

УДК 669.154.002.61

Скребцов А.М.¹, Проценко Д.Н.²,
Иванов Г.А.³, Кузьмин Ю.Д.⁴, Долгань В.М.⁵

НОВОЕ ПОНЯТИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ

В науке существуют понятия электроотрицательности отдельного и полярности двух каких-либо элементов. Впервые введено понятие относительной электроотрицательности двух элементов. Показана его связь с параметрами различных металлургических процессов и перспективность использования.

Ключевые слова: Элемент, электроотрицательность, полярность, относительная электроотрицательность, чугуны с шаровидным графитом.

Скребцов О.М., Проценко Д.М., Иванов Г.О., Кузьмин Ю.Д., Долгань В.М. Нове поняття відносної електронегативності елементів та його використання у металургії. У науці існує поняття електронегативності окремого і полярності двох будь-яких елементів. Уперше введено поняття відносної електронегативності двох елементів. Показаний його зв'язок з параметрами різноманітних металургійних процесів та перспективність використання.

Ключові слова: Елемент, електронегативність, полярність, відносна електронегативність, чавун з кулястим графітом.

A.M. Skrebtsov, D.N. Prozenko, G.A. Ivanov, J.D. Kuzmin, V.M. Djkgan. New concept of relative electronegativity of elements and its use in metallurgy. In science there is a concept of electric negativity of separate and polarity of any two elements. For the first time the concept of relative electric negativity of two elements is introduced. Its communication with parameters of various metallurgical processes and perspectives of its use are shown.

Keywords: Element, electric negativity, polarity, relative electric negativity, pig-iron with spherical graphite.

Постановка проблемы. В науке существуют понятия электроотрицательности отдельного и полярности двух каких-либо элементов. Наблюдаются несоответствие в результатах вычислений полярности, выполненных по известным в литературе методикам, и явлениях, наблюдающихся в практике металлургии.

Анализ последних исследований и публикаций. В работах [1,2] введено в науку и обсуждается понятие электроотрицательности элементов и использование его в химических явлениях. «В течение многих лет понятие электроотрицательности служило качественной мерой относительной способности атомов в молекуле притягивать к себе электроны» [2].

В работе [3] авторы сделали попытку определения по разности электроотрицательности двух элементов последовательность взаимодействия различных примесей сплава друг с другом. Авторы публикации [4] по электроотрицательности элементов находили их полярность связи по известной в литературе [5] формуле:

$$П = \frac{|\varepsilon_0 - \varepsilon_d|}{\varepsilon_0 + \varepsilon_d} \times 100\% \quad , \quad (1)$$

где $\varepsilon_0, \varepsilon_d$ - соответственно электроотрицательность основного и добавочного элемента, эв/связь.

В выражении (1) в числителе приведено абсолютное значение разности электроотрица-

¹ д-р техн. наук., профессор., Приазовский Государственный Технический Университет, г. Мариуполь

² аспирант, Приазовский Государственный Технический Университет, г. Мариуполь

³ аспирант, Приазовский Государственный Технический Университет, г. Мариуполь

⁴ инженер, ЗАО «Азов Электро Сталь», г. Мариуполь

⁵ доц., к.т.н., Приазовский Государственный Технический Университет, г. Мариуполь

тельностью основного и примесного элемента. Подобными же значениями пользуются авторы фундаментальных работ [1,2]. Такое положение не всегда отвечает логике протекания различных процессов. Пусть, например, имеется основной компонент А и примесные В и С. Может наблюдаться случай, когда $\varepsilon_A > \varepsilon_B$ и $\varepsilon_A < \varepsilon_C$, при этом абсолютные значения $|\varepsilon_A - \varepsilon_B| = |\varepsilon_A - \varepsilon_C|$. В этом случае во всех вычислениях окажется, что компоненты В и С ведут себя одинаково по отношению к компоненту А. Однако, фактически это не так.

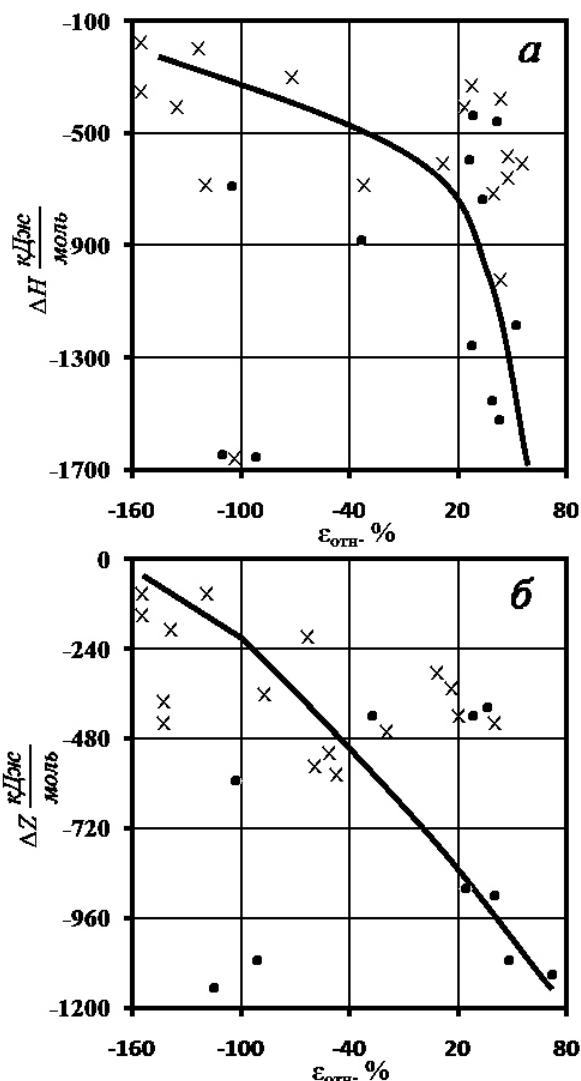


Рис. 1 – Энтальпия жидкого окисла ΔH (а) и его энергия Гиббса ΔZ (б) при температуре плавления в зависимости от электроотрицательности металла по отношению к кислороду $\varepsilon_{отн.}\%$. (оксиды вида MeO - \times Me_xO_y - \bullet)

На рис.1 представлены энтальпия ΔH (а) и термодинамический потенциал ΔZ (б) в зависимости от вычисленной электроотрицательности металла по отношению к кислороду $\varepsilon_{отн.}$. Из рис. 1 видно, что прочность оксидов (по характеру изменений ΔH и ΔZ) существенно увеличивается с повышением значений $\varepsilon_{отн.}$.

Б.Б. Гуляев в работе [6] разработал метод выбора легирующих комплексов элементов к различным металлам. Для железа основными легирующими добавками были выбраны С, Мп, Si, Cr, Ni, Ti, V, Co, Cu, Al, Mo, W. В качестве одного из критериев легирования Б.Б. Гуляев предлагает использовать различные показатели элементов в том числе коэффициент распределения добавки D между твердой и жидкой фазами ω при температуре их эвтектики, т.е.

Цель статьи – теоретическое обоснование и практическое приложение нового понятия – относительной электроотрицательности элементов относительно к друг другу

Изложение основного материала. Мы предложили вести понятие относительной электроотрицательности одного компонента по сравнению с другим. Ее предлагается вычислять по видоизмененной формуле (1)

$$\varepsilon_{отн} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_d}{\varepsilon_0} \times 100\%. \quad (2)$$

Возможности использования в металлургии электроотрицательности мы рассмотрели на следующих примерах.

1. Наиболее фундаментальными характеристиками вещества являются величины, - энтальпия ΔH , энергия Гиббса ΔZ . Для 25 оксидов металлов использовали значение этих величин из справочников [7]. Для тех же оксидов вычислили электроотрицательности металла в оксиде по отношению к кислороду. Вычисления провели в следующей последовательности.

а) Для каждого оксида нашли его состав в атомных долях металла D_M и кислорода D_O .

б)Использовали величины электроотрицательностей металла ε_M и кислорода ε_O по наиболее надежным данным Полинга [1].

в) В соединении (оксиде металла) доли электроотрицательностей составляют величины для металла $\varepsilon_M \times D_M$, а для кислорода $\varepsilon_O \times D_O$

г) Электроотрицательность металла $\varepsilon_{отн}$ по отношению к кислороду вычислили по формуле

$$\varepsilon_{отн} = \frac{\varepsilon_0 \cdot D_0 - \varepsilon_M \cdot D_M}{\varepsilon_0 \cdot D_0} \quad (2A)$$

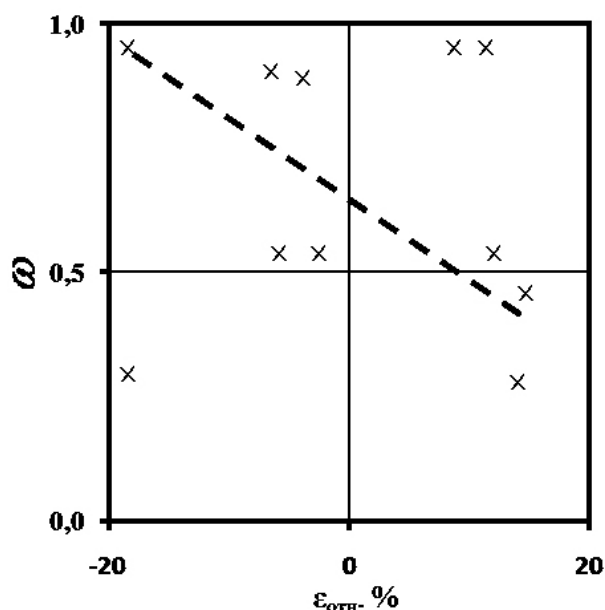


Рис. 2 – Коэффициент распределения элемента между твердой и жидкой фазой при температуре эвтектики ω в бинарной системе железо-добавка [6] в зависимости от ее электроотрицательности $\epsilon_{отн}, \%$ по отношению к железу.

– с добавками различных элементов. Тогда за коэффициент наследственности K_H принимают отношение какого-либо свойства (например твердости) сравнительных и обычных плавок ($K_{H(HB)}$).

Авторы работы [4] описали опыты по изучению наследственности алюминиевых сплавов с добавками различных элементов. Исходную шихту для переплава получили путем охлаждения расплавленного металла со скоростями 10 град/сек (металлическая форма, мелкокристаллическая шихта) и 1 град/сек (шамотная форма, крупнокристаллическая шихта).

Полученную шихту снова расплавили, нагрели до 100-120 °C и закристаллизовали в металлической форме со скоростью 10 град/сек. Было выплавлено 8 следующих бинарных сплавов алюминия с добавками одного из элементов: Mg – 0,45%ат; Cu – 1,89%ат; Zn – 0,135%ат; Si – 2,079%ат; Mn – 0,32%ат; Ti – 0,108%ат; Fe – 0,38%ат; Ni – 0,46%ат.

Из полученных отливок вырезали образцы, на которых изучали твердость металла (HB). Очевидно, коэффициент наследственности шихты, зависит от величины добавки легирующего элемента. Поэтому для более объективного анализа имеющегося экспериментального материала мы разделили значения $K_{H(HB)}$ на величину добавки $D, \text{ат}\%$, т.е. получили удельный коэффициент наследственности $K_{H(HB)}/D, \text{ат}\%$.

Авторы [4] проанализировали аргументы существующих коэффициентов наследственности шихты и пришли к выводу, что только размерный аргумент атомов является объективным показателем процесса. Поэтому мы предложили использовать в качестве аргумента коэффициенты наследственности шихты дополнительно электроотрицательность добавок по отношению к алюминию. На рис. 3 представлен удельный коэффициент наследственности шихты $K_{H(HB)}/D, \text{ат}\%$ в зависимости от электроотрицательности легирующей добавки по сравнению с алюминием. Из рисунка видна четкая зависимость, – чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее он влияет на наследственность шихты. Таким образом, в алюминиевых сплавах наибольшим коэффициентом наследственности обладает титан, а наименьшим – кремний.

Наиболее интересные данные по использованию электроотрицательности $\epsilon_{отн}$ в металлургии получены нами при анализе результатов работ [8, 9] по изучению свойств высокопрочного чугуна с шаровидным графитом.

Авторы работ [8, 9] плавил чугун в индукционной печи ЛПЗ-67 и при температуре

$$\omega = \frac{C_{D,T}}{C_{D,T}}, \quad (3)$$

где $C_{D,T}$ и $C_{D,ж}$ – равновесная концентрация элемента в твердой и жидкой фазах, соответственно

По формуле (2) для перечисленных выше легирующих элементов вычислили их относительную электроотрицательность по сравнению с железом. Во всех вычислениях пользовались надежными данными по электроотрицательности элементов из работы Полинга [1]. Результаты вычислений представлены на рис. 2. Из расположения точек на рисунке видна тенденция – с увеличением электроотрицательности добавки по сравнению с железом, уменьшается коэффициент распределения элемента между твердой и жидкой фазами, что характеризует соответствующую бинарную диаграмму состояния сплава.

В работе [4] обсуждаются не ясные в науке и противоречивые вопросы наследственности шихты. Они заключаются в следующем. Пусть, например, обычные плавки металла проводятся на рядовой шихте, а сравнительные

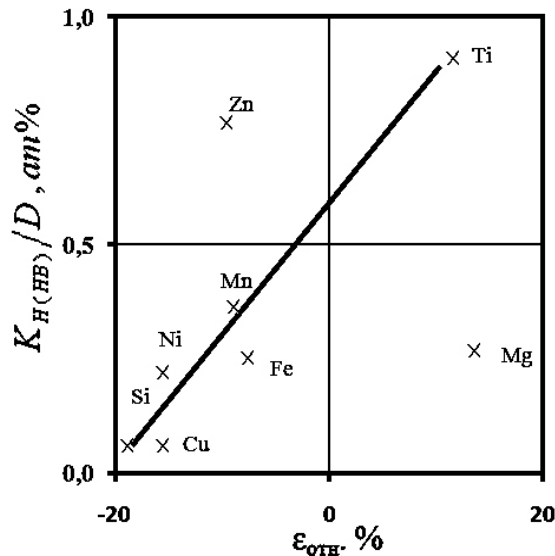


Рис. 3 - Коэффициент наследственности по твердости алюминиевого сплава на 1 ат% добавки в шихту плавки различных элементов в зависимости от их относительной электроотрицательности по отношению к алюминию $\varepsilon_{отн}, \%$.

шим вычислениям, изменялась в пределах 25 – 45%.

На рис. 4 представлена линейная (а) и объемная (б) усадка проб чугуна в зависимости от средней электроотрицательности модификатора по отношению к углероду. Из рисунка видно,

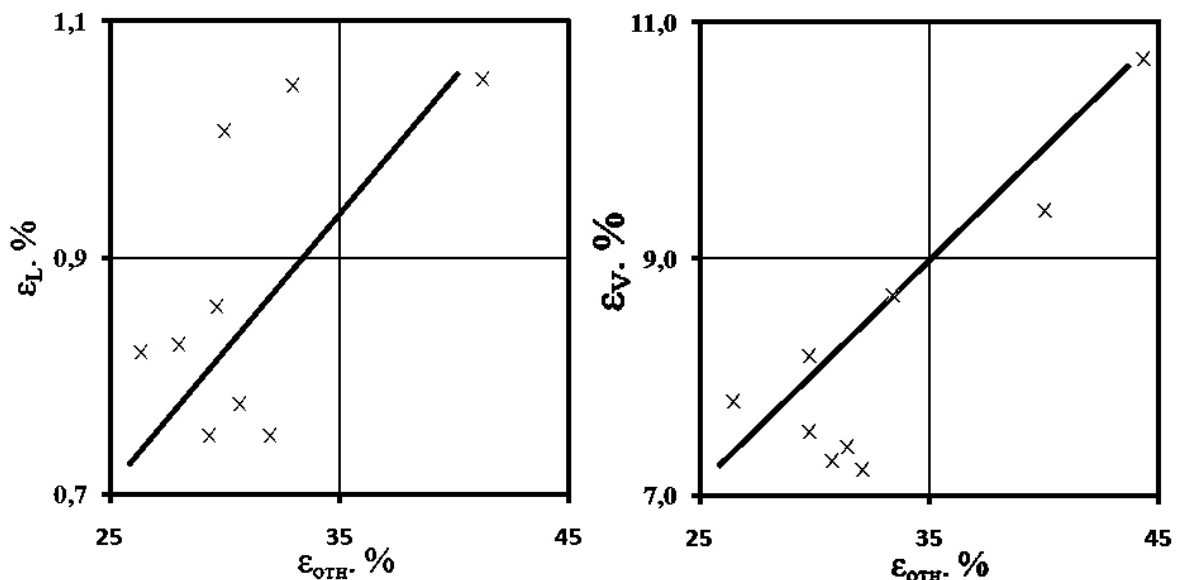


Рис. 4 – Линейная ε_L (а) и объемная ε_v (б) усадка чугуна в жидком состоянии в зависимости от суммарной электроотрицательности модификатора, $\varepsilon_{отн}, \%$, по отношению к углероду.

что чем больше электроотрицательность тем больше линейная (а) и объемная (б) усадка чугуна. Известно, - чем больше усадка металла, тем больше вероятность возникновения в нем усадочных раковин и пор, а также напряжений.

Отсюда следует вывод для практики модифицирования чугуна, - для снижения напряже-

1460±15 °С обрабатывали сфероидирующей добавкой, в которой содержались различные элементы, - Mg, Ca, PЗМ и др. Всего было опробовано 11 различных добавок. В сырых песчаных формах отливали образцы диаметром от 5 до 150 мм. При охлаждении жидкого и на образцах твердого изучали различные свойства чугуна.

Для анализа экспериментального материала авторов работ [8,9] мы поступили следующим образом. Сначала составы модификаторов в массовых процентах пересчитали в атомные доли каждого компонента a_{iD} . Приняли, что главным элементом, который определяет структуру чугуна является углерод. Поэтому по формуле (2) нашли электроотрицательность $\varepsilon_{отн}$ каждого компонента модификатора по отношению к углероду. Общую электроотрицательность модификатора $\varepsilon_{отн\Sigma}$ вычислили по формуле

$$\varepsilon_{отн\Sigma} = \sum a_{iD} \cdot \varepsilon_{отн,i,D}, \quad (4)$$

где a_{iD} – атомная доля элемента в модификаторе; $\varepsilon_{отн,iD}$ – электроотрицательность элемента по отношению к углероду.

В работах [8, 9] модификаторы содержали в различных количествах Mg, Ca, PЗМ, Si, Fe, Ba, Cu, Ni, Y, Al. Средняя электроотрицательность модификатора по отношению к углероду, по нашим

ний в металле используемый модификатор должен обладать наименьшей электроотрицательностью по отношению к углероду.

Авторы публикации [10] в таблице элементов Д.И. Менделеева в каждом периоде выделили элементы, которые являются или глобуляризаторами графита, или его деглобуляризаторами. Для этих элементов вычислили их электроотрицательности по отношению к углероду. Оказалось, что в IV периоде элементы-глобуляризаторы (K, Ca, Sc) имеют близкие электроотрицательности с их средним значением 58,4%, а деглобуляризаторы (Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se) со значением 20,9%. В V периоде глобуляризаторы (Rb, Sr, Y) обладают средней электроотрицательностью $\varepsilon_{\text{отн}}$ 60,9%, а деглобуляризаторы (Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te) со средним значением этой величины 26,3%. Таким образом, элементы глобуляризаторы графита имеют в 2 раза большую электроотрицательность по отношению к графиту, по сравнению с деглобуляризаторами.

Выводы

1. В науке распространено понятие электроотрицательности одного элемента и полярности двух. Обосновано теоретически и предложено новое понятие, - относительной электроотрицательности элементов относительно к друг другу.
2. На четырех примерах из науки, - энтальпии и энергии Гиббса оксидов при температуре плавления, коэффициента распределения элементов бинарных сплавов железа между твердой и жидкой фазами при температуре эвтектики, коэффициента наследственности шихты и алюминиевых сплавов объемной и линейной усадки модифицированного чугуна в жидком и твердом состояниях, показана целесообразность использования понятия электроотрицательности элементов по отношению к друг другу в качестве аргументов рассматриваемых процессов.
3. Разработан способ вычисления средней электроотрицательности оксида металла по отношению к кислороду (см. рис. 1) Чем больше электроотрицательность тем меньше энтальпия и энергия Гиббса оксидов при температуре плавления.
4. Сделан вывод о том, что элементы глобуляризаторы графита в чугуне имеют более чем в два раза большую электроотрицательность по отношению к углероду по сравнению с деглобуляризаторами это должно учитываться при разработке состава модификаторов чугуна.

Список использованных источников:

1. Полинг Л. Химия/Л.Полинг, П.Полинг. М.:Мир. -1978 -584 с.
2. Дей М. Клайд. Теоретическая неорганическая химия/ Клайд Дей М., Селбин Джоел. М.:Химия 1971. -416с.
3. Шумихин В.С. Высококачественные чугуны для отливок./В.С.Шумихин В.П. Кутузов, А.И. Храмченков и др. М.: Машиностроение, 1982. -223 с.
4. Скребцов А.М. Критерии наследственности шихты при выплавке литейных сплавов / А.М. Скребцов, В.М.Долгань, Д.И.Петренко // Металлургические процессы и оборудование.- 2008. -№3(13). -С.53-56.
5. Справочник по элементарной химии/Пилипенко А.Т., Починюк В.Я., Середа И.П., Шевченко Ф.В., -Киев:Наукова Думка . -1980, -544 с.
6. Гуляев Б.Б. Физико-химические основы синтеза сплавов/Б.Б.Гуляев. -Л:Изд.ЛГУ, 1980. -192 с.
7. Эллиот Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов/Д.Ф. Эллиот, М.Глейзер и В.Рамакришна. Пер. с англ. -М.:Металлургия, 1969. -252 с.
8. Литовка В.И. Зависимость литейных свойств высокопрочного чугуна от состава сфероидизирующей добавки/В.И.Литовка, В.Г.Иванченко//Литейное производство. -1980. -№6. - С.4-6.
9. Литовка В.И. Зависимость литой структуры высокопрочного чугуна от состава сфероидизирующего модификатора и скорости охлаждения отливок/В.И.Литовка//Новое в металлографии чугуна. -К.: ИПЛ АН УССР -1981, -С. 58-62.
10. Любченко А.П. Высокопрочные чугуны/ А.П. Любченко. М.:Металлургия, 1982 -120 с.

Рецензент: С.Л. Макуров
д-р. техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 05.03.2010