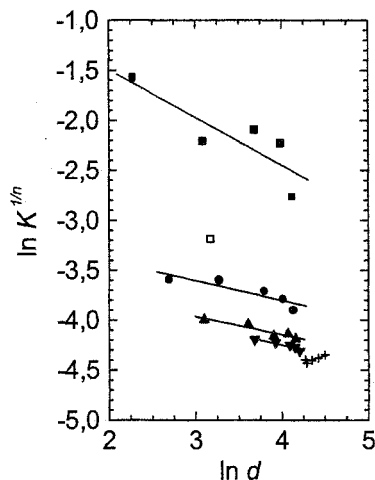


Рис. 2. Зависимость $\ln K^{1/n}$ от логарифма размера зерна (выраженного в микронах); обозначения температур деформации те же, что и на рис. 1

Таблица 2

Параметры уравнения (5), найденные по рис. 2

Температура деформирования, °C	$\frac{\lambda}{n}$	$\frac{\ln K_1}{n}$
650	0,478	-0,535
700	0,198	-3,013
750	0,181	-3,421
800	0,198	-3,459
900	-0,281	-5,615

Зависимость характерного времени превращения от размера зерна указывает на участие границ в процессе зарождения. Для варианта превращения с постоянными скоростями роста и объемного зарождения из формул (1) и (2) следует, что

$$\tau_{0,63} = \frac{1}{K^{1/4}} = \left(\frac{3}{\pi I \omega^3} \right)^{1/4} \quad (6)$$

и не зависит от размера зерна. Но если зарождение перлитной колонии происходит на границе зерна, а скорость зарождения в расчете на единицу площади равна $I_{гр}$, то скорость образования зародышей (сферической формы) в расчете на единицу объема составит

$$I = I_{гр} \cdot \frac{4\pi(d/2)^2}{2 \cdot (4\pi/3)(d/2)^3} = \frac{3I_{гр}}{d}, \quad (7)$$

то есть появляется теоретическая зависимость характерного времени от размера зерна:

$$\tau_{0,63} = \left(\frac{d}{\pi I_{гр} \omega^3} \right)^{1/4} \sim d^{1/4}. \quad (8)$$

Запишем в общем виде

$$\tau_{0,63} = \beta \cdot d^m, \quad (9)$$

где $\beta = K_1^{-1/n}$, а $m = \lambda/n$. Кристиан, основываясь на работах Кана, приводит [5] значения m , которые характерны для различных вариантов зарождения: на границах зерна $m = 1/4 = 0,25$, на ребрах $m = 1/2$, на вершинах зерен $m = 3/4$. Для случая исчерпания мест зарождения $m = 1$. Результаты обработки экспериментальных зависимостей $m = 0,20 \dots 0,28$ ближе всего к ситуации зарождения на границах зерна. Напомним, что И. Тамура с соавторами [7] получили $m = 1,76/4 = 0,44$, что примерно соответствует ситуации зарождения на ребрах зерен.

Полученный результат можно рассматривать как свидетельство того, что наблюдаемое ускорение превращения под действием предварительной деформации аустенита в значительной мере обусловлено измельчением зерна в результате рекристаллизации, успевающей протекать в интервале между окончанием пластической деформации и фиксируемым началом превращения.

Отметим, что в ряде случаев деформация при разных температурах с разной степенью обжатия приводила к получению одинакового размера аустенитного зерна. Сравнение кинетических кривых распада аустенита после таких режимов деформации (рис. 3) показывает, что они практически совпадают, за исключением деформации при 650°C, когда превращение начинается еще в ходе деформирования. Иными словами, зависимость кинетики превращения от температуры деформации при одинаковом размере зерна как будто отсутствует. Однако наличие зависимости параметров уравнения (5) от температуры деформации может свидетельствовать о том, что к моменту начала превращения аустенит все же оставался

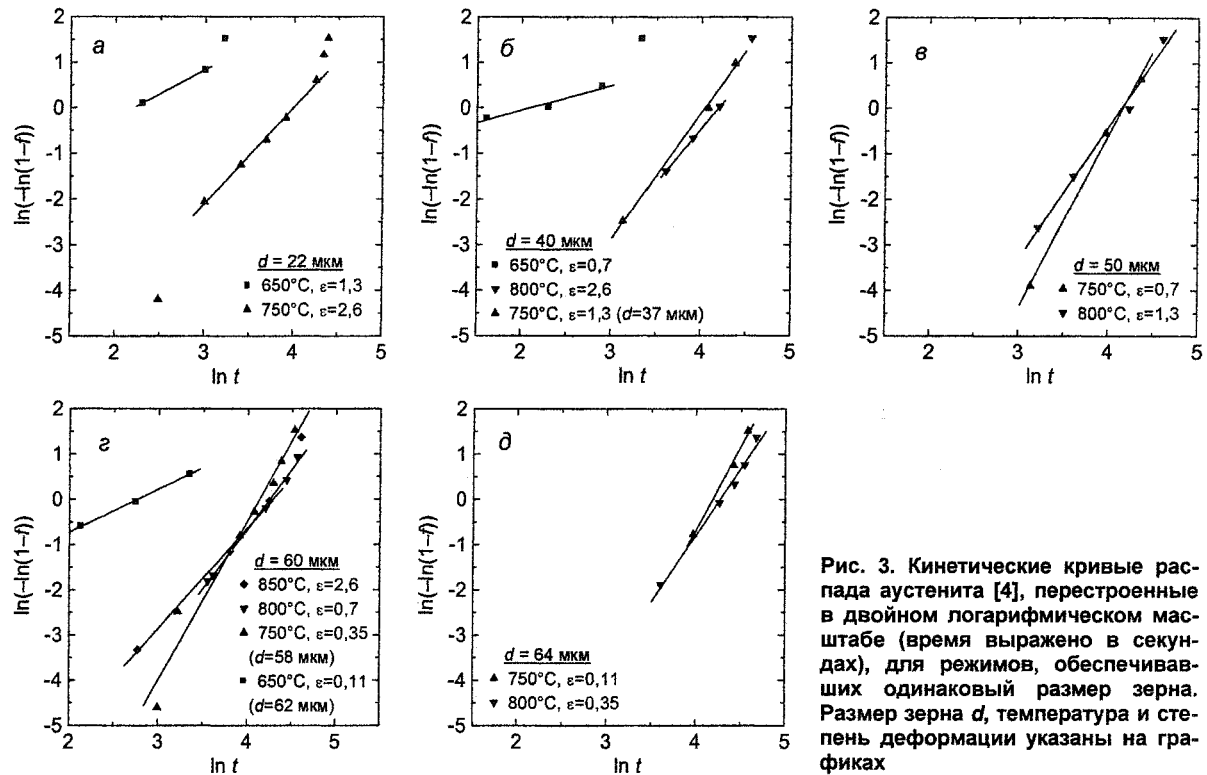


Рис. 3. Кинетические кривые распада аустенита [4], перестроенные в двойном логарифмическом масштабе (время выражено в секундах), для режимов, обеспечивавших одинаковый размер зерна. Размер зерна d , температура и степень деформации указаны на графиках

частично наклепан, и ускорение превращения частично обусловлено и повышенной плотностью дефектов.

Для температуры деформации 650 °С величина $n = 0,54 \dots 1,05$ резко отлична от значений для других температур деформации. При этой температуре наблюдается наибольшее ускорение превращения при всех степенях деформации. Рекристаллизация в γ -фазе при малых степенях деформации (11 %), по-видимому, отсутствует, поэтому проявляется в полной мере эффект влияния возникающих дислокаций. Деформация ускоряет прежде всего превращение по границам зерна. Переход к $n \approx 1$ означает, что колонии перлита развиваются весьма быстро вдоль границ, а затем слой перлита начинает расти к центру зерна. Это и есть одномерный рост при $n=1$. Отклонения от $n=1$ в меньшую сторону следует рассматривать либо как проявление уменьшающейся со временем скорости роста, либо как результат неточности при измерениях слишком малых длительностей распада.

Рассмотрим далее характер изменения параметра n (рис. 4) в зависимости от степени и температуры предварительного деформирования. Если отвлечься от детального анализа, то при всех температурах увеличение степени деформации приводит к уменьшению величины n от 4 до 2,1...2,8. Теоретически значение $n=4$ получается в том случае, когда число возникающих зародышей увеличивается линейно со временем, а объем зародыша возрастает со временем по закону $(4\pi/3)\omega^3(\tau - \tau_0)^3$, характерному для трехмерного роста с постоянной скоростью ω вдоль каждой оси

(здесь τ_0 – момент зарождения). При этом неважно, происходило ли зарождение в объеме или на границах. Уменьшение величины n с 4 до 3 можно трактовать как быстрое гетерогенное зарождение, приведшее к исчерпанию мест зарождения. Длительность превращения определяется ростом колоний до столкновения. Согласно рис. 4, для температур 800 и 850 °С уменьшение n до 3 происходит после деформации на степень 35 %, когда уже отчетливо проявляется рекристаллизация. Возникающие при рекристаллизации зерна задерживаются частицами неметаллических включений, которые выделяются из γ -фазы при температуре деформации. Эти и более крупные нерастворяющиеся частицы стимулируют зарождение перлита [11], причем наличие концентрационных изменений вокруг частиц ускоряет зарождение.

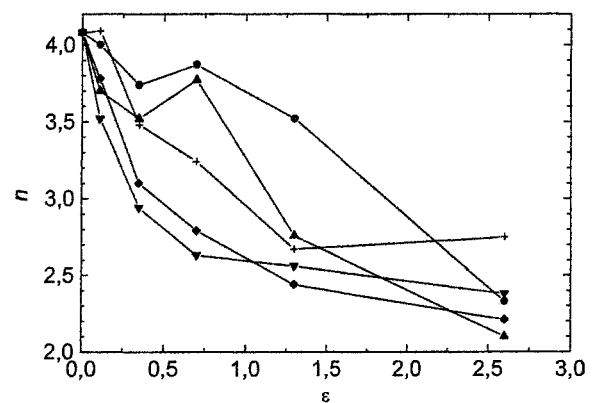


Рис. 4. Зависимость показателя степени n от степени предварительной деформации ϵ (по данным табл. 1). Обозначения температур деформации те же, что и на рис. 1

Уменьшение величины n ниже 3 требует особого объяснения. Рост перлитной колонии, очевидно, происходит вдоль сопрягающихся слоев цементита и феррита. Продольный рост фактически является двумерным. Рост же колонии по направлению нормали к пластинам связан с диффузионным утолщением крайней пластины до толщины, при которой продольный рост имеет максимальную скорость [11]. Затем происходит очередное зарождение пластины другой фазы, ее рост и т.д. Не вполне понятным остается вопрос, почему колония перлита имеет примерно сферическую форму и с помощью какого механизма выравниваются скорости продольного роста и поперечного роста-зарождения.

Переход от значения $n=3$ к $n=2$ можно объяснить резким ускорением зарождения в поперечном направлении, так что сначала образуется как бы слоистый цилиндр, радиус которого затем линейно возрастает со временем. Значения $2 < n < 3$ соответствуют промежуточной ситуации, когда зарождение пластин, то есть «рост в поперечном направлении» до остановки опережает продольный рост.

Причиной изменения показателя n несомненно является пластическая деформация аустенита, которая а) в условиях кручения осуществляется скольжением по плоскостям, параллельным круговому сечению; б) приводит к образованию текстуры, вероятно, типа [111]_γ вдоль оси образца, ибо плоскости скольжения стремятся установиться параллельно действующим напряжениям; в) приводит к накоплению дислокаций, полигонизации и сегрегаций углерода на них. Таким образом, в аустените могут возникать и искажения решетки, благоприятствующие образованию новой решетки, и участки с низкой либо высокой концентрацией углерода, необходимые для зарождения α-фазы или цементита. Но если предварительная деформация стимулирует зарождение, то, по нашему мнению, продольный рост пластин после деформации замедляется. Можно указать две причины торможения роста. Одна обусловлена замедлением диффузии углерода в деформированной γ-фазе. Коэффициент диффузии углерода играет определяющую роль в процессах роста. Теория [11] дает следующие выражения для скорости роста:

а) в приближении объемной диффузии углерода в γ-фазе от участков, контактирующих с торцом ферритной пластины, к участкам, контактирующим с цементитной пластиной,

$$\omega = \beta_1 \cdot \Delta T^2 \cdot D_C^v; \quad (10)$$

б) в приближении граничной диффузии по межфазной границе

$$\omega = \beta_2 \cdot \Delta T^3 \cdot D_C^p, \quad (11)$$

где D_C^p – коэффициент граничной диффузии, β_1 и β_2 – постоянные коэффициенты, а ΔT – переохлаждение относительно A_1 .

Миграция атомов внедрения по дислокациям

происходит быстрее, чем в объеме, из-за пониженной энергии активации [12], но ориентация дислокаций случайна и не обязательно совпадает с нормалью к пластинам феррита и цементита. Кроме того, дислокация не выпускает все атомы углерода. Другая причина торможения обусловлена искривлениями, поворотами участков аустенита при деформации. По закону парности касательных напряжений, при кручении $\tau_{\varphi z} = \tau_{z\varphi}$. Касательное напряжение $\tau_{\varphi z}$ действует вдоль окружности по площадкам с нормалью z , то есть по круговым сечениям цилиндра. Они создают скольжение, о котором шла речь выше. Второе напряжение $\tau_{z\varphi}$ действует вдоль оси z по площадкам с нормалью \vec{e}_φ . Эти площадки проходят через радиусы и ось z . Сдвиги, обусловленные этими напряжениями, происходят во взаимно перпендикулярных плоскостях, что и вызывает искривления решетки. Решетка цементита находится в ориентационном соответствии с решеткой γ-фазы, поэтому искривления и повороты γ-решетки передаются пластинам цементита (см. данные электронной микроскопии), что должно вызывать торможение роста.

Эффект деформации, таким образом, двойствен: ускоряется зарождение перлитных колоний и тормозится их рост. Это вызывает изменение кинетических параметров n и m , но суммарное влияние деформации на перлитный распад (без учета рекристаллизации) выражено слабо.

Работа поддержана грантом правительства Челябинской области для молодых ученых, грантом № 14-04-02 ИТЦ «Аусферр», РФФИ-Урал № 04-03-96140-урал_a, а также грантом поддержки ведущих научных школ НШ-778.2003.3.

Выводы. В работе проанализированы данные о кинетике изотермического перлитного превращения в углеродистой эвтектоидной стали после предварительной горячей деформации аустенита при температурах 900...650 °С. Сделан вывод, что ускорение распада при всех температурах деформации, кроме 650 °С, вызвано в основном измельчением зерна вследствие рекристаллизации аустенита, хотя влияние наклепа аустенита на кинетику превращения также проявляется. Подтверждена зависимость коэффициентов уравнения Аврамя от размера зерна d вида $K^{1/n} \sim d^{-\lambda/n}$, причем отношение λ/n близко к 0,2 и уменьшается при повышении температуры деформирования.

Литература

1. Волосевич П.Ю., Коджастиров Т.Е., Полужкин Ю.А. О некоторых особенностях образования структуры в конструкционных сталях при деформации в области перлитного превращения // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1987. – № 11. – С. 58–60.
2. Бернштейн М.Л. *Термомеханическая обработка металлов и сплавов: в 2 т.* – М.: *Металлургия*, 1968. – 1171 с.

3. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. – Новосибирск: Наука, 1993. – 280 с.

4. Исследование влияния температуры и степени деформации на кинетику перлитного превращения в стали 85 / В.Н. Урцев, С.А. Морозов, В.Н. Дегтярев, С.Н. Воронков // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. тр. / Под ред. В.Н. Урцева. – Магнитогорск, 2003. – Вып. 3. – С. 402–417.

5. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетика. – М.: Мир, 1978. – 808 с.

6. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Полиморфные (фазовые) превращения в металлах и сплавах. Кинетика // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. тр. / Под ред. В.Н. Урцева. – Магнитогорск, 2001. – Вып. 1. – С. 91–115.

7. Umemoto M., Komatsubara N., Tamura I. Prediction of Hardenability Effects from Isothermal Transformation Kinetics // J. Heat Treating. – 1980. – V. 1. – № 3. – P. 57–64.

8. Umemoto M., Horiuchi K., Tamura I. Transformation Kinetics of Bainite During Isothermal Holding and Continuous Cooling // Trans. ISIJ. – 1982. – V. 22. – № 11. – P. 854–861.

9. Миркин И.Л. Исследование эвтектоидной кристаллизации стали // Структура и свойства сталей и сплавов: XVIII сборник трудов Московского института стали им. И.В. Сталина. – М.: Оборонгиз, 1941. – С. 5–158.

10. Russev K., Budurov S., Danailov D., Lazarowa T. Über die Kinetik der perlitischen Umwandlung eines eutektoiden Stahles bei kontinuierlicher Abkühlung // Z. für Metallkunde. – 1974. – V. 65. – H. 11. – S. 686–691.

11. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Образование перлита в сталях // Фазовые и структурные превращения в сталях: Сб. науч. тр. / Под ред. В.Н. Урцева. – Магнитогорск, 2003. – Вып. 3. – С. 294–334.

12. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть I: Дефекты решетки. – М.: МИСис, 1999. – 384 с.

ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

*В.К. Дубровин, А.В. Карпинский, Б.А. Кулаков,
А.М. Каркарин, О.М. Пашнина*

Цементные формовочные смеси в литейном производстве в настоящее время имеют весьма ограниченную область применения – единичное производство крупных стальных и чугуновых отливок в разовых формах по постоянным моделям [1]. Отверждение портландцемента при затворении водой связано с его постепенной гидратацией с образованием кристаллического сростка кальциевых и кальциево-алюминатных гидросиликатов. Как связующий материал, портландцемент имеет ряд важных положительных свойств:

- по сравнению с песчано-глинистыми формами он обеспечивает высокое качество поверхности получаемых в цементные формы отливок;
- по сравнению с органическими связующими безвреден, экологически безопасен, недефицитен;
- по сравнению с другими кристаллогидратными связующими, например гипсом, более термостойкий, огнеупорный, дешевый, доступный.

На кафедре литейного производства ЮУрГУ имеется практический опыт получения отливок из различных сплавов в многократные цементные формы. Для изготовления форм использовался портландцемент марки 400, в качестве наполнителя применялся кварцевый песок различной зернистости. Для предотвращения образования трещин в процессе сушки и повышения прочности форм в смесь добавлялась металлическая стружка. В качестве затворителя цемента добавлялась вода в количестве, обеспечивающем жидкоподвижное состояние смеси и свободное заполнение ею полости опоки при соотношении жидкой и твердой фаз в формовочной массе 0,12...0,15. Кроме того, вводились специальные добавки, улучшающие технологические свойства формовочной смеси и рабочие свойства форм. На рабочую поверхность форм возможно нанесение противопожарных покрытий. В зависимости от типа сплава формы выдерживают от 6...8 (высоколегированные стали) до нескольких десятков (алюминиевые сплавы) заливок при условии такой конфигурации отливок, которая обеспечивает их извлечение без разрушения формы.

Принципиально новым техническим решением является литье по выплавляемым моделям крупногабаритных пустотелых сложнопрофильных тонкостенных отливок в объемные формы из наливных самотвердеющих смесей на цементном связующем [2]. Достаточно широко распространены аналогичные гипсовые смеси. Они используются в ювелирном литье (импортные смеси типа Ultravest, Satincast, отечественные – Ювелирная 1

и Ювелирная 2), а также в художественном литье из сплавов с температурой заливки не выше 1150 °С. Применение смесей на гипсовом связующем для сплавов с более высокой температурой заливки ограничивается разложением гипса, которое активно протекает выше 1150 °С и служит причиной поражения получаемых отливок газовыми раковинами. При заливке черных сплавов дополнительным катализатором разложения служат оксиды железа. Избавится от этого недостатка позволяет замена гипсового связующего на цемент. Модели пустотелых художественных отливок для литья в объемные самотвердеющие формы изготавливаются в эластичных пресс-формах из резиноподобных материалов, затем собираются в модельные блоки. Модели шлифуются металлическими прутками – каркасами стержней. При получении сложнопрофильных технических отливок возможно применение выжигаемых пенополистироловых моделей, изготовленных методом послойного прототипирования.

Цементная формовочная смесь для ЛВМ имеет принципиальные отличия от цементных смесей для изготовления форм по постоянным моделям. Для получения жидкоподвижной формовочной суспензии, которая позволяет получать с модели качественный отпечаток без дополнительного уплотнения, необходимо введение достаточно большого количества затворителя – воды. Высокая жидкоподвижность смеси также необходима для заполнения внутренних полостей выплавляемых моделей с целью формирования стержней пустотелых отливок. Как показывают практические данные, водомассовое соотношение в наливных формовочных смесях находится в пределах 0,18...0,3. При использовании гипса большое количество затворителя влечет за собой необходимость увеличения содержания связующего для обеспечения быстрого схватывания и затвердевания формовочной суспензии. Применение цемента не позволяет добиться такого эффекта только за счет увеличения количества связующего. Поэтому, наблюдается замедленное схватывание формовочной суспензии, что влечет за собой ее седиментацию и провоцирует трещинообразование в формах при прокалке. На кафедре разработаны формовочные смеси для ЛВМ на цементных связующих с применением специальных добавок, обеспечивающих быстрое схватывание суспензии. При использовании портландцемента, его доля в сухих составляющих смеси может достигать до

30% в зависимости от типа и материала получаемых отливок, а количество вводимых добавок изменяется в пределах 2...4%. В качестве наполнителей смесей опробованы такие пылевидные материалы, как молотый кварцевый песок и измельченный диас.

После окончательного затвердевания, которое при использовании портландцементного связующего продолжается около 3-х суток, формы отправляют на вытопку модельного состава. Вытопка производится при температуре 120...150 °С, время вытопки зависит от размера форм и может достигать до 24...30 часов. Для ускорения удаления модельной массы целесообразно применение бойлерклава, что позволяет сократить этот процесс до 20...30 минут и добиться существенной экономии времени и электроэнергии. Однако, подбор режимов вытопки в бойлерклаве достаточно сложен, а неправильные параметры приводят к разрушению форм парами воды. В данном направлении на кафедре литейного производства ЮУрГУ ведутся соответствующие исследования.

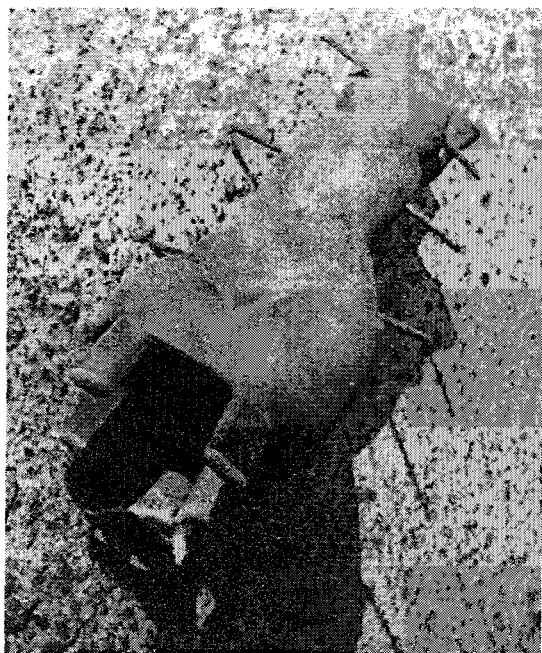


Рис. 1. Художественная отливка из бронзы

После выплавки модельного состава формы прокаливают при температуре 500...600 °С с целью удаления свободной и кристаллизационной воды и остатков модельного состава. Для полного выжигания модельной массы из пор литейных форм необходимо соблюдать высокий окислительный потенциал атмосферы печи, что достигается принудительной подачей свежего воздуха в рабочее пространство. Следует отметить, что пропитывание модельным составом цементных форм при вытопке значительно меньше, чем гипсовых. Это связано, очевидно, с меньшей пористостью и смачиваемостью модельным составом поверхности цементных форм.

В ювелирной промышленности и при производстве мелких художественных отливок используются методы принудительного заполнения форм – центробежный, вакуумным всасыванием. Для получения крупногабаритных тонкостенных отливок разработана, освоена в производстве и успешно эксплуатируется центробежная установка с вертикальной осью вращения, которая позволяет получать литые изделия с высоким качеством поверхности, а при необходимости снизить температуру заливки без ухудшения формозаполняемости. Отливки из художественной бронзы и легированного чугуна марки ЧН15Д7, полученные в наливные самотвердеющие цементные формы методом ЛВМ представлены соответственно на рис. 1 и 2.

Промышленное использование показало, что технологии литья на цементном связующем позволяют расширить область применения объемных самотвердеющих форм как в литье по выплавляемым, так и по постоянным моделям, а также снизить брак и себестоимость получаемых изделий. Поэтому, видится перспективным дальнейшее со-

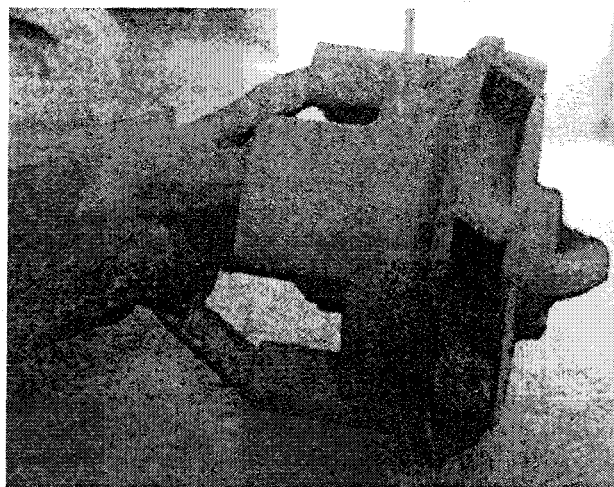


Рис. 2. Отливка из легированного чугуна

вершенствование и внедрение данных технологических процессов в литейном производстве.

Литература

1. *Технология литейного производства: Формовочные и стержневые смеси / Под ред. С.С. Жуковского, А.Н. Болдина, А.И. Яковлева и др.: Учебное пособие для вузов. – Брянск.: Изд-во БГТУ, 2002. – 470 с..*

2. *Патент РФ № 2252103. Смесь наливная самотвердеющая для изготовления форм и стержней при производстве отливок по выплавляемым моделям / В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский и др. // Бюл. №14, 2005.*

КОМБИНИРОВАННЫЕ ФОРМОБОЛОЧКИ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

В.К. Дубровин, Л.Г. Знаменский, О.М. Пашнина, А.С. Варламов

В настоящее время для получения точных отливок из черных и цветных сплавов по выплавляемым моделям наибольшее распространение получили оболочковые формы на этилсиликатном связующем с применением в качестве наполнителя суспензии пылевидного кварца, а в качестве обсыпки – зернистого кварцевого песка. Основу огнеупорных материалов составляет диоксид кремния, в котором SiO_2 находится в фазе природного β -кварца. Этот огнеупорный материал является самым дешевым и легкодоступным из всех встречающихся в природе. Однако, фазовые превращения β -кварца в его α -модификацию с увеличением объема при температуре 573°C являются причиной растрескивания оболочек, их пониженной прочности, нарушения конфигурации и засоров отливок. Применение других, более огнеупорных материалов, например, электрокорунда, муллита, дистенсиллиманита значительно повышает себестоимость литья и оправдано лишь для особо ответственных отливок из жаропрочных и тугоплавких сплавов. Этилсиликат в настоящее время также является дорогостоящим и дефицитным связующим, а работа с ним связана с применением токсичных органических растворителей и повышенной пожароопасностью.

Применение жидкого стекла в качестве связующего оболочковых форм не позволяет получать высококачественные отливки вследствие образования на их поверхности пригара из-за взаимодействия заливаемого сплава с Na_2O связующего, а также низкой огнеупорности оболочек.

Комбинированные формооболочки, у которых первые два слоя изготовлены на этилсиликатном связующем, а последующие – на жидкостекольном позволяют сократить расход этилсиликата, однако без специальной обработки так же обладают низкой термостойкостью, как и жидкостекольные формы [1]. Химическая обработка жидкостекольных слоев в известных растворах солей или кислот обеспечивают их закрепление, однако достигаемые при этом технологические характеристики недостаточны.

В настоящее время в производстве широко используется химическое закрепление слоев жидкостекольного покрытия, нанесенного на выплавляемую модель, в водных растворах аммонийных солей, хлоридов алюминия или кальция, спиртовом растворе фосфорной кислоты [2]. Они имеют водородный показатель (рН) в пределах $0,5 \dots 1,0$ и создают условия для гелеобразования покрытия и некоторого улучшения физико-механических свойств

керамических форм. Известно также химическое закрепление слоев жидкостекольного покрытия в подкисленном HCl растворе оксихлорида алюминия [3]. В этом случае обеспечивается связывание ионов натрия жидкостекольного связующего с образованием безопасных для качества формы соединений, например NaCl . В результате в значительной степени исключается взаимодействие заливаемых черных сплавов с материалом формы. Однако, вследствие низкой пропитывающей способности указанных растворов отверждение каждого слоя покрытия протекает лишь с поверхности. В процессе сушки происходит усадка, свободному прохождению которой препятствует неравномерность гелеобразования. В результате возникающие напряжения вызывают появление в пленках связующего микротрещин, развивающихся в процессе прокаливания керамических форм. Поэтому происходит нарушение точности, а в некоторых случаях и коробление форм, снижающее качество отливок.

Более эффективен раствор для упрочнения оболочковых керамических литейных форм, содержащий алюмохлорид, ортофосфорную кислоту, этиловый спирт [4]. Способ химического закрепления в этом случае состоит в обработке указанным раствором каждого слоя жидкостекольного покрытия, нанесенного на выплавляемую модель. При этом достигается повышение жаропрочности и термической стойкости керамических форм. Однако имеются и определенные недостатки:

- при нанесении жидкостекольного слоя на этилсиликатный жидкое стекло мигрирует через поры отвержденных этилсиликатных слоев к рабочей поверхности формы, и впоследствии снижает качество поверхности отливок из-за взаимодействия заливаемого сплава с оксидом натрия, содержащимся в жидком стекле;

- в процессе нагрева при температуре около 200°C жидкостекольная оболочка претерпевает усадку, что вызывает напряжения в оболочке, способные впоследствии привести к трещинам и разупрочнению форм;

- нестабильность состава для отверждения жидкостекольных слоев вследствие высокой летучести входящего в его состав этилового спирта;

- экологически неблагоприятные условия работы с составом для обработки жидкостекольных слоев из-за наличия в нем ортофосфорной кислоты и этилового спирта;

- достаточно высокая остаточная прочность оболочковых форм после заливки их металлом и

вследствие этого затрудненная удаляемость керамики из «защемленных» мест, поднутрений отливок при выбивке отливок из форм;

– недостаточный уровень пропитывающей способности закрепляющего раствора не обеспечивает требуемые скорость и глубину пропитки слоев покрытия на жидкостекольном связующем, непропитанные участки требуют дополнительной сушки, склонны к повышенной усадке и короблению, а также образованию микротрещин, снижающих геометрическую точность форм и отливок;

– длительность формообразования, низкая эффективность пропитки, а также недостаточный уровень физико-механических свойств керамических форм на жидкостекольном связующем по мере увеличения массы и габаритов отливок в литье по выплавляемым моделям вызывает рост их брака по засорам, наплывам, неточности геометрии.

Кроме того, термическое расширение наполнителя – пылевидного кварца при 573 °С, связанное с переходом β-кварца в его α-модификацию, приводит к возникновению внутренних напряжений в оболочках, и нередко – к их короблению и растрескиванию, к снижению точности размеров рабочей полости форм, а следовательно, и отливок.

На кафедре литейного производства разработан ряд технологических решений, способных устранить вышеперечисленные недостатки существующих технологий получения отливок в комбинированные этилсиликатно-жидкостекольные оболочковые формы по выплавляемым моделям. Связаны они, в первую очередь, с применением водных растворов алюмоборфосфатного концентрата, которые могут эффективно применяться как для создания барьерного промежуточного слоя между этилсиликатными и жидкостекольными слоями, так и для химического закрепления жидкостекольных слоев. Повышение термостойкости формооболочки также может быть достигнуто применением вместо пылевидного кварца диоксида кремния другой кристаллической модификации – тридимита.

В качестве связующего для первого и второго огнеупорного слоев целесообразно использовать гидролизированный раствор этилсиликата, на третий слой наносить связующее на основе алюмоборфосфатного концентрата плотностью 1,25...1,30 г/см³, а для последующих слоев в качестве связующего применять жидкое стекло. Алюмоборфосфатный концентрат пропитывает отвержденные этилсиликатные слои, дополнительно упрочняя их, и создает барьерный слой, препятствующий проникновению жидкого стекла на рабочую поверхность формы. Поэтому допускается делать только один облицовочный слой на этилсиликатном связующем, а начиная со второго слоя использовать жидкое стекло. Для закрепления жидкостекольных слоев также применяется водный раствор АБФК. Водный раствор алюмоборфосфатного концентрата является эффективным гелеобразователем жидко-

го стекла. Кроме того, он выступает как высокотемпературный связующий материал. Его подготовка проста в осуществлении, не требует больших затрат времени, а сам получаемый раствор экологически безопасен.

Обработка слоев жидкостекольного покрытия раствором алюмоборфосфатного концентрата создает условия для протекания ускоренного гелеобразования связующего, повышения термостойкости керамических форм за счет образования тугоплавких продуктов в процессе прокалики. Дополнительно повысить глубину и эффективность пропитки алюмоборфосфатным концентратом можно воздействием на пропитывающий раствор наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) [5]. Для этого блок моделей с нанесенным жидкостекольным или этилсиликатным покрытием погружают в раствор, в который установлен излучатель, подсоединенный к генератору НЭМИ мощностью 1,0...1,8 МВт и частотой повторения импульсов 1000 Гц. Проведение обработки раствором алюмоборфосфатного концентрата (АБФК) при одновременном воздействии на него НЭМИ в течение 30...60 с. обеспечивает эффект разжижения закрепителя, повышение его смачивающей, пропитывающей и адгезионной способности. В результате этого увеличиваются скорость и глубина пропитки АБФК слоев жидкостекольного покрытия, что приводит к формированию своеобразного каркаса из гелеобразователя во всем объеме отверждаемого жидкостекольного слоя. Поэтому обеспечивается равномерность отверждения керамического покрытия, создающая условия для повышения скорости изготовления форм и увеличения их прочностных характеристик.

Вместо полной объемной пропитки жидкостекольных слоев допускается плакировать зернистый обсыпочный материал алюмоборфосфатным концентратом в количестве 3...5 % мас. от массы зернистого материала.

Положительным моментом применения АБФК является так же тот факт, что в процессе охлаждения отливок в форме при температурах 250...350 °С он способствует разупрочнению керамики, что снижает остаточную прочность формооболочки и улучшает выбиваемость.

Для повышения термостойкости формооболочек пылевидный диоксид кремния эффективно использовать в фазе тридимита как наполнитель с размером фракции до 100 мкм, а для обсыпки размером зерен 100...400 мкм. Для облицовочного слоя следует применять более мелкозернистый обсыпочный материал, для опорных слоев – более крупнозернистый. В качестве тридимитного материала целесообразно использовать молотый динасовый огнеупор, просеянный через калиброванные сита для получения необходимой фракции.

Как показали dilatометрические исследования, коэффициент термического линейного расширения оболочковых форм в фазе тридимита ни-

же, чем на β -кварце, а фазовые превращения $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ – тридимит происходят в температурном интервале 115...180 °С, когда формооболочка пропитана модельным составом, и обладает некоторой «эластичностью», способной релаксировать возникающие в процессе прокатки напряжения. Превращения $\beta \rightarrow \alpha$ – фазу в пылевидном кварце происходят при температуре, когда жесткость формооболочки максимальна, и расширение кварца приводит к напряжениям и трещинам в оболочке.

Расширение тридимитового наполнителя жидкостекольных слоев в температурном интервале почти совпадает с усадочными процессами, происходящими в жидкостекольном связующем. Эти процессы взаимно компенсируют друг друга и, таким образом, наружные жидкостекольные слои не испытывают усадки и не оказывают сжимающего воздействия на внутренние этилсиликатные слои, как это происходит в формооболочках, где наполнителем и обсыпкой является β -кварц.

Результаты проведенных испытаний показали, что по сравнению с комбинированными формами, изготовленными по известным технологиям, предлагаемые технические решения позволяют увеличить в 1,5 раза горячую прочность керамических форм, уменьшить коэффициент термического линейного расширения в интервале 20...1000 °С практически в 1,5 раза, и на порядок его уменьшить в наиболее опасном с точки зрения разрушения форм интервале 250...1000 °С. Это способствует повышению точности форм и, соответственно, уменьшению отклонения размеров отливок от номинальных в 1,5...2 раза и снижению брака отливок по вине форм в 2...3 раза. Кроме того, снижение в 1,5...2 раза остаточной прочности форм, обработанных в растворе АБФК, после охлаждения способствует лучшей выбиваемости отливок

из форм и их очистке от остатков керамики. Также было отмечено улучшение качества литой поверхности.

Заключение. Применение раствора алюмоборфосфатного концентрата в качестве барьерного между этилсиликатными и жидкостекольными слоями, и закрепляющего для жидкостекольных слоев с одновременной обработкой его наносекундными электромагнитными импульсами, а также использование в качестве наполнителя суспензии и зернистой обсыпки диоксида кремния в фазе тридимита позволит значительно улучшить технологические характеристики комбинированных этилсиликатно-жидкостекольных формооболочек и повысить качество получаемых в них отливок.

Литература

1. *Литье по выплавляемым моделям / Под ред. Я.И. Шкленника. – М.: Машиностроение, 1984. – 408 с.*
2. *Галдин, Н.М. Отливки в точном машиностроении / Н.М. Галдин. – М.: Машиностроение, 1983. – 176 с.*
3. *Специальные способы литья / Под общ. ред. В.А. Ефимова. – М.: Машиностроение, 1991. – 436 с.*
4. *А.С. 599910 СССР, МКИ В22С 9/04. Раствор для упрочнения оболочковых керамических литейных форм / В.М. Александров, Ю.П. Васин, А.Н. Логиновский, Б.А. Кулаков, Г.Г. Цайзер, В.Г. Гришин (СССР). – № 2379496/22-02, заявлено 05.07.76; опубл. 30.03.78, Бюл. № 12. – 3 с.*
5. *Патент 2228816 РФ, МКИ В22С 9/04. Раствор и способ химического закрепления слоев жидкостекольного покрытия в литье по выплавляемым моделям / Л.Г. Знаменский (РФ). – № 2003100965, заявлено 13.01.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 14. – 3 с.*

ЯВЛЕНИЕ ЗОННОЙ ГРАФИТИЗАЦИИ В ОТЛИВКАХ ИЗ ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА

А.А. Зайцев, В.И. Швецов, Б.А. Кулаков

Основной задачей литейного производства является получение качественных отливок при минимальных затратах, что возможно только при правильном понимании процессов, протекающих в сплаве в период охлаждения и затвердевания. Это особенно актуально для высокопрочного чугуна с шаровидным графитом (ВЧШГ), теоретические аспекты затвердевания которого до сих пор остаются противоречивыми ввиду ряда особенностей, присущих этому сплаву.

Исследование таких особенностей позволяет лучше понять механизм образования шаровидного графита и влияние различных факторов на процесс его возникновения и роста.

Изучение формирования макроструктуры отливки из ВЧШГ позволило экспериментально зафиксировать зонный характер выделения графита. Суть этого явления заключается в формировании трех основных зон от поверхности вглубь отливки. Количество, распределение и форма графита в этих зонах различаются.

Для экспериментального изучения затвердевания в песчано-глинистой форме была изготовлена отливка цилиндрической формы диаметром 60 мм. Сплав содержал: С – 3,61 %, Si – 2,66 %, Mn – 0,41 %, S и P – в пределах нормы. Для графитизирующего модифицирования использовался ферросилиций (FeSi50Mn10Ba3), а в качестве сфероидизатора была взята магнийсодержащая лигатура (FeSiMg611).

Исследование вырезанных из полученной отливки образцов, с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM 6460LV, позволило отчетливо установить наличие трех структурных зон (рис. 1).

Непосредственно у поверхности отливки находится относительно тонкая зона (рис. 1, а), характе-

ризуемая очень большим количеством шаровидного графита правильной формы, средних размеров (ШГд25, ГОСТ 3443-87). Толщина этой зоны в данных условиях составила 1,5–2 мм. Далее вглубь отливки расположена переходная зона (рис. 1, б) толщиной также 2 мм, в которой заметно меньше графита, и он мельче (в основном ШГд15). Заметной особенностью переходной зоны является наличие большого количества посторонних включений, предположительно – нераспавшихся карбидов. Наконец, еще глубже расположена третья, центральная зона (рис. 1, в). В ней графита больше чем в переходной, он крупнее (ШГд15-ШГд25), менее правильной формы. В центре отливки наряду с отдельными глобулями обнаружены также графитовые включения в виде пленок.

Такой неравномерный, зонный рост графита в объеме отливки обусловлен, очевидно, большой разницей условий затвердевания разных частей отливки.

В процессе формирования шаровидного графита немаловажную роль играет целый ряд технологических параметров: скорость охлаждения сплава в форме, влияющая на величину переохлаждения в различных сечениях отливки, тип, количество и способ ввода модификатора, а также чистота от вредных примесей (сера, кислород и др.). Однако из перечисленных факторов только переохлаждение принципиально зависит от расстояния до поверхности раздела металл-форма.

Различные исследования [1, 2] показывают, что формирование шаровидного графита возможно и без сфероидизирующего модификатора, и в условиях недостаточной чистоты от серы и кислорода. Но это возможно только за счет высоких скоростей охлаждения (от 100 °С/мин), а, следова-

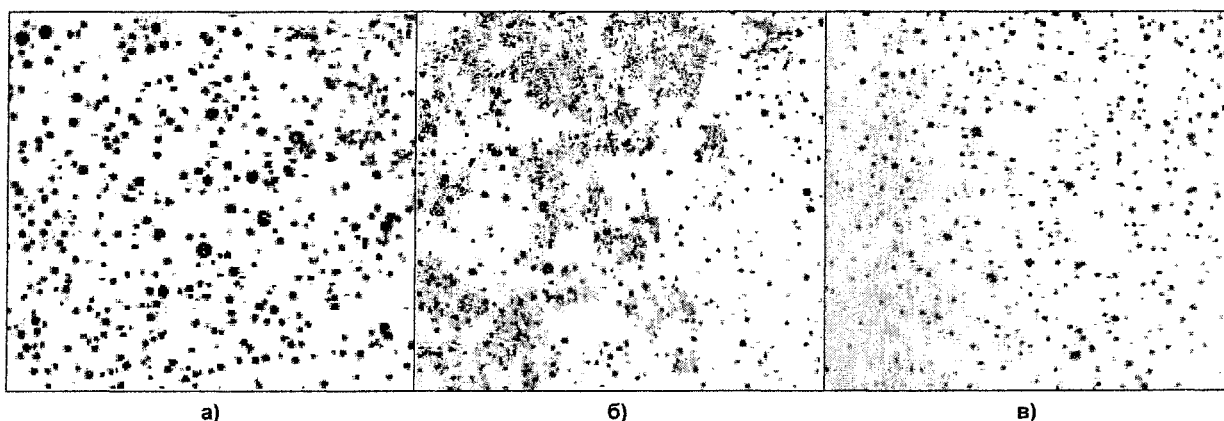


Рис. 1. Графитизация в отливке (х30, шлиф не травлен), зоны: а) поверхностная, б) переходная, в) центральная

тельно, больших величин переохлаждений. В условиях производственного изготовления отливок всегда используют модификаторы и следят за чистотой расплава от вредных примесей. Поэтому достижение необходимых переохлаждений возможно даже в песчано-глинистой форме.

Предполагая переохлаждение необходимым условием получения шаровидной формы графита, рассмотрим механизм формирования зон графитизации в отливке.

Максимальные скорости охлаждения, а, следовательно, и переохлаждения развиваются в металле на границе с формой. Ввод сфероидизирующего модификатора (Mg) снижает до минимума содержание серы и кислорода, не образуя изоморфных твердой фазе частиц. В этих условиях переохлаждение поверхностной части сплава может достигнуть 45–60 °С [1], после чего начинается затвердевание. Причем, в отсутствие готовых подложек, кристаллизация носит гомогенный характер.

При получении отливок из ВЧШГ в расплав вводится значительное количество графитизатора (Si), чтобы избежать отбела, дестабилизируя карбидные фазы. Но помимо присутствия карбидообразующих элементов (Mn, Mg) стабильность карбидов в большой степени определяется скоростью охлаждения [3]. Таким образом, в поверхностной зоне возникают благоприятные условия для затвердевания сплава по метастабильной диаграмме (Fe–Fe₃C). Переходная зона на начальном этапе ничем не отличается от поверхностной.

После начала выделения твердой фазы из расплава скорость охлаждения падает. Моделирование процессов затвердевания с использованием программного пакета LWMFlow показывает, что скорость охлаждения у поверхности понижается быстрее, чем в переходной зоне. В таких условиях карбиды поверхностной зоны теряют стабильность и распадаются [2]. Вместо распавшихся карбидов

растет шаровидный графит, и, так как его рост происходит на готовых группировках атомов углерода, количество глобулей у поверхности максимальное, практически все имеют правильную форму.

В переходной зоне соотношение выделившегося благодаря кристаллизации и отведенного в форму тепла меньше, чем у поверхности. Кроме того, спектроскопические исследования шлифов показали неоднородность распределения элементов по сечению отливки (рис. 2).

На графиках показаны усредненные значения содержания элементов на определенной площади (1 мм²) поверхности шлифа. Приведенные данные свидетельствуют, что при затвердевании происходит выраженное перераспределение основных элементов, входящих в ВЧШГ.

В поверхностном слое, затвердевающим объемно за короткое время (около 15 с) низкое содержание кремния и марганца. Тогда как в переходной зоне их содержания достигают максимумов, при которых система становится метастабильной (Fe–Fe₃C). В центральной зоне отливки количество основных элементов соответствует запланированному при плавке.

Большое количество марганца стабилизирует карбиды переходной зоны даже при малых скоростях охлаждения. На рис. 1, б видно, что они частично остались в структуре даже после окончательного затвердевания отливки.

Преставление о зонном характере графитизации ВЧШГ позволяет лучше понять механизм образования шаровидного графита и получить доказательство ведущей роли переохлаждения в процессе сфероидизации графита.

Очевидно, что возникновение подобных зон в отливке, особенно ответственного назначения, – явление нежелательное. При этом аналогичные исследования отливок диаметром 20 мм показали, что графит распределен равномерно по всему

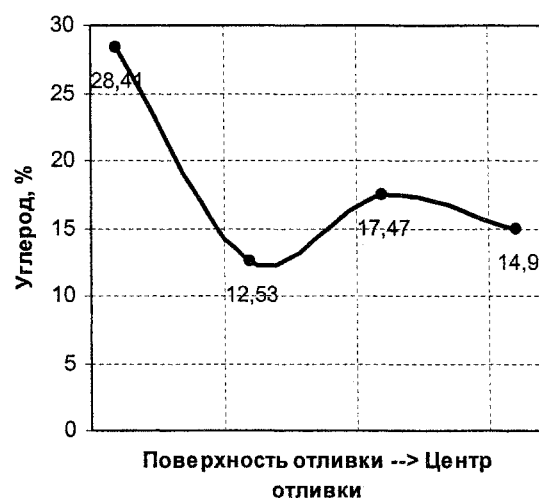
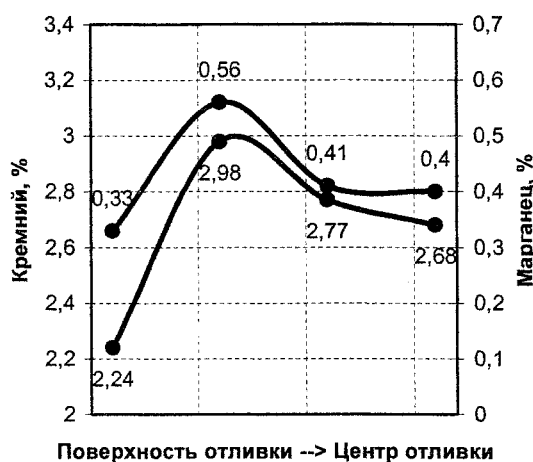


Рис. 2. Распределение основных элементов ВЧШГ по сечению отливки

сечению, зон не наблюдается. Следовательно, качественный металл можно получить только при условии обеспечения постоянного переохлаждения на протяжении всего затвердевания. Известным технологическим приемом, позволяющим это сделать, является установка холодильников.

Любопытная картина наблюдается в опытной отливке вблизи места установки термопары, которая выступила в роли холодильника (рис. 3).

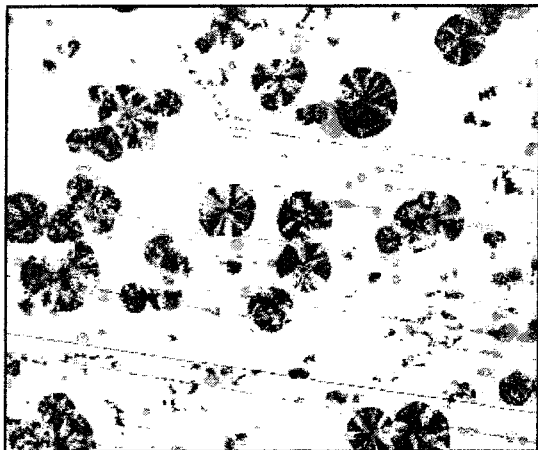


Рис. 3. Структура ВЧШГ вблизи термопары
($\times 200$, шлиф не травлен)

Графит имеет шаровидную форму, однако, с клиновидными включениями металла матрицы. В начальный момент термопара сыграла роль холодильника, создав благоприятные условия для выделения графита шаровидной формы, размеры которого аналогичны графиту в поверхностной

зоне (20–25 мкм). После прогрева термопары переохлаждение исчезло, и графит продолжил свой рост в виде звездообразных глобулей. Это означает, что в случае использования холодильников, они должны обладать достаточной массивностью для поддержания переохлаждения в течение всей кристаллизации.

Подобное распределение графита и появление звездообразных глобулей в переходной зоне и рядом с термопарой позволяет сделать вывод о ведущей роли переохлаждения в процессе формирования шаровидной формы графита в высокопрочном чугуне. Мерами для получения правильной формы графита и предотвращения образования переходной зоны являются: использование холодильников в массивных узлах отливок, заливку сплава в металлическую форму, либо использование форм с дифференцированной теплопроводностью, а также снижение (в допустимых пределах) содержания карбидообразующих элементов.

Литература

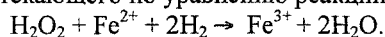
1. Физико-химические основы формирования шаровидного графита как база разработки технологий производства отливок из высокопрочного чугуна / Ю.Н. Таран, А.В. Черновол, Г.Д. Хуснутдинов, В.В. Курепина // Сб. науч. тр. АН УССР. Ин-т пробл. литья. – Киев, 1990. – С. 11–27.
2. Горушкина Л.П. Структура и свойства магниевого чугуна. – Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1980. – 160 с.
3. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием / Пер. с англ.; под ред. Л.С. Швиндлермана – М.: Металлургия, 1987. – 352 с.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОКИСЛОГО НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

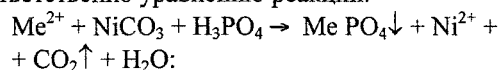
А.Ю. Сидоренко, Г.Г. Михайлов, Г.П. Животовская

В результате химического растворения медных анодов в отделении электролиза меди, на медеплавильных заводах в электролитах накапливаются примеси ионов металла, имеющих более отрицательный электродный потенциал, чем электродный потенциал меди ($\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$), это никель $\phi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}$, железо $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$, цинк $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$. В состав электролита входит также и медь, которая не осадилась на катоде, за счет чего происходит обогащение электролита медью. С целью стабилизации состава электролита часть его выводят на переработку в отделение получения медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Преобладающая примесь в электролите в процессе электролитического рафинирования меди – никель двухвалентный. Ежемесячно, например, на Кыштымском медеэлектролитном заводе производится до 50 т сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Условием, необходимым для выделения кристаллогидратов сульфата никеля из раствора, является пересыщение и переохлаждение.

Известный способ извлечения сульфата никеля из электролитов, за счет которого достигается повышение качества никеля серноокислого и снижение потерь никеля в процессе его получения реализуется растворением черногового сульфата никеля в воде до определенной плотности раствора 1,25–1,38 г/мл. Полученный раствор нагревают до температуры 40–60 °С и обрабатывают перекисью водорода для окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , протекающего по уравнению реакции:



После окисления раствор подают на глубокую нейтрализацию, которую проводят карбонатом никеля (NiCO_3). рН полученного раствора лежит в пределах от 5 до 6. Одновременно в раствор вводят концентрированную фосфорную кислоту (H_3PO_4). Фосфорная кислота вводится для связывания примесей в трудно-растворимые фосфаты соответственно уравнению реакции:



где – Me^{2+} – примеси ионов (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др.).

Длительность процесса окисления электролита перекисью водорода варьируется от 0,5–1 ч, а нейтрализации 1–2 ч. После нейтрализации раствор фильтруют, подкисляют концентрированной серной кислотой до рН = 2,0–2,5 и подают на вакуум-кристаллизацию [1, 2].

Технологическая схема производства $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на Кыштымском медеплавильном заводе (КМЭЗ) представлена на рис. 1. С целью совершенствования процесса кристаллизации сульфата никеля,

были проведены эксперименты с черновыми растворами, полученными на КМЭЗе. В процессе эксперимента приготовление раствора черногового никелевого купороса проводили при температуре 23–25 °С, для чего перемешивали 70 г черногового никеля в 110 г воды в течение 30 мин. Плотность полученного раствора черногового никелевого купороса 1,27 г/см³. Масса раствора 180 г (объем раствора $180/1,27 = 141,7$ мл). рН полученного раствора равен 1,4.

В полученном растворе присутствуют ионы Fe^{2+} . Для перевода ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} в раствор ввели перекись водорода в количестве 2,3 мл. Для полного окисления ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} раствор, после введения перекиси водорода, перемешивали в течение одного часа при температуре 50–55 °С.

Для осаждения цинка из раствора в него добавили 15,6 мл ортофосфорной кислоты (в расчете на 141,7 мл + 2,3 мл $\text{H}_2\text{O}_2 = 144$ мл раствора) и нагревали до температуры 85 °С. Далее в раствор добавили конденсат H_2O (23 мл) и нагрели до 90 °С. В подогретый раствор добавили карбонат никеля массой 141,7 г (в расчете на 144 мл + 15,6 мл $\text{H}_3\text{PO}_4 = 159,6$ мл раствора). Карбонат никеля прибавляли порциями. Раствор постоянно перемешивали и выдерживали его при температуре 90 °С в течение 1–1,5 ч. При добавлении каждой порции брали пробу и измеряли рН-раствора и только после добавления последней порции карбоната никеля получили рН=5,9. Каждый раз при измерении рН раствор охлаждали до 23–25 °С. рН 5,9 – это условия, при которых должны выделиться нерастворимые осадки гидроксидов и нерастворимых солей железа, меди и цинка.

Нерастворимые осадки и карбонат никеля, который не вступает в реакцию, отфильтровали вакуумным фильтрованием. К фильтрату (35 мл) добавили 0,1 мл концентрированной серной кислоты до достижения рН исследуемого раствора 2,02.

Без вакуум кристаллизации, при температуре 20–23 °С, в растворе через 8 суток начали расти крупные кристаллы сульфата никеля.

С целью выбора условий кристаллизации сульфата никеля (получение сульфата никеля марки «хч»), получение кристаллогидратов сульфата никеля шести-, пяти-, четырехводного, получение кристаллов сульфата никеля размером 1–1,2 см) нами готовились пересыщенные растворы сульфата никеля из семиводного заводского сульфата никеля марки «ч» Приготовленные растворы обрабатывались наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) с помощью генератора импульсов

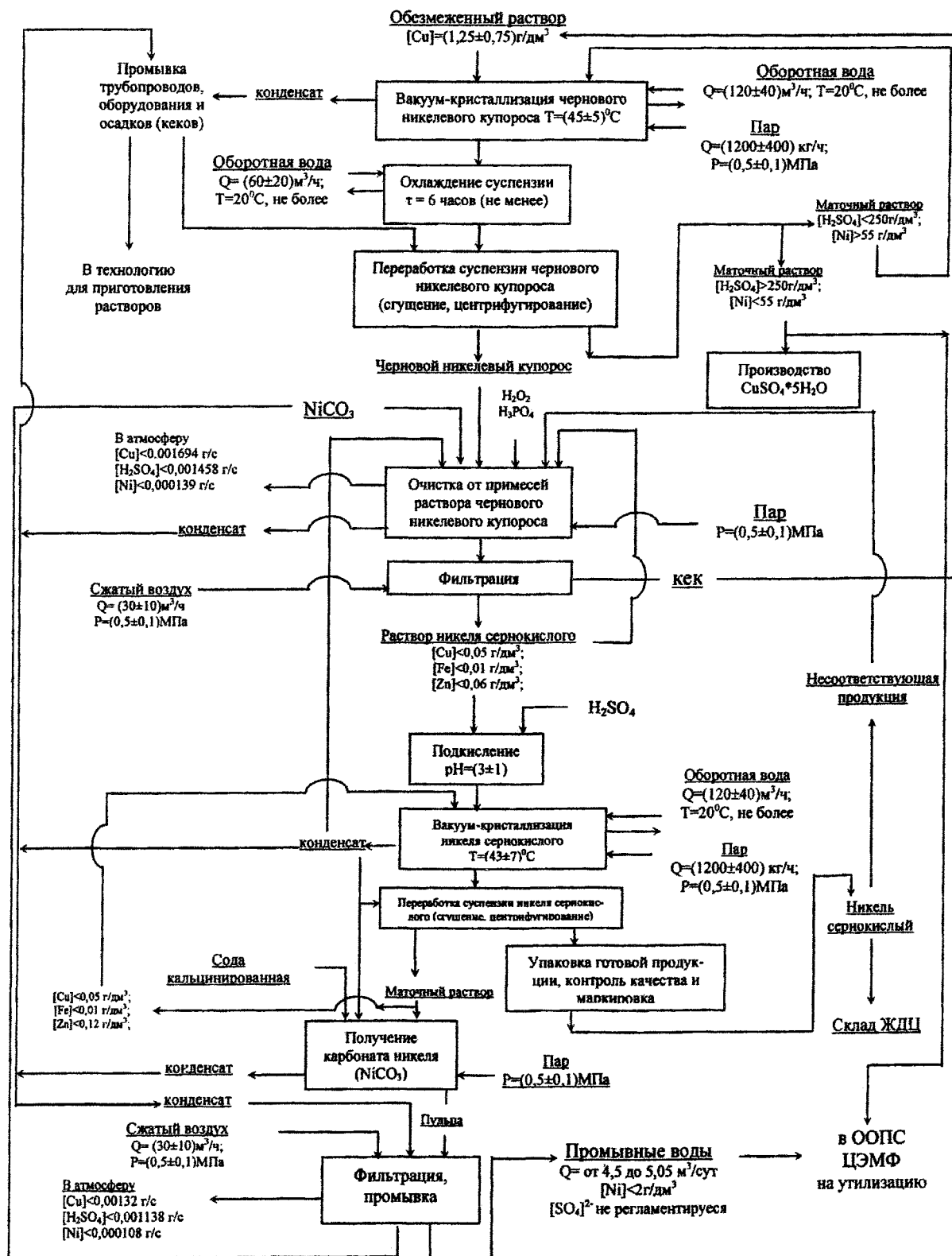


Рис.1. Технологическая схема производства никеля (II) сернокислого 7-водного

GNP-01-7-1 при выходном напряжении 7 кВ, длительности 0,5 наносекунд, с частотой 1000 Гц при токе 1 А. Кроме этого, исследовалось влияние глицерина ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$), как поверхностно-активного вещества, на скорость появления кристаллов.

Пересыщенный раствор $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ готовили из расчета 85 г семиводного сульфата никеля на 100 г воды (растворимость $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет 76,3 г на 100 г воды при температуре 20 °С) [3]. Для полного растворения соли раствор нагревали до 50 °С при перемешивании. Полученный раствор охлаждали до температуры 18 °С. Выпавшие при этом кристаллы отделяли от маточного раствора и высушивали.

В табл. 1 предложена информация об образовании и свойствах кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выпавших из 2М-ного раствора его соли. Образец № 1, получен из контрольного варианта раствора соли без введения зародыша, образец № 2, получен из контрольного варианта раствора соли с введением зародыша, образцы № 3, 4, 5, 6 и 7, получены из контрольного варианта раствора соли с введением зародыша и обработанного НЭМИ в течение 10, 15, 30, 45, и 60 мин. Образец № 8, получен из контрольного варианта раствора соли с введением зародыша и при добавлении глицерина в качестве поверхностно-активного вещества.

Кристаллы сульфата никеля, как видно из табл. 1, в случае контрольного варианта (образец № 1) появились на 8-е сутки. В присутствии зародыша сульфата никеля время появления кристаллов сократилось вдвое.

Обработка растворов для процесса кристаллизации (без зародыша) с помощью НЭМИ положительно сказалось на времени появления кристаллов. Наиболее значимое влияние оказывает обработка НЭМИ растворов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в течение первых 10 минут (образец 3, начало кристаллиза-

ции на 4-ые сутки), далее для образцов 4, 5, 6 и 7 увеличение времени обработки НЭМИ растворов (15, 30, 45 и 60 минут) приводит к увеличению времени появления кристаллов (от 4 до 6 суток) и стабилизации процесса кристаллизации.

Следует заметить, что размеры кристаллов полученных из облученных растворов электролита несколько меньше, чем в случае контрольного варианта (образец 1) и при добавлении в раствор для кристаллизации глицерина (образец № 8).

Добавка глицерина к раствору электролита кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (образец 8 табл. 1) способствует увеличению скорости кристаллизации (двое суток по сравнению с восемью сутками в контрольном варианте). Этот факт можно объяснить уменьшением межфазного натяжения на границе зародыш сульфата никеля – раствор. Показатель поверхностного натяжения глицерина ($\sigma \cdot 10^3$ н/м = 59,4) много меньше показателя поверхностного натяжения воды ($\sigma \cdot 10^3$ н/м = 72,75). В нашем случае, глицерин работает как поверхностно-активное вещество (ПАВ). Размеры кристаллов, полученных в присутствии глицерина, незначительно меняются во времени.

Следует заметить, что глицерин снимает также ползучесть кристаллов по стенкам сосуда, что может очистить внутренние поверхности стенок автоклава, в котором реализуется процесс очистки и кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на производстве.

На основании результатов эксперимента, изложенных выше, нами исследовалось влияние концентрации глицерина на скорость появления кристаллов и их размеры. Результаты этого эксперимента представлены в табл. 2. Поскольку наличие зародышей кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в растворах увеличивает скорость процесса кристаллизации, как показывает эксперимент (табл. 1, образец 2), добавка глицерина осуществлялась в присутствии зародышей кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Влияние облучения наносекундными импульсами и действие глицерина на скорость кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из пересыщенных растворов

2М раствор электролита $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Время обработки пересыщенного раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ наносекундными электромагнитными импульсами							
	Контрольный вариант без зародыша	Контрольный вариант + зародыш без НЭМИ	10 мин обработки НЭМИ	15 мин обработки НЭМИ	30 мин обработки НЭМИ	45 мин обработки НЭМИ	60 мин обработки НЭМИ	Добавка глицерина без обработки НЭМИ
Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Время появления кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8-е сутки	4-е сутки	4-е сутки	5-е сутки	6-е сутки	6-е сутки	6-е сутки	2-е сутки
Свойства кристаллов (размеры кристаллов по длине и ширине, см)	отдельные кристаллы, растут во времени длина 1,28 см ширина 0,55 см	кристаллы, растут на зародышах длина 0,86 см ширина 0,45 см	единичные кристаллы растут на дне длина 0,95 см ширина 0,48 см	кристаллы растут на зародышах и на дне длина 0,9 см ширина 0,42 см	кристаллы растут на зародышах и на дне длина 0,88 см ширина 0,38 см	кристаллы растут на зародышах и на дне длина 0,87 см ширина 0,36 см	единичные кристаллы на дне длина 0,77 см ширина 0,29 см	друза кристаллов растут во времени длина 1,12 см ширина 0,45 см

Таблица 2

Влияние концентрации глицерина на скорость кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из пересыщенных растворов

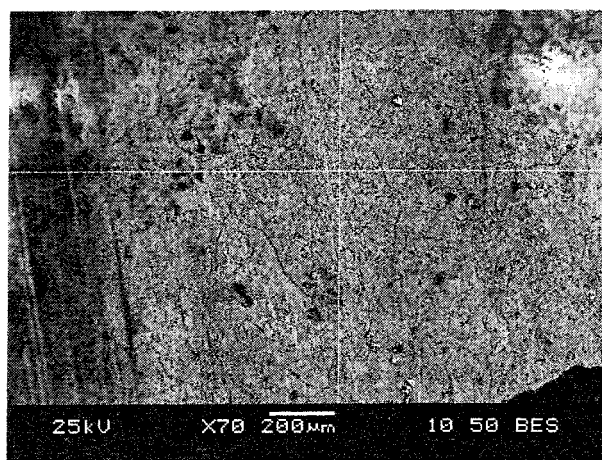
50 мл 2М-ного раствора электролита для кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Добавка глицерина к раствору электролита кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$					
	Контр. вариант + зародыш	Контр. вариант + зародыш + 0,1 мл глицерина	Контр. вариант + зародыш + 0,3 мл глицерина	Контр. вариант + зародыш + 0,5 мл глицерина	Контр. вариант + зародыш + 0,75 мл глицерина	Контр. вариант + зародыш + 1,0 мл глицерина
Номер образца	1	2	3	4	5	6
Время появления кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4-е сутки	2-е сутки	2-е сутки	2-е сутки	2-е сутки	2-е сутки
Свойства кристаллов	Крупные кристаллы, растут во времени на зародышах	Средней величины кристаллы, растут на зародышах во времени	Мелкие единичные кристаллы, растут во времени на зародышах	Мелкие кристаллы, растут во времени на зародышах	Мелкие кристаллы, растут во времени на зародышах	Очень мелкие кристаллы, растут во времени на зародышах

Из табл. 2 видно, что добавка глицерина во всех случаях (образцы 2–8) способствует увеличению скорости процесса кристаллизации. Начало кристаллизации сульфата никеля не зависит от концентрации глицерина в растворе. Но влияние концентрации глицерина в пересыщенном растворе сульфата никеля проявилось на размерах кристаллов, а именно, при добавлении 0,1 мл глицерина к 50 мл раствора сульфата никеля образовались крупные кристаллы, размером в среднем 1,1–1,2 см по длине, с увеличением концентрации глицерина (табл. 2) размеры кристаллов уменьшаются. Кристаллы образца 6 представляют собой друзы из мелких и тонких кристаллов.

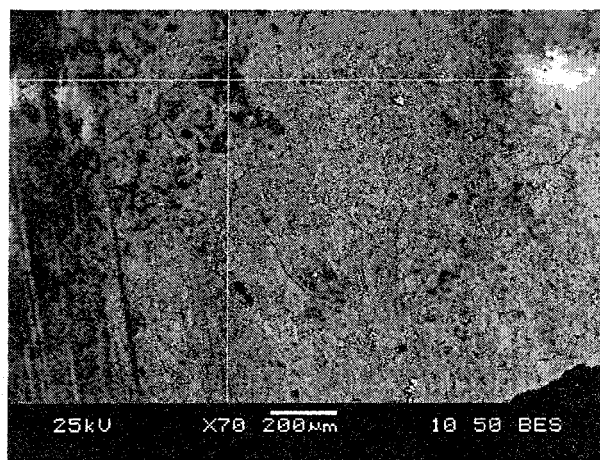
Химический анализ образцов кристаллов сульфата никеля, полученных в контрольном варианте – образец № 1, образцов кристаллов, полу-

ченных при обработке раствора электролита сульфата никеля с помощью НЭМИ – образец № 3 и образцов кристаллов, полученных при добавлении глицерина к раствору электролита сульфата никеля – образец № 8 (табл. 1), который проводился фотометрическим методом, показал, что концентрация ионов железа в кристаллогидратах не превышает 0,001 массовых процентов, что соответствует ГОСТ 10910-40.

На рис. 2 представлено изображение поверхности образцов, полученное на растровом электронном микроскопе (при семидесятикратном увеличении), кристаллы которых образовались из пересыщенного раствора сульфата никеля семиводного при обработке его НЭМИ в течение 10 минут. На кадре 01 этого рисунка исследовалась область, максимально отвечающая большей части поверх-



Кадр 01

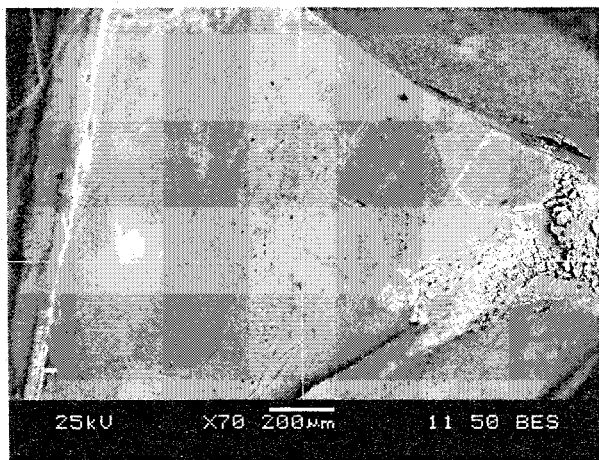


Кадр 02

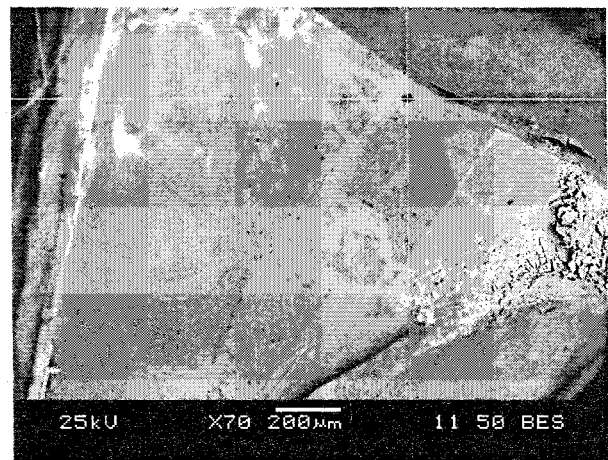
Рис. 2. Поверхность образцов, полученных из облученного в течение 10 мин пересыщенного раствора электролита $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

ности кристалла и именно на этой части поверхности массовая доля никеля в % равна 28,51. На более темных участках поверхности (вкраплениях) кадра 02, массовая доля никеля в % составляет 23,94; 15,53 и 21,64 соответственно. На кадре 02, в исследуемой точке рис. 2 массовая доля никеля минимальна, но как показал анализ, на этих участках присутствует углерод, сера и калий, массовая доля которых составляет 37,97; 10,47 и 0,82 % соответственно. Кислорода в этом образце в среднем 55,76 %.

На рис. 3 представлены кадры поверхности кристаллов сульфата никеля, которые выросли из растворов электролита с добавлением глицерина. Кадр 01 снят в исследуемой точке поверхности, наиболее типичной для данного образца, массовая доля никеля, в данном случае, составляет 29,77 %.



Кадр 01



Кадр 02

Рис. 3. Поверхность образцов, полученных из пересыщенных растворов электролита $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с добавкой глицерина

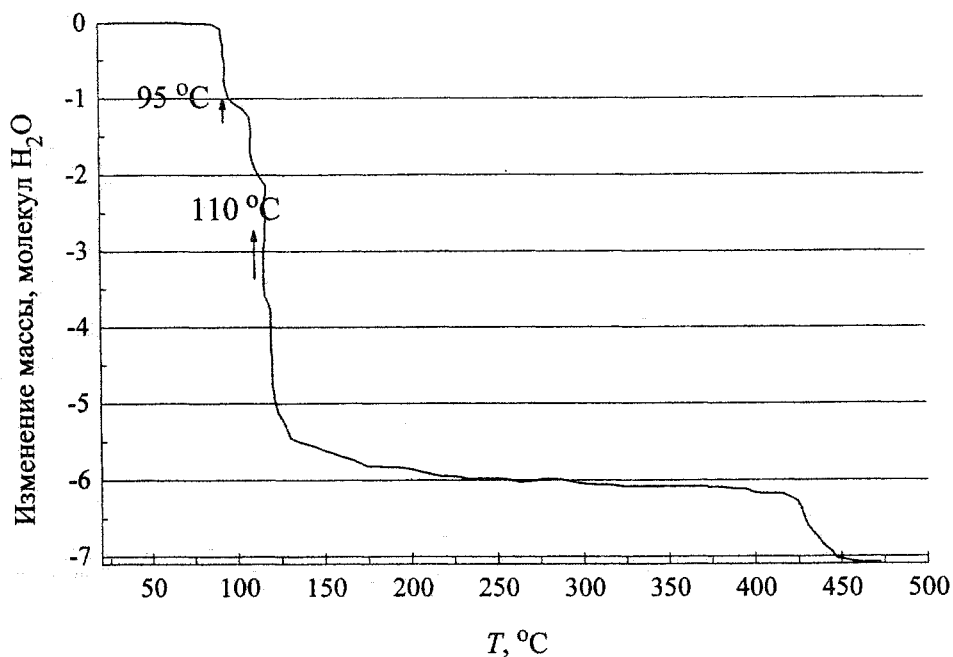


Рис. 4. Дереватограмма, снятая в квазиизотермическом режиме

На кадре 02 рис. 3 исследовались редкие мелкие участки темного цвета. Массовая доля никеля, углерода, натрия, серы, калия и хлора на этих участках 15,065 (средняя); 60,07; 1,80; 6,29; 0,58 и 0,88 % соответственно. Массовая доля кислорода в этом образце в среднем составляет 56,84 %. Наличие углерода на поверхности образцов (рис. 2 и 3) объясняется остаточными включениями не прореагировавшего карбоната никеля.

Все исследованные образцы получены из растворов сульфата никеля семиводного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Подтверждением этого является проведенный нами дифракционный термогравиметрический анализ (ДТА).

Анализ дериватограммы (кривая) рис. 4, снятой в квазиизотермическом режиме, когда нагрев пробы ведется с большой скоростью до начала

изменения массы, а далее температура регулируется прибором так, чтобы изменение массы происходило с постоянной малой скоростью показывает, что процесс дегидратации кристаллогидрата сульфата никеля семиводного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (кристаллы темно-изумрудного цвета) протекает в несколько стадий. При температуре 95 °С кристаллогидрат сульфата никеля теряет одну молекулу воды, при этом образуется кристаллогидрат сульфата никеля шестиводного $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при температурах 110 и 120 °С уходит две молекулы воды и образуется четырехводный сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и, наконец, при температуре 425 °С происходит полная дегидратация и безводный сульфат никеля представляет собой вещество светло желтого цвета [4].

Исследовательская работа относится к области цветной металлургии, а именно получению сульфата никеля из отработанных серноокислых электролитов производства рафинированной меди. Результаты работы показывают, что использование глицерина в качестве добавки к раствору элек-

тролита сульфата никеля увеличивает скорость процесса кристаллизации, способствует увеличению размеров кристаллов сульфата никеля, это в свою очередь положительно сказывается на слеживании продукта при транспортировке. На основании термогравиметрического анализа показано, что при температуре 425 °С можно получить безводный сульфат никеля.

Литература

1. RU, патент 2100279 С1, Кл. С01 G 53/10, 2006.
2. SU, авторское свидетельство, 1806096, кл. С 01 G 53/10, 1993.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равдель и К.П. Мищенко. – Л.: Химия, 1983.
4. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников и др. – М.: Металлургия, 1988. – 511 с.

**ВЕСТНИК
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 10(65) 2006

Серия «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Выпуск 7

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 07.11.2006. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 13,02. Уч.-изд. л. 14. Тираж 130 экз. Заказ 363/18.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76