
НОВЫЕ МЕТОДЫ И ПРОГРЕССИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЛИТЬЯ

УДК 621.744:62-419:620.91/92

Л. М. Диук, зав. сектором, e-mail: plazer_v@i.ua

В. П. Лихошва, д-р техн. наук, зав. отделом, проф.

А. П. Шатрава, канд. техн. наук., ст. науч. сотр.

Р. С. Надашкевич, науч. сотр.

А. В. Шматко, мл. науч. сотр.

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ИЛИ ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВЕ ПОВЕРХНОСТИ

В статье рассмотрены вопросы изучения физико-химических процессов, протекающих на поверхности стальной заготовки при плазменном (лазерном) нагреве с использованием метода термодинамического расчета равновесия химических реакций и метода практических расчетов в термодинамике химических реакций. Для установления возможности протекания изучаемой реакции определяли ее изобарно-изотермический потенциал при заданной температуре. Объектом исследования являлась распространенная углеродистая сталь 30. Проведенные исследования позволяют учитывать изменения химического состава поверхности стальной заготовки при подготовке различных технологических процессов.

Ключевые слова: плазменная и лазерная обработка, термодинамика химических реакций, изобарно-изотермический потенциал, окислительные реакции, химический состав.

У статті розглянуто питання вивчення фізико-хімічних процесів, що протікають на поверхні сталевій заготовці при плазмовому (лазерному) нагріванні з використанням методу термодинамічного розрахунку рівноваги хімічних реакцій і методу практичних розрахунків у термодинаміці хімічних реакцій. Для встановлення можливості протікання досліджуваної реакції визначали її ізобарно-ізотермічний потенціал при заданій температурі. Об'єктом дослідження являлася поширена вуглецева сталь 30. Проведені дослідження дозволяють враховувати зміни хімічного складу поверхні сталевій заготовці при підготовці різних технологічних процесів.

Ключові слова: плазмова і лазерна обробка, термодинаміка хімічних реакцій, ізобарно-ізотермічний потенціал, окислювальні реакції, хімічний склад.

The paper considers studying the physicochemical processes occurring on the surface of a steel billet under plasma (laser) heating using the exact method of thermodynamic calculation of the equilibrium of chemical reactions and the method of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions. The isobaric-isothermal potential of the reaction being studied determine its probability at a given temperature. The object of the study is the widespread carbon steel 30.

Keywords: plasma and laser treatment, thermodynamics of chemical reactions, isobaric isothermal potential, oxidative reactions, chemical composition.

Введение

Во всех существующих современных технологиях с использованием концентрированных источников энергии происходит скоростной нагрев поверхности обрабатываемого металла до высоких температур, что способствует протеканию интенсивных окислительных реакций в естественных атмосферных условиях. Для большинства наиболее перспективных методов термической обработки, микролегирования и наплавки [1–5] используется плазменное или лазерное энергетическое воздействие. В частности, при получении биметаллических изделий с использованием литейно-плазменного или литейно-лазерного методов обработки происходит интенсивный поверхностный нагрев стальной заготовки до высоких температур. При этом на поверхности протекают химические реакции, оказывающие существенное влияние на протекание физических процессов взаимодействия соединяемых материалов, а также на окончательный химический состав в их приповерхностных слоях. В связи с этим, информация о качественных и количественных параметрах данных процессов дает возможность управлять факторами, оказывающими влияние на формирования получаемых изделий.

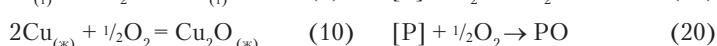
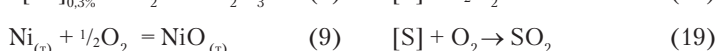
Методика исследований

Изучение физико-химических процессов, протекающих на поверхности стальной заготовки при плазменном (лазерном) нагреве, проводили с использованием метода термодинамического расчета равновесия химических реакций [6] и метода практических расчетов в термодинамике химических реакций [7]. Главным преимуществом термодинамических методов исследования является возможность осуществления термодинамического анализа процесса окисления без его предварительного экспериментального проведения.

Для установления возможности протекания изучаемой реакции определяли ее изобарно-изотермический потенциал (ΔZ) при заданной температуре. Объектом исследования являлась распространенная углеродистая сталь 30 (ГОСТ 1050-88).

Результаты исследований

С целью изучения процессов образования оксидов на поверхности углеродистой стали марки сталь 30 при плазменном нагреве заготовки выполнен термодинамический расчет реакций, которые возможны при температурах 1400–3000 К. На поверхности стали марки сталь 30 образуются оксиды основных элементов и примесей, входящие в состав стали. Изучены реакции окисления железа, кремния, марганца, углерода, хрома, никеля, меди, мышьяка, серы и фосфора (1–20) в интервале температур 1400–3000 К:



Установлено [7], что на поверхности стали возможно образование оксидов железа – $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , кремния – SiO , SiO_2 , марганца – MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , углерода – CO_2 , хрома – Cr_2O_3 , никеля – NiO , меди – Cu_2O , мышьяка – As_2O_3 , серы – SO и SO_2 и фосфора – PO . Возможно образование сульфидов железа – FeS и марганца – MnS , а также углерода CS_2 и COS .

Зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций (1–10), (12), (13) от температуры (рис. 1) получена в интервале 1400–3000 К. При температуре 1400 К наиболее вероятными реакциями являются реакции образования Mn_3O_4 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и MnO . Изобарно-изотермический потенциал этих реакций при 1400 К колеблется в пределах от –895 до –282 кДж/моль. С повышением температуры вероятность реакций уменьшается.

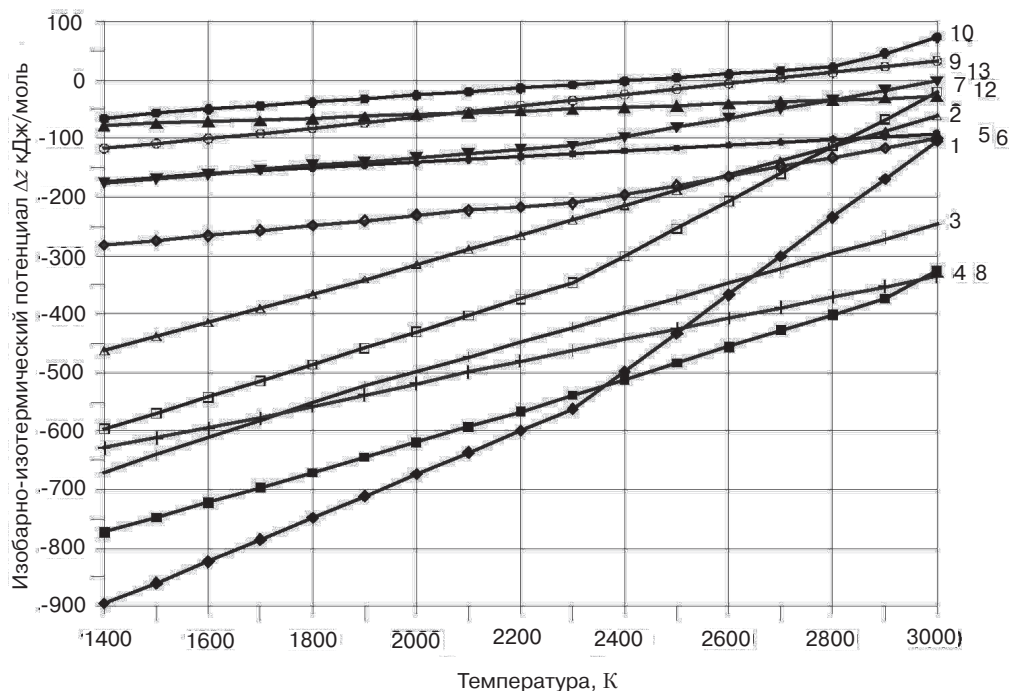


Рис. 1. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры реакций (1–10), (12), (13) в интервале 1400–3000 К

При температуре 3000 К изобарно-изотермический потенциал реакций окисления кремния до SiO_2 , хрома до Cr_2O_3 и железа до Fe_3O_4 составляет от –336 до –247 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что и при 3000 К эти реакции окисления являются наиболее вероятными. Реакции окисления марганца до MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и железа до Fe_2O_3 в интервале температур 2400–3000 К становятся маловероятными, изобарно-изотермический потенциал при 3000 К составляет от –100 до –20 кДж/моль.

Твердыми продуктами являются Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и Fe_2O_3 . Оксид железа Fe_3O_4 – твердый до 1900 К, дальше вплоть до 3000 К – жидкий. Оксиды кремния и марганца SiO_2 и MnO до 2000 К – твердые, а в интервале температур 2000–3000 К – жидкие.

Реакции образования оксида $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ и сульфида марганца MnS при температуре 1400 К менее вероятны. Изобарно-изотермический потенциал составляет –170 кДж/моль. Вероятность реакций окисления железа при повышении температуры уменьшается, а изобарно-изотермический потенциал при температуре 3000 К составляет –91 кДж/моль. В то время, как вероятность реакции образования сульфида марганца резко уменьшается и при температуре 3000 К реакция практически невозможна, изобарно-изотермический потенциал составляет –2 кДж/моль. Оксид железа и сульфид марганца до температуры 1800 К – твердые, а в интервале 1800–3000 К – жидкие.

Маловероятными при температуре 1400 К являются реакции окисления никеля до NiO, меди до Cu_2O и реакция образования сульфида железа – FeS. Изобарно-изотермический потенциал при температуре 1400 К составляет от –117 до –66 кДж/моль. Вероятность реакций окисления никеля и меди, а также образования сульфида железа с повышением температуры уменьшается.

При температуре 3000 К реакция образования сульфида железа маловероятна, изобарно-изотермический потенциал составляет – 28 кДж/моль. Реакции окисления никеля и меди – практически невозможны, изобарно-изотермический потенциал составляет 33 и 73 кДж/моль соответственно. Оксид никеля в этом интервале температур – твердый, оксид меди и сульфид железа – твердые до температур 1502 и 1468 К соответственно. Выше этих температур оксид меди и сульфид железа переходят в жидкое состояние.

Наряду с твердыми и жидкими продуктами реакций, протекающих при плазменном (лазерном) воздействии на сталь, могут образовываться следующие газообразные продукты: As_2O_3 , CO_2 , CS_2 , COS, SiO, SO, SO_2 и PO.

Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры реакций (11), (14–20) (рис. 2) получена в интервале 1400–3000 К.

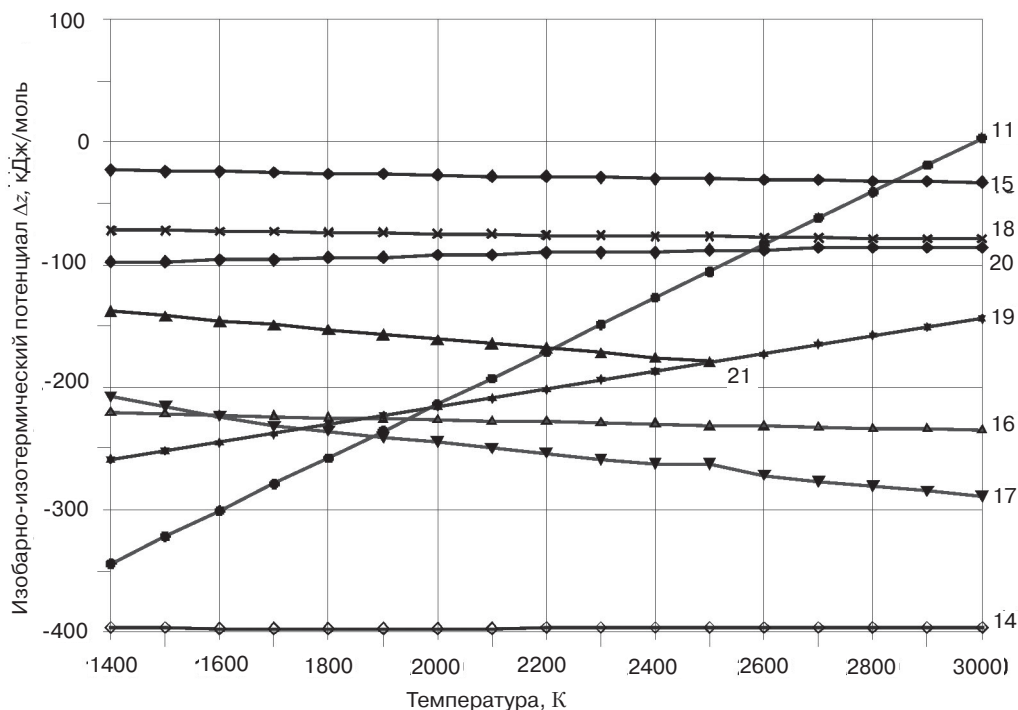


Рис. 2. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры реакций (11), (14–20) в интервале 1400–3000 К

Наиболее вероятными при температуре 1400 К являются реакции образования CO_2 , As_2O_3 , SO_2 , COS и SiO. Изобарно-изотермический потенциал составляет от –396 до –208 кДж/моль. Вероятность реакции образования CO_2 в рассматриваемом интервале температур является величиной постоянной. Вероятность реакции образования As_2O_3 при повышении температуры резко уменьшается, а при температуре 3000 К – реакция невозможна. Вероятность реакции образования SO_2 уменьшается, при температуре 3000 К становится менее вероятной, изобарно-изотермический потенциал составляет –144 кДж/моль. Вероятность реакций образования COS и SiO, в отличие от предыдущих, с повышением температуры увеличивается, а изобарно-изотермический потенциал при температуре 3000 К составляет –235 и –289 кДж/моль соответственно.

Маловероятными при температуре 1400 К являются реакции образования PO , SO и CS_2 . Изобарно-изотермический потенциал составляет от -98 до -23 кДж/моль. Вероятность этих реакций при повышении температуры практически не меняется, изобарно-изотермический потенциал при 3000 К составляет от -86 до -33 кДж/моль.

Таким образом, на поверхности исследуемой стали в условиях интенсивного плазменного (лазерного) нагрева в интервале температур 1400–3000 К протекают реакции окисления как основных (Fe, C), так и легирующих химических элементов (Cr, Si, Mn), имеющих различный изобарно-изотермический потенциал при определенной температуре, что может способствовать уменьшению их количества в приповерхностных слоях.

По данным расчетов построены гистограммы, позволяющие определить ряд вероятностей реакций для каждой температуры в указанном интервале. Высота столбца на гистограмме соответствует изобарно-изотермическому потенциалу реакции, а номер столбца – номеру реакции. Гистограмма изобарно-изотермического потенциала реакций (1–10), (12), (13) (рис. 3) показывает образующиеся на поверхности стали жидкие и твердые продукты.

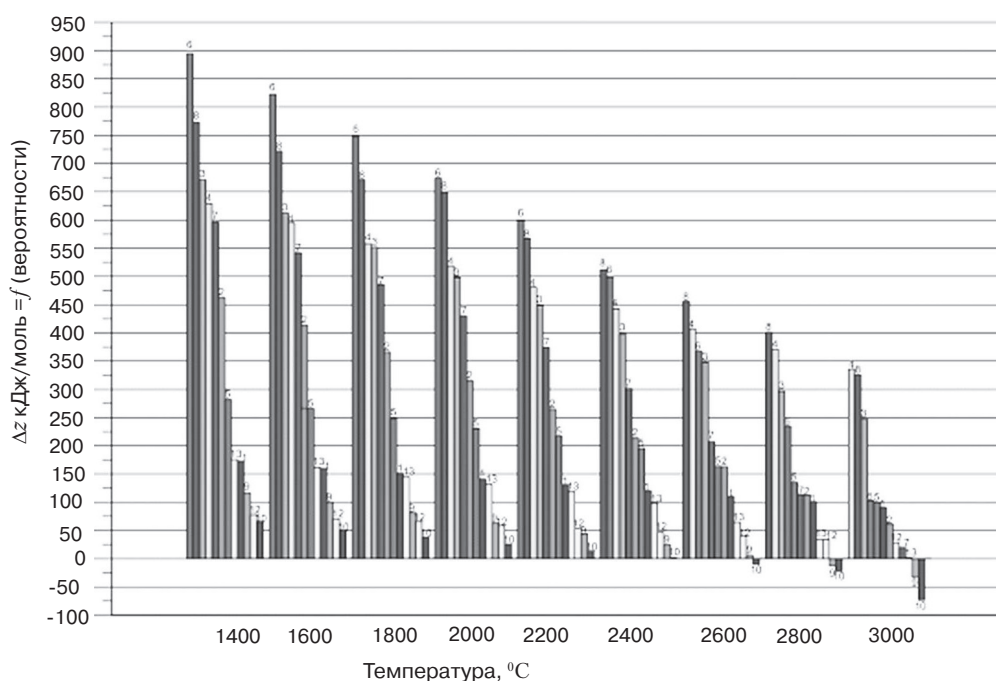


Рис. 3. Гистограмма реакций (1–10), (12), (13) в температурном интервале 1400–3000 К на поверхности стали

Реакции (см. рис. 3) последовательно расположены в ряд от наиболее вероятной к менее вероятной при этой температуре. Так, при температуре 1400 К реакция (6) – окисления марганца до Mn_3O_4 – является наиболее вероятной, и эта реакция сохраняет лидерство вплоть до температуры 2200 К, хотя изобарно-изотермический потенциал при этой температуре по абсолютной величине ниже, чем при 1400 К. По величине столбика можно определить и маловероятные реакции, а также реакции, которые невозможны при определенной температуре. Так, реакция (10) невозможна в интервале 2600–3000 К, а реакция (9) – в интервале 2800–3000 К. При температуре 3000 К практически невозможна реакция (13).

Гистограмма изобарно-изотермического потенциала реакций (11), (14–20) (рис. 4) показывает образующиеся на поверхности стали газообразные продукты реакций.

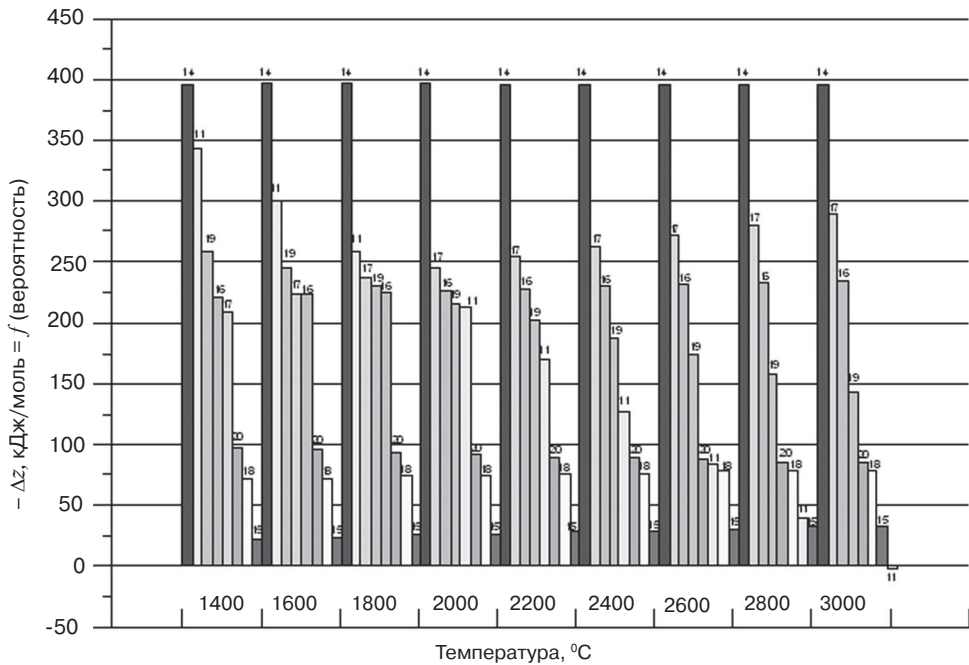


Рис. 4. Гистограмма реакций (11), (14–20) в температурном интервале 1400–3000 К на поверхности стали

Таблица 1
Ряды вероятных реакций (1–10), (12), (13)
на поверхности стали

Температура, К	Ряды вероятных реакций											
1400	6	8	3	4	7	2	5	13	1	9	12	10
1600	6	8	3	4	7	2	5	13	1	9	12	10
1800	6	8	4	3	7	2	5	1	13	9	12	10
2000	6	8	4	3	7	2	5	1	13	9	12	10
2200	6	8	4	3	7	2	5	1	13	12	9	10
2400	8	6	4	3	7	2	5	1	13	12	9	10
2600	8	4	6	3	7	5	2	1	13	12	9	10*
2800	8	4	3	6	5	7	2	1	13	12	9*	10*
3000	4	8	3	6	5	1	2	12	7	13	9*	10*

Примечание: *реакция невозможна

Таблица 2
Ряды вероятных реакций (11), (14–20)
на поверхности стали

Температура, К	Ряды вероятных реакций							
1400	14	11	19	16	17	20	18	15
1600	14	11	19	17	16	20	18	15
1800	14	11	17	19	16	20	18	15
2000	14	17	16	19	11	20	18	15
2200	14	17	16	19	11	20	18	15
2400	14	17	16	19	11	20	18	15
2600	14	17	16	19	20	11	18	15
2800	14	17	16	19	20	18	11	15
3000	14	17	16	19	20	18	15	11*

Примечание: *реакция невозможна

Вероятность реакции (14) (см. рис. 4) – наибольшая и постоянная величина в температурном интервале 1400–3000 К. В то время, как вероятность реакции (11) при температуре 1400 К является второй по величине по сравнению с реакцией (14), но при повышении температуры ее вероятность резко падает и при температуре 3000 К эта реакция уже невозможна. Вероятность реакций (16) и (17) при повышении температуры увеличивается, а реакции (19) – уменьшается. Практически не меняется вероятность реакций (20), (18) и (15) в интервале температур 1400–3000 К.

Ряды вероятных реакций (1–10), (12), (13) (табл. 1) и ряды вероятных реакций (11), (14–20) (табл. 2), продуктами которых являются газы, представлены в интервале температур 1400–3000 К.

Образуются также следующие газообразные оксиды: As_2O_3 , CO_2 , CS_2 , COS , SiO , SO , SO_2 и PO . Вероятность образования этих оксидов с повышением температуры изменяется мало.

Выводы

- Анализ результатов исследований показал, что наиболее вероятными продуктами, образующимися в результате прохождения окислительных реакций при плазменном (лазерном) нагреве, являются следующие оксиды в твердом и жидких состояниях: Mn_3O_4 , Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO и $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$. Менее вероятны реакции образования сульфидов MnS и FeS . Вероятность реакций с повышением температуры уменьшается.

- Также определено, что на поверхности стали образуются следующие газообразные оксиды: As_2O_3 , CO_2 , CS_2 , COS , SiO , SO , SO_2 и PO . Вероятность образования этих оксидов с повышением температуры изменяется мало.

- Следовательно, в условиях воздействия интенсивного концентрированного лазерного или плазменного теплового потока на поверхность стальной заготовки при отсутствии защитной атмосферы можно ожидать изменения химического состава приповерхностного слоя в сторону обеднения его основными и легирующими элементами (Mn , Cr , Si), а также снижения содержания углерода. Это может оказать существенное влияние на химический состав и качество переходного слоя для многих технологических процессов соединения материалов.

- Таким образом, снижение содержания как основных (Fe , C), так и легирующих (Cr , Si , Mn) элементов в результате интенсивных окислительных реакций следует учитывать при разработке технологических процессов с использованием концентрированных источников энергии.



Список литературы

1. Патон Б. Е. Плазменные технологии на рубеже веков // Автоматическая сварка. – 2000. – № 12. – С. 3–5.
2. А.с. 2165831 С2 В23 К9/04, В 23 К 10/00. Способ плазменной наплавки / С. Р. Аманов. – Оpubл. 27.04.2001. – Бюл. № 16.
3. Веденов А. А., Гладуш Г. Г. Физические процессы при лазерной обработке материалов. – М.: Энергоиздат, 1985. – 208 с.
4. Рикалин Н. Н., Углов А. А. Лазерная и электроннолучевая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1985. – 495 с.
5. Коваленко В. С. Лазерна технологія: нові досягнення // Вісник НАНУ. – 2000. – № 1. – С. 11–22.
6. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Metallurgizdat, 1970. – 528 с.
7. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 535 с.



References

1. Paton, B. E. (2000) Plazmennye tekhnologii na rubezhe vekov [*Plasma Technologies at the Turn of the Century*]. Automatic Welding, no. 12, pp. 3–5 [in Russian].
2. A.c. 2165831 C2 B23 K9 / 04, B 23 K 10/00. Sposob plazmennoy naplavki [*Method of plasma surfacing*]. Amanov S.R. Publ. 27.04.2001. Bull. № 16.
3. Vedenov, A. A., Gladush, G. G. (1985) Fizicheskie protsessy pri lazernoy obrabotke materialov [*Physical processes in the laser processing of materials*]. Moscow: Energoizdat, 208 p. [in Russian].
4. Rikalin, N. N., Uglov, A. A. (1985) Lazernaya i elektronoluchevaya obrabotka materialov [*Laser and electron beam treatment of materials*]. Moscow: Mechanical Engineering, 495 p. [in Russian].
5. Kovalenko, V. S. (2000) Lazerna tekhnologiya: novi dosyagnennya [*Laser technology: new achievements*]. Visnik NANU, no. 1, pp. 11–22 [in Ukrainian].
6. Vladimirov, L. P. (1970) Termodinamicheskie raschety ravnovesiya metallurgicheskikh reaktsiy [*Thermodynamic calculations of the equilibrium of metallurgical reactions*]. Moscow: Metallurgizdat, 528 p. [in Russian].
7. Kireev, V. A. (1975) Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike khimicheskikh reaktsiy [*Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions*]. Moscow: Chemistry, 535 p. [in Russian].

Поступила 20.02.2018

Вниманию авторов!

Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь название статьи, ФИО авторов, аннотации, ключевые слова на русском, украинском и английском языках, а также список литературы на английском языке, согласно международным требованиям. Объем статьи — не более **10 стр.**, рисунков — не более **5**.

Статьи подаются как на бумажном, так и электронном носителе. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов — формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть черно-белыми, четкими и контрастными.