

ЛИВАРНЕ ВИРОБНИЦТВО

УДК 669.131.6:539

©Скребцов А.М.¹, Терзи В.В.², Качиков А.С.³, Дан Е.Л.⁴

ТЕРМОДИФФУЗИЯ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛАХ

Разработана методика изучения термодиффузии элементов в массивных образцах чугуна. Показано, что свойства чугуна после термоциклирования зависят от электроотрицательности материала, контактирующего с горячим торцом твердого металла.

Ключевые слова: чугун, термоциклирование, термодиффузия элементов, электроотрицательность материала.

Скребцов О.М., Терзи В.В., Качиков О.С., Дан О.Л. Термодиффузія і електронегативність елементів в металах. Розроблена методика вивчення термодифузії елементів в масивних зразках чавуну. Показано, що властивості чавуну після термоциклування залежать від електронегативності матеріалу, що контактує з гарячим торцем твердого металу.

Ключові слова: чавун, термоциклування, термодиффузія елементів, електронегативність матеріалу.

O.M. Skrebtsov, V.V. Terzi, O.S. Kachikov, O.L. Dan. Thermo-diffusion and electrical negativity of elements in metals. The method of study of thermo-diffusion of elements in the massive cast-iron samples was developed. It was shown that properties of cast-iron after thermo-cycling depended on electrical negativity of the material, contacting with hot butt end of solid metal.

Keywords: cast-iron, thermo-cycling, thermo-diffusion of elements, electrical negativity of elements.

Постановка проблемы. Известно, что многие детали металлургического оборудования в условиях градиентов температур, - переменных, которые изменяются с течением времени по определенным законам, или постоянных в течение длительного времени. При большом разнообразии таких процессов изучение и описание их в металлургической литературе явно не достаточно.

Анализ последних исследований и публикаций. Академический подход к этой проблеме изложен в монографии Д.К.Белашенко [1]. Автор описал опыты с жидкими металлами в капиллярах диаметром 1-3 мм. В работе [2], применительно к изложницам и поддонам для разлива металла, изучали термодиффузию элементов в чугунных образцах с переменным градиентом температур. В публикации [3], на основании анализов результатов работы [2], предложена методика снижения интенсивности образования сетки разгара на поверхности металлических изделий. Работа [4] является обширным примером использования в металлургии понятия электроотрицательности элементов.

Цель статьи – найти результаты совместного использования в металлургии явлений термодиффузии элементов и их электроотрицательности.

Изложение основного материала. В литературе не опубликовано простых методик для длительного термоциклирования образцов металла с градиентом температур [1, 2, 3 и др.]. По-

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

⁴ студент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

этому нами создана оригинальная установка для решения этого вопроса [5], см. рис. 1 (ранее она нигде не публиковалась).

Установка, содержит отрезок стальной трубы 4 диаметром 115 мм и высотой 160 мм, в котором снизу вставлен корундовый стакан 6 (диаметром 40 мм и высотой 70 мм).

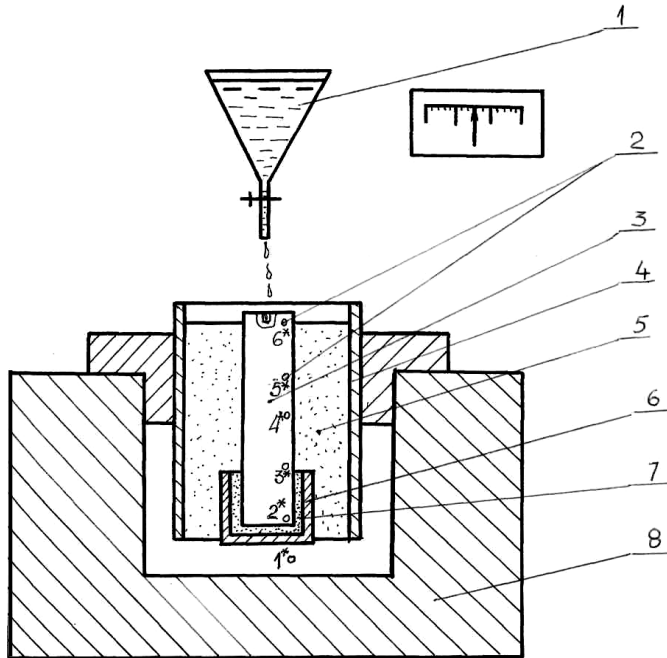


Рис. 1 – Схема установки для термоциклирования образца чугуна: 1 – воронка с водой; 2 – термопары с милливольтметром; 3 – образец; 4 – труба стальная; 5 – асбест с глиной; 6 – огнеупорный стакан; 7 – химическая смесь; 8 – электрическая печь; 1*-6* – термопары

показаны на рис. 2. На этом рисунке 1*, 2*, 3*, 4*, 5*, 6* – номера термопар по рис. 1. При нагреве печи температура на горячем и холодном конце образца повышалась соответственно до 1043 и 803 К (см. рис. 2 – показания термопар 2* и 6*). В этот момент открывали кран воронки I с водой и в углубление образца 3 пускали воду. Расход воды составлял 50 г на I цикл, его регулировали таким образом, чтобы вода полностью испарялась из торца образца. Охлаждение образца водой продолжалось в течение 5 мин; за это время температуры на горячем и холодном конце образца снижались до 993 и 623 К соответственно.

После охлаждения нагрев образца продолжался 20 мин. Таким образом, один цикл нагрева-охлаждения образца продолжался 25 мин; общее количество термоциклов составляло 50. Такое время испытаний соответствует примерно количеству теплосмен при эксплуатации чугуна изложниц до выхода их из строя.

Известно, что атомы в образце могут перемещаться вследствие разных причин [6]: разности концентраций (атомная диффузия), разности температур (термодиффузия), разности давле-

В стакане на смесь вставляли образец 3, пространство между трубой и образцом забивали смесью асбеста и огнеупорной глины в соотношении 5:1. Трубу 4 вместе с образцом 3 вставляли для нагрева в муфельную электрическую печь 8. Нагрев печи и образца контролировали с помощью хромель-алюминиевых термопар 2, подключенными к милливольтметру. Термопара № 1* фиксировала температуру в печи, а термопары №2*-6* измеряли температуру образца. Термопара 2* была установлена на расстоянии 5 мм от горячего торца образца, а термопара 6* установлена на расстоянии 5 мм от холодного торца образца, находившегося вне нагревательной печи (в конструировании установки принимал участие инж. В.В. Малокуцко).

При выборе режимов термоциклирования учитывали условия работы изложницы - после заливки в нее расплавленной стали стенка изложницы медленно прогревается, а после извлечения слитка быстро охлаждается. Режимы термоциклирования образцов

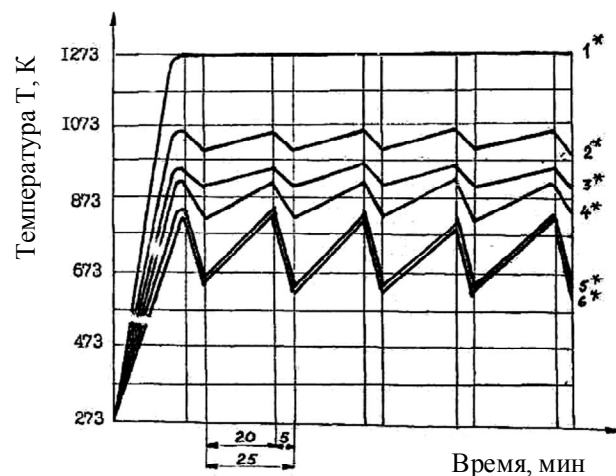


Рис. 2 – Режимы термоциклирования образцов чугуна

ний (бародиффузия) и т.д. При проведении наших опытов (две серии по 11 образцов каждая по 50 термоциклов) могут происходить два вида перемещений частиц в образце – атомная диффузия и термодиффузия. Используя математические выражения из работы [6], получили уравнение для вычисления теплоты термодиффузии Q^* :

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);

$\Delta \ln c$ – градиент логарифма концентрации вещества, молярных долей;

$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ – градиент обратной температуры, $\frac{1}{E}$.

В огнеупорный стакан 6 (см. рис. 1) засыпали следующие смеси (% массовые):

1) $Al_2(SO_4)_3 + C(30\% Al + 70\% C)$; 2) C (графит 100 %); 3) $Al_2(SO_4)_3 + C(70\% Al + 30\% C)$;

4) $Al_2O_3 + C(30\% Al + 70\% C)$; 5) $Al_2O_3 + C(70\% Al + 30\% C)$; 6) $CaSO_4 + C(70\% Ca + 30\% C)$;

7) $CaSO_4 + C(30\% Ca + 70\% C)$; 8) Al_2O_3 (100 % Al); 9) $CaSO_3$ (100 % Ca); 10) $CaSO_3 + C(70\% Ca + 30\% C)$; 11) $CaSO_3 + C(30\% Ca + 70\% C)$.

На рис. 3 представлены, вычисленные по уравнению (1), абсолютные значения теплот термодиффузии в зависимости от отношения радиусов атомов диффундирующего и основного элементов (R_d/R_0).

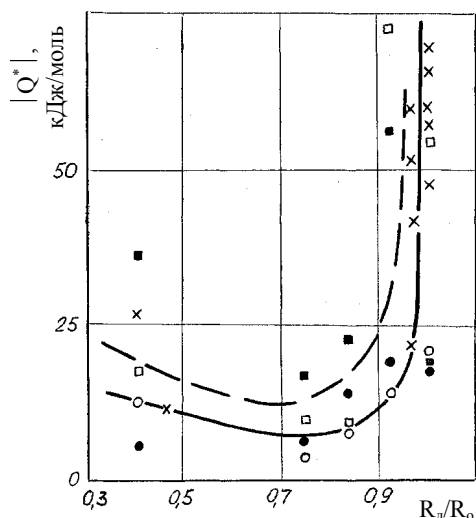


Рис. 3 – Зависимость абсолютного значения теплоты термодиффузии ($|Q^*|$) от отношения радиусов атомов диффундирующего и основного элементов (R_d/R_0): 1 – для более горячего конца образца; 2 – для более холодного; первая серия опытов: \circ – горячий; \bullet – холодный конец образца; вторая серия опытов: \square – горячий, \blacksquare – холодный конец образца; \times – по литературным данным [6]

На график нанесены данные наших опытов и литературные [6].

Хорошее совпадение этих данных свидетельствует о надежности разработанной методики исследования термодиффузии элементов. Из рис. 3 также видно, что теплота термодиффузии Q^* резко увеличивается при приближении отношения R_d/R_0 к единице.

В работах [7, 8] введено в науку и обсуждается понятие электроотрицательности элементов и использование ее в химических явлениях. «В течение многих лет понятие электроотрицательности служило качественной мерой относительной способности атомов в молекуле притягивать к себе электроны» [8].

В металлургической науке понятие электроотрицательность элементов встречается очень редко и не всегда применение его достаточно обосновано. Например, в работе [9] авторы отмечают, что «возникновение того или иного вида парного взаимодействия произойдут в пользу атомов (ионов), обладающих наибольшей разницей величин электроотрицательности». При таком предположении авторы работы [9] приходят к выводу, что в жидком расплаве Fe – Al – C «должны преобладать связи между атомами Fe и Al». Этот вывод не согласуется с таблицей электроотрицательности Полинга Л. [7]. По этой таблице разности электроотрицательности названных элементов составляют: $\epsilon_{Fe}-\epsilon_{Al}=0,22$; $\epsilon_{Fe}-\epsilon_C=0,75$ и $\epsilon_{Fe}-\epsilon_{Al}=0,92$ эВ/связь.

Отсюда, в противоположность мнению авторов публикации [9] оказывается, наиболее вероят-

ны связи в названном расплаве между элементами Fe-C и Al-C, но не между элементами Fe-Al.

Выше был приведен состав различных смесей, которые помещали в огнеупорный стакан 6 (см. рис. 1), контактирующих с горячим концом чугуна образца. Для изучения влияния на процесс термодиффузии элементов в чугуне состава смесей вычислили их среднюю электроотрицательность. Для этого массовые проценты компонентов смесей пересчитали в атомные доли, а затем по этим долям и табличным значениям электроотрицательности элементов [7] нашли среднюю электроотрицательность смеси. Например, смесь содержит 100 % Al_2O_3 . Молярная масса вещества $M=2 \cdot 27+3 \cdot 16=102$. Атомная доля алюминия равна $2 \cdot 27/102=0,53$, а кислорода – $3 \cdot 16/102=0,47$. Электроотрицательность алюминия и кислорода равны соответственно [7] 1,61 и 3,44 эВ/связь. Следовательно, средняя электроотрицательность смеси из Al_2O_3 $\epsilon_{смесь}=0,53 \cdot 1,61+0,47 \cdot 3,44=2,47$ эВ/связь.

По длине чугунных образцов на их поверхности измерили твердость металла по Бринеллю до их термоциклирования (принята за 100 %) и после термоциклирования (x % от начальной).

Были получены следующие данные:

Таблица

№ смеси	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Твердость НВ, x % от начальной	94,4	85,0	81,9	79,4	71,3	68,1	66,3	62,5	54,4	53,1	45,6
Электроотрицательность смеси $\epsilon_{см}$, эВ/связь	2,69	2,55	2,78	2,02	2,50	2,52	2,52	2,47	2,36	2,42	2,39

Из приведенных данных видно, что чем меньше электроотрицательность смеси, контактирующей с металлом, тем больше снижается его твердость, т. е. тем меньше стабильность его структуры.

Этот вывод может быть использован в промышленных условиях для повышения стойкости деталей различного оборудования.

Выводы

1. Разработана методика термоциклирования чугунных образцов с градиентом температуры и расчета для них теплоты термодиффузии элементов, величины которых согласуются с литературными данными.
2. Показано, что средняя электроотрицательность смесей, контактирующих с горячим металлом, влияет на их конечные физические свойства (твердость).
3. Результаты работы следует продолжить для накопления новых экспериментальных данных по термодиффузии элементов и их электроотрицательности.

Список использованных источников:

1. Белашенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках / Д.К. Белашенко. – М. : Атомиздат, 1970. – 398 с.
2. Скребцов А.М., Дан Л.А., Вылегжанина Т.В. Изменение свойств серого чугуна после термоциклирования с градиентом температуры / А.М. Скребцов, Л.А. Дан, Т.В. Вылегжанина // Теория и практика металлургических процессов : Сб. – К. : УМК ВО, 1990. – С. 94-102.
3. Дан Л.А., Скребцов А.М. Механизм и кинетика разгара поверхности чугунных изделий / Л.А. Дан, А.М. Скребцов // Вісник Приаз. держ. техн. ун-ту : Зб. наук. пр. – Вып. 18. – Мариуполь, 2008. – С. 85-89.
4. Скребцов А.М., Проценко Д.Н. Электроотрицательность элементов и использование её в процессах образования шаровидного графита в чугуне / А.М. Скребцов, Д.Н. Проценко // Металлургические процессы и оборудование. – 2010. – №2 (20). – С. 4-8.
5. Дильми Хамид. Влияние оксидов элементов, входящих в состав смазок для изложниц, на свойства чугуна при многократных нагревах до высоких температур : Автореф. дис. канд. техн. наук. – Мариуполь, 1988. – 15 с.
6. Кузьменко П.П. Электроперенос, термоперенос и диффузия в металлах / П.П. Кузьменко. – К. : Вища шк., 1983. – 152 с.
7. Полинг Л., Полинг П. Химия / Л. Полинг, П. Полинг // М. : Мир, 1978. – 584 с.
8. Клайд Дей М., Селбин Джоел. Теоретическая неорганическая химия / Дей М. Клайд, Джоел Селбин

// М. : Химия, 1971. – 416с.

9. Высококачественные чугуны для отливок / В.С. Шумихин, В.П. Кутузов, А.И. Храмченков и др.; под ред. Н.Н. Александрова. – М. : Машиностроение, 1982. – 222 с.

Bibliography:

1. Belaschenko D.K. The Phenomena of transfer in liquid metals and semiconductors / D.K. Belaschenko. – М. : Atomizdat, 1970. – 398 p. (Rus.)
2. Skrebsov A.M., Dan L.A., Vylegzhanina T.V. Change of properties of grey cast-iron after a thermocycling with the gradient of temperature // A.M. Skrebsov, L.A. Dan, T.V. Vylegzhanina // Theory and practice of metallurgical processes : Sb. – К. : УМК ВО, 1990. – P. 94-102. (Rus.)
3. Dan L. A., Skrebsov A. M. A mechanism and kinetics of height of surface of cast-iron wares / L. A. Dan, A. M. Skrebsov // Priazov. State. tech. Univ: The ST. of Sciences. etc. – Mariupol, 2008. – P. 85-89. (Rus.)
4. Skrebsov A. M., Procenko D. N. Electronegateness of elements and use of her in the processes of formation of spherical graphite in cast-iron / A. M. Skrebsov, D. N. Procenko // the Metallurgical processes and equipment. – 2010. - №2 (20). – p.4-8. (Rus.)
5. Dil'mi Khamid. Influence of oxides of elements entering in the complement of greasing for moulds, on properties of cast-iron at the frequent heating to the high temperatures: Автореф. дис. канд. техн. sciences. it is Mariupol, 1988. - 15 p. (Rus.)
6. Kuz'menko P. P. Electromigration, termoperenos and diffusion in metals / P. P. Kuz'menko. – К. : Higher sch., 1983. – 152 p. (Rus.)
7. Poling L., Poling P. Chemistry / L. Poling, P. Polin c// М. : the World, 1978. – 584 p.
8. Klayd Dey M., Selbin Dzhoel. Theoretical inorganic chemistry / Dey M. Klayd, Dzhoel Selbin // М. : Chemistry, 1971. – 416 p. (Rus.)
9. High-quality cast-irons for foundings / V. P. Shumikhin, V. P. Kutuzov, A. I. Khramchenkov and dr.; under red. N. N. Aleksandrova. – М. : Engineer, 1982. – 222 p. (Rus.)

Рецензент: В.Г. Ефременко
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 01.03.2012

УДК 539.214:519.257

©Троцан А.И.¹, Каверинский В.В.², Левченко В.И.³,
Кашулэ И.М.⁴, Носоченко А.О.⁵

**ЗАВИСИМОСТЬ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СУЖЕНИЯ МЕТАЛЛА РЕЛЬСОВ
ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА И
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, УСТАНОВЛЕННАЯ
СТАТИСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Разработаны рекомендации по оптимизации термообработки рельсов и химического состава рельсовой стали направленные на снижение отсортировки по относительному сужению. Указанная цель достигается за счёт поднятия температуры самоотпуска, снижения температуры нагрева под закалку, увеличения скорости перемещения рельса, снижения содержания O₂ и P, повышения содержания Cr при поддержании Mn и V на нижнем уровне.

Ключевые слова: относительное сужение, рельсы, рельсовая сталь, термообработка, самоотпуск, закалка, рельсозакалочная машина, химический состав стали, статистический анализ.

¹ д-р техн. наук, зав. кафедрой, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² вед. инж., Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев

³ директор по технологии и качеству, ПАО «МК «Азовсталь», г. Мариуполь

⁴ начальник ИТЦ ТУ, ПАО «МК «Азовсталь», г. Мариуполь

⁵ канд. техн. наук, вед. инж. сектора металлургии прокатного отдела, ПАО «МК «Азовсталь», г. Мариуполь