

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВЕ ДЕТАЛЕЙ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ В ЗАЩИТНЫХ АТМОСФЕРАХ

Е. А. Иванайский, А.В. Ишков, А. А. Иванайский, И. В. Малышев

*Рассмотрены основные типы атмосфер, взаимодействующих с нагреваемыми металлами и сплавами. Показаны основные химические реакции, протекающие в окисляющих и восстановливающих атмосферах, а также приведено их термодинамическое обоснование. Установлено, что при температурах более 1500 °К реакция восстановления вюстита монооксидом углерода преобладает над реакцией окисления железа кислородом, образующимся при диссоциации углекислого газа.*

*Показано, что существуют условия, при которых не происходит окисление металла в атмосфере с повышенным содержанием монооксида углерода. Установлено, что в качестве защитной атмосферы при термообработке сталей токами высокой частоты можно использовать восстановительное пламя, имеющее некоторое количество кислорода, водорода и метана.*

*На основании термодинамических расчетов в первом приближении в интервале температур от 300 до 1500 °К, установлено, что монооксид углерода, взаимодействуя с оксидами металлов обеспечивает их восстановление. Введение углеводородов в интервале температур от 1500 до 3500 °К препятствует окислению поверхности стали даже в присутствии молекулярного кислорода, что делает возможным защиту нагреваемого металла восстановительным газовым пламенем. При взаимодействии предлагаемой защитной атмосферы с кислородом воздуха происходит ее сгорание, с образованием нетоксичных веществ CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.*

*Ключевые слова: термодинамика, термообработка, стали, химическая реакция, критерий Дж. Гиббса, монооксид углерода, кислород, метан, защитная атмосфера, восстановление оксидов.*

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных технологических процессов предусматривает высокотемпературный нагрев металла. Известно, что с повышением температуры увеличивается как скорость реакции [1], так и химическая активность металла [2]. Обеспечение вакуума обычно является экономически не целесообразным, поэтому нагрев производят в определенной газовой среде. Окружающая атмосфера традиционно выполняет функцию защиты металла от окисления, а так же может обладать специальными свойствами, обеспечивающее протекание процессов химикотермической обработки [3].

Целью настоящей работы являлось термодинамическое исследование возможных химических реакций, протекающих на поверхности нагреваемого металла в различных атмосферах при высокоскоростном нагреве токами высокой частоты (ТВЧ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Защитные атмосферы использовались при ТВЧ нагреве образцов из сталей типа «Hardox 400», «Estrong 250» размером 5×10×50 мм. ТВЧ нагрев образцов осуществляли в петлевом, охлаждаемом водой, медном индукторе диаметром 160 мм, подключенном к генератору ВЧГ 7-60/0,066. Нагрев исследуемых образцов осуществляли до температуры 1500 °К в течение 40–60 секунд с последующей стабилизацией. Испытуемый образец обдувался защитной атмосферой различного состава. В случае, если состав атмосферы соответствовал составу восстановительного пламени, происходило самовоспламенение газа, и в данном случае температура образца повышалась выше температуры плавления металла. После выдержки при указанной температуре в течение от 1 до 2 минут индуктор отключался и образцы свободно остывали до температуры 300°К.

С использованием программы Analyzer.aspx, приведенной на сайте

<http://www.sciencebysimulation.com> определялись значения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

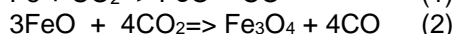
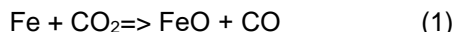
По характеру взаимодействия с металлами и сплавами на их основе газы можно разделить на следующие группы [4]:

- нейтральные: аргон и гелий;
- окисляющие: кислород, пары воды, двуокись углерода;
- восстанавливающие: водород, окись углерода, предельные и непредельные углеводороды;
- науглероживающие, насыщающие металл азотом и другими элементами, которые не будут рассматриваться в данной работе.

Аргон и гелий, являясь инертными газами [5], не вступают в химические реакции с металлом, однако их применение так же ограничено высокой стоимостью.

Несмотря на то, что молекулы азота химически весьма инертны, безокислительный нагрев стали и большинства цветных металлов в атмосфере азота возможен при обеспечении давления диссоциации окислов порядка  $10^{-30}$  Па [6], создание которого технически затруднительно, особенно при использовании высокопроизводительных технологий. Поскольку очистка азота от двуокиси углерода и кислорода до уровня  $10^{-28}$  % технически затруднена, такая атмосфера будет являться окислительной.

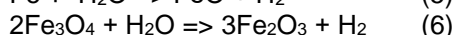
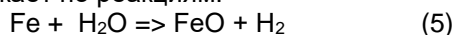
При высокой температуре происходит диссоциация углекислого газа с высвобождением атома кислорода, который в дальнейшем образует окислы металла [7,8]. Наряду с окислением протекают процессы обезуглероживания поверхности. Например, в стали, протекают реакции образования вюстита (1) и магнетита (2) [9].



Процесс обезуглероживания стали происходит при предварительной диссоциации карбида железа:



Взаимодействие водяного пара с железом протекает по реакциям:



Все приведенные выше реакции являются обратимыми. Результаты расчетов для реакции (1, 5), а так же обратных реакций приведены на рисунке 1.

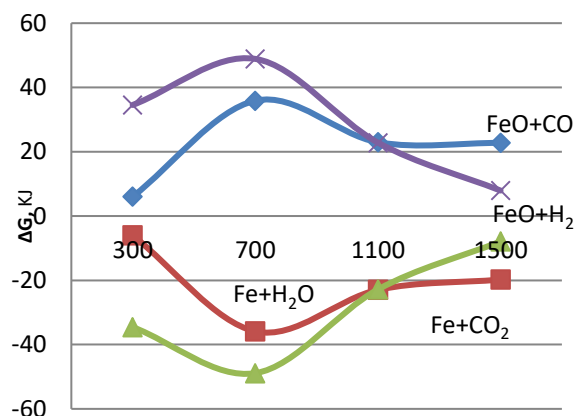
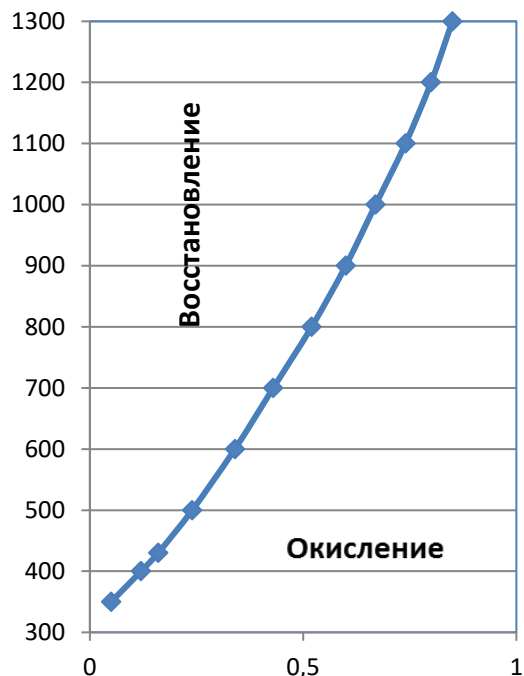


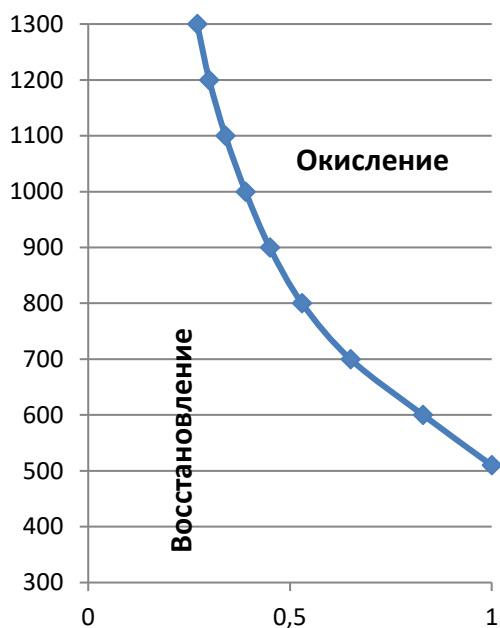
Рисунок 1 - Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры

Как видно из рисунка 1 указанные реакции являются обратимыми, при этом, в указанном диапазоне температур самопроизвольно будут протекать реакции окисления металла. Однако, изменяя состав газовой атмосферы можно добиться протекания обратных реакций. График кривых равновесий реакций (1;5) построен по данным, приведенным в работе [10] показывает, что возможно протекание как окислительных, так и восстановительных реакций.



а)

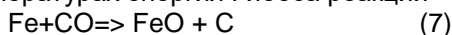
## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВЕ ДЕТАЛЕЙ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ В ЗАЩИТНЫХ АТМОСФЕРАХ



б)  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  и б)  $P_{CO_2}/P_{CO}$

Рисунок 2 - Кривые равновесия реакций

В качестве восстановителя может быть использован водород и монооксид углерода. Как показано на рисунке 3 монооксид углерода может являться окислителем железа до температуры 1100 °К. При более высоких температурах энергия Гиббса реакции



резко увеличивается, что делает ее практически не возможной (рис. 3).

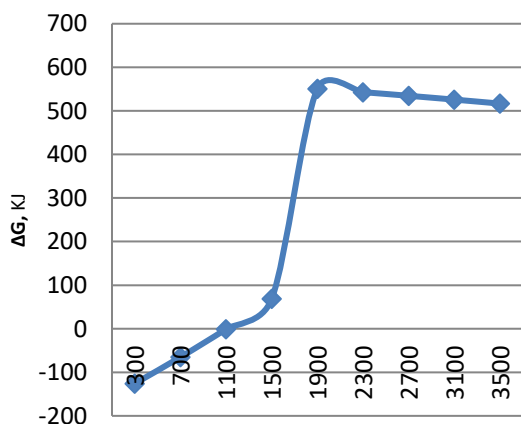
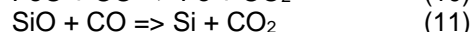
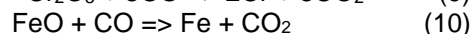
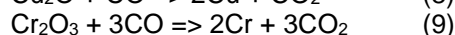
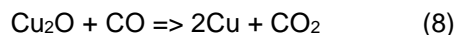


Рисунок 3 - Изменение энергии Гиббса при взаимодействии железа с монооксидом углерода

Рассмотрим возможность взаимодействия приведенных оксидов с монооксидом углерода. Энергия Гиббса реакций (7, 8, 9, 10) представлена на рисунке 4.



Как видно из рисунка 4, монооксид углерода отнимает кислород у оксидов, например, у оксида железа, восстанавливаясь до углекислого газа. Данная реакция подробно исследована и применяется в металлургии, однако, в результате формируется губчатое железо низкого качества, поэтому целью увеличения содержания монооксида углерода в защитной атмосфере является не восстановление оксидов до металлов, а предотвращение протекания окислительных реакций.

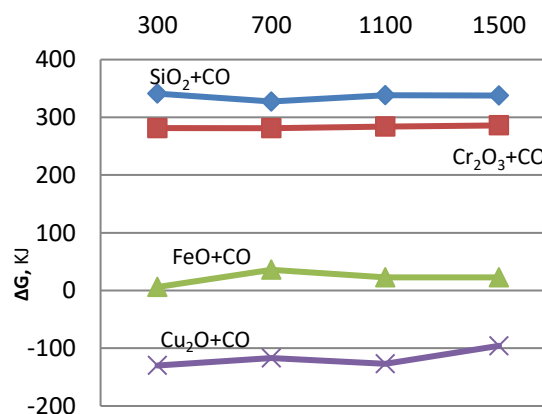
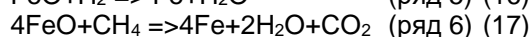
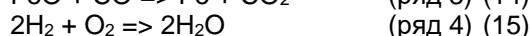
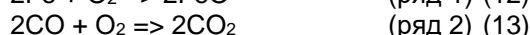


Рисунок 4 - Изменение энергии Гиббса при восстановлении оксидов монооксидом углерода

Приведенные выше данные позволяют предположить, что в качестве защитной атмосферы можно использовать восстановительное пламя, имеющее некоторое количество кислорода, водорода и метана. Рассмотрим протекание следующих реакций в интервале температур от 1500 до 3500 °К. Изменение энергии Гиббса приведено на рисунке 5.



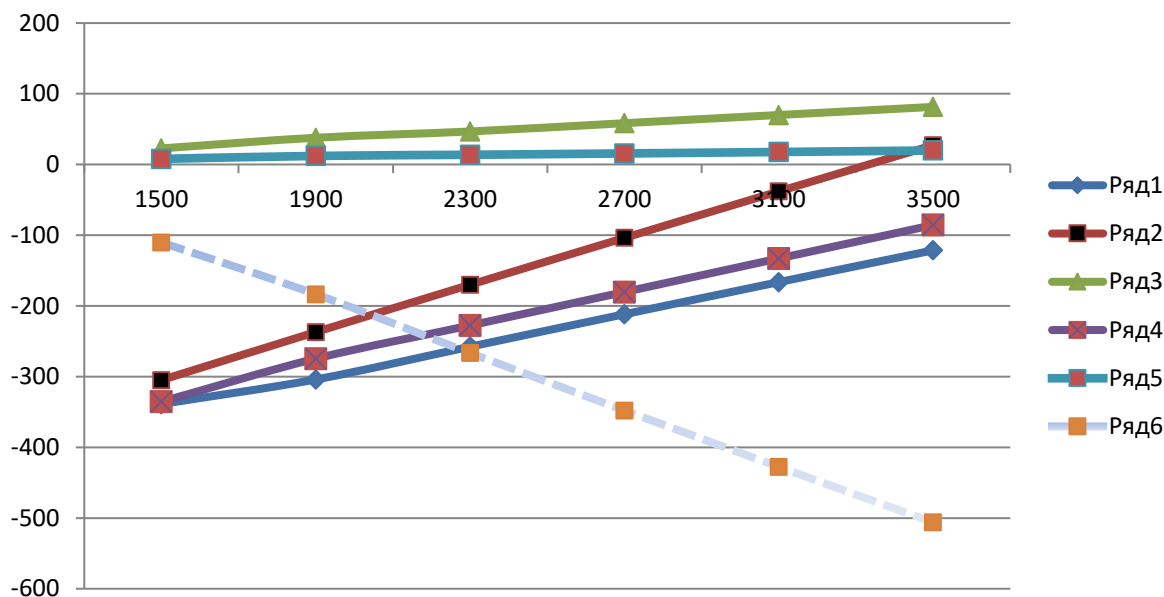


Рисунок 5 - Изменение энергии Гиббса в среде восстановительного пламени

Из рисунка 5 следует, что при температуре 1500 °K положительной энергией Гиббса будут обладать реакции (14)  $\Delta G=22,76$  КДж и (16)  $\Delta G=7,92$  КДж. Окисление стали при этом происходить не будет, поскольку реакции (12)  $\Delta G=-121,44$  КДж, (13)  $\Delta G=-304,9$  КДж, (15)  $\Delta G=-335,51$  КДж, (17)  $\Delta G=-110,26$  КДж обладают на порядок более высокой отрицательно энергией Гиббса. При температуре 3500°K у реакции (13) изменяются знак  $\Delta G=27,25$  КДж, однако окисление стали происходить не будет, т.к.  $\Delta G$  реакции (17) составляет -506,2 КДж.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что введение в состав газов восстановителей типа CO или CH<sub>4</sub> позволяет предотвратить окисление поверхности нагреваемых образцов.

По результатам расчетов были подготовлены газовые атмосферы, содержащие: а) 99,98 % CO; б) 94% CO + 5% CH<sub>4</sub>; в) 89% CO + 10% CH<sub>4</sub>. Данные атмосферы использовались для защиты нагреваемых токами высокой частоты деталей при проведении процесса закалки. Окалина на поверхности термообрабатываемых образцов визуально не обнаруживалась. В связи с тем, что температура нагрева металла превышала температуру вспышки, происходило воспламенение подаваемых с газов, с образованием нетоксичных компонентов приведенных в уравнениях (13) и (17)

## ВЫВОДЫ

1. При нагреве деталей в атмосфере, преимущественно состоящей из монооксида углерода, отсутствуют реакции окисления железа;

2. Наличие в атмосфере сильных восстановителей (CO, H<sub>2</sub>), при нагреве стали до температуры плавления и выше, не приводит к окислению поверхности изделия, даже в случае присутствия в газовой среде некоторого количества кислорода, что позволяет осуществлять защиту изделия восстановительным газовым пламенем.

3. Данный вывод распространяется на другие металлы, например медь, имеющее меньшее сродство к кислороду, чем железо.

4. При взаимодействии предлагаемой защитной атмосферы с кислородом воздуха происходит ее сгорание, с образованием нетоксичных веществ CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бесков С.Д. Техно - химические расчеты [Текст] / С.Д. Бесков. - Москва: Высшая школа, 1962. – 467 с.
2. Родзевич А.П. Физико-химические основы металлургических процессов [Учебное пособие] / А.П. Родзевич. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 298 с.
3. Леонидова, М. Н. Физико-химические основы взаимодействия металлов с контролируемы-

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАГРЕВЕ ДЕТАЛЕЙ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ В ЗАЩИТНЫХ АТМОСФЕРАХ

ми атмосферами [Текст] / М. Н. Леонидова. – Москва: Металлургия, 1980. – 263 с.

4. Меркулов, Г. А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов [Текст]: конспект лекций / Г. А. Меркулов. – Красноярск: Изд-во СФУ, 2007. – 263 с.

5. Хренов К. К. Сварка, резка и пайка металлов [Текст] / К.К. Хренов. Москва: Машиностроение, 1973. – 408 с.

6. Шмыков, А. А. Контролируемые атмосферы при термической обработке [Текст] / А. А. Шмыков, Б. В. Малышев. – Москва: Машгиз, 1953. – 191 с.

7. Физическая химия. [Учебное пособие] / Н. А. Колпакова, В. А. Колпаков, С.В. Романенко. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. — Ч. 1. — 168 с.

8. Теория сварочных процессов: Учебник для вузов по специальности Оборудование и технология сварочного производства / В. Н. Волченко, В. М. Ямпольский, В. А. Винокуров и др.; Под ред. В. В. Фролова. – Москва: Высшая школа, 1988. 559 с.

9. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций [Текст] / В. А. Киреев. – Москва: Химия, 1970. – 520 с.

10. Борд, Н. Ю. Термодинамические расчеты в практике конструирования и применения свароч-

ных материалов [Текст] / Н. Ю. Борд, К. Е. Белявин, В. К. Шелег. – Минск: Белорусская наука, 2006. – 171 с.

**Иванайский Евгений Анатольевич** - к.т.н., доцент, доцент кафедры «Наземных транспортно-технологических систем», ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, 656038, тел. +7-960-939-91-83.

**Ишков Алексей Владимирович** - д.т.н., профессор, профессор кафедры «Технология конструкционных материалов и ремонт машин» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный аграрный университет» г. Барнаул, проспект Красноармейский, 98, [alekseyyishk@rambler.ru](mailto:alekseyyishk@rambler.ru)

**Иванайский Александр Анатольевич** - к.т.н., доцент, директор ООО «Эмиссия», Россия, г. Барнаул, ул. Балтийская 103 кв. 85 тел. +7-913-252-81-31.

**Малышев Игорь Владимирович** - аспирант кафедры «Наземных транспортно – технологических систем», ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, 656038, тел. [cbarhoi@mail.ru](mailto:cbarhoi@mail.ru).