

Б.П. Серета, зав. кафедрой, д.т.н., профессор
В.Н. Михайлин, профессор, д.т.н.
В.М. Проценко, доцент, к.т.н.
Н.И. Прищип, доцент, к.т.н.
И.В. Кругляк, доцент, к.т.н.

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ «МЕТАЛЛ-ГАЗ»

Запорожская государственная инженерная академия

Наведено результати термодинамічного моделювання взаємодії компонентів газового середовища з тугоплавкими металами під час їх гарячої прокатки у вакуумі. Встановлено, що за температури до 1500 К відбувається дисоціація оксидів і нітридів таких металів, як залізо, вольфрам, молібден, нікель, мідь, тобто насичення газами цих металів не відбувається. Для оксидів і нітридів ванадію, хрому, ніобію, титану, танталу та цирконію не досягається парціальний тиск кисню та азоту, що дорівнює пружності дисоціації відповідних оксидів і нітридів. Для цих металів під час гарячої обробки у вакуумі зберігається ймовірність їх окислення.

Приведены результаты термодинамического моделирования взаимодействия компонентов газовой среды с тугоплавкими металлами при их горячей прокатке в вакууме. Установлено, что при температурах до 1500 К происходит диссоциация оксидов и нитридов таких металлов, как железо, вольфрам, молибден, никель, медь, то есть насыщение газами этих металлов не происходит. Для оксидов и нитридов ванадия, хрома, ниобия, титана, тантала и циркония не достигается парциального давления кислорода и азота, равного упругости диссоциации соответствующих оксидов и нитридов. Для этих металлов при горячей обработке в вакууме сохраняется вероятность их окисления.

Введение. Потребности новой техники в чистых металлах с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами обусловили возникновение и развитие обработки металлов давлением в вакууме. Одной из основных задач прокатки в вакууме является предохранение металла от взаимодействия с активными газами. Интенсивность этого взаимодействия для каждого газа различна и определяется его реакционной способностью [1,2].

Исследованиями установлено, что даже при довольно высоком вакууме на поверхности обрабатываемого металла образуются оксиды и нитриды. Применение вакуума при горячей обработке металлов давлением вызвано необходимостью создания условий, исключающих взаимодействие металлов с газами. Для оценки условий горячей обработки металлов давлением в вакууме необходимо проведение теоретического анализа взаимодействия металлов с газами в зависимости от температуры и парциальных давлений. Такой анализ может быть выполнен на основе термодинамического моделирования высокотемпературных систем [3,4].

Постановка задачи. Целью настоящей работы является проведение исследований процесса взаимодействия составляющих воздуха – кислорода и азота – с металлами при их горячей обработке давлением в зависимости от разрежения и температуры методом вычислительной термодинамики с применением компьютерных про-

грамм [3,4]. Метод обеспечивает хорошее соответствие результатов расчета и экспериментально полученных данных.

Методика проведения исследований. Состояние многокомпонентной системы характеризуется ее составом, то есть содержанием отдельных компонентов, выраженным, например, в массовых долях. В качестве компонентов рассматриваются индивидуальные вещества, которые и образуют систему в равновесии, входя в состав газовой или конденсированной фаз. Кроме того, состояние термодинамической системы описывается величинами давления p (МПа), удельного объема v (м³/кг), температуры T (К), полной внутренней энергии U_n (кДж/кг), полной энтальпии I (кДж/кг) и энтропии S (кДж/кг·К) [4].

Для равновесного состояния системы все перечисленные параметры могут быть однозначно определены. В то же время для характеристики состояния системы необходимо и достаточно задать только содержание химических элементов в рабочем теле и численные значения двух термодинамических параметров. Их выбор произволен, но обычно выбирают такие комбинации, которые соответствуют возможностям контроля при проведении технологических процессов или характеризуют конкретные способы его осуществления. В данных расчетах в качестве независимых термодинамических параметров выбраны температура и давление, что соответствует реальным условиям физического эксперимента. Давление во всех вариантах расчетов принимали равным $1,3 \cdot 10^{-6} \dots 1,3 \cdot 10^{-10}$ МПа, что соответствует реально возможному в современной технике прокатки величинам вакуума. Диапазон изменения температуры выбирали в пределах 300...2500 К.

Основная часть исследований. Термодинамическое моделирование на основе принципов химической термодинамики позволяет предвидеть характер взаимодействия металлов с газами и определить условия (температуру и давление), при которых исключается поглощение газов металлами.

При подготовке исходных данных для расчета и анализа его результатов предполагали, что взаимодействие металлов с газовой атмосферой протекает по реакциям, приведенным в табл. 1.

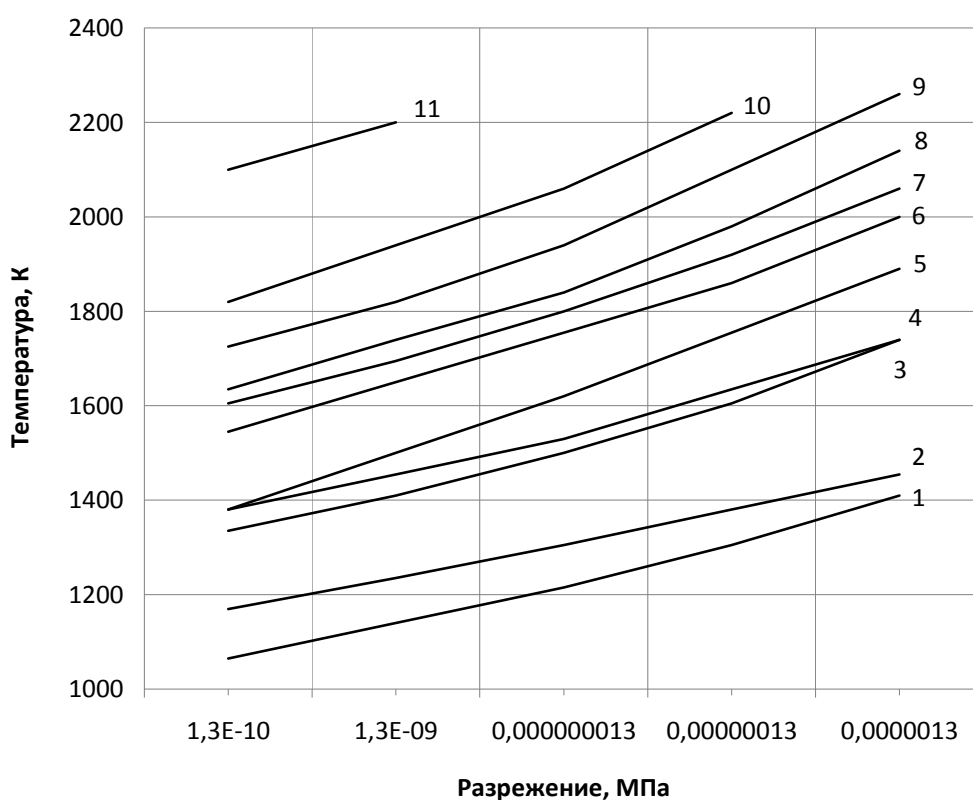
Таблица 1 – Реакции взаимодействия металлов с газовой атмосферой

Металл	Реакция с кислородом	Реакция с азотом
медь	$4Cu + O_2 \Rightarrow 2Cu_2O$	Отсутствует
вольфрам	$2W + 3O_2 \Rightarrow 2WO_3$	$4W + N_2 \Rightarrow 2W_2N$
никель	$2Ni + O_2 \Rightarrow 2NiO$	Отсутствует
молибден	$Mo + O_2 \Rightarrow MoO_2$	$4Mo + N_2 \Rightarrow 2Mo_2N$
железо	$2Fe + O_2 \Rightarrow 2FeO$	Отсутствует
ванадий	$4V + 3O_2 \Rightarrow 2V_2O_3$	$2V + N_2 \Rightarrow 2VN$
хром	$4Cr + 3O_2 \Rightarrow 2Cr_2O_3$	$2Cr + N_2 \Rightarrow 2CrN$
ниобий	$4Nb + 5O_2 \Rightarrow 2Nb_2O_5$	$2Nb + N_2 \Rightarrow 2NbN$
титан	$Ti + O_2 \Rightarrow TiO_2$	$2Ti + N_2 \Rightarrow 2TiN$
тантал	$4Ta + 5O_2 \Rightarrow 2Ta_2O_5$	$2Ta + N_2 \Rightarrow 2TaN$
цирконий	$Zr + O_2 \Rightarrow ZrO_2$	$2Zr + N_2 \Rightarrow 2ZrN$

В табл. 2, 3 и на рис. 1 и 2 представлены зависимости температуры диссоциации оксидов и нитридов некоторых тугоплавких металлов от разрежения при прокатке.

Таблица 2 – Зависимость температуры диссоциации оксидов от разрежения при прокатке

Разрежение, МПа	Температура диссоциации оксидов, К										
	Cu_2O	WO_3	NiO	MoO_2	FeO	V_2O_3	Cr_2O_3	Nb_2O_5	TiO_2	Ta_2O_5	ZrO_2
$1,3 \cdot 10^{-10}$	1065	1170	1335	1380	1380	1545	1605	1635	1725	1820	2100
$1,3 \cdot 10^{-9}$	1140	1235	1410	1455	1500	1650	1695	1740	1820	1940	2200
$1,3 \cdot 10^{-8}$	1215	1305	1500	1530	1620	1755	1800	1840	1940	2060	-
$1,3 \cdot 10^{-7}$	1305	1380	1605	1635	1755	1860	1920	1980	2100	2220	-
$1,3 \cdot 10^{-6}$	1410	1455	1740	1740	1890	2000	2060	2140	2260	-	-

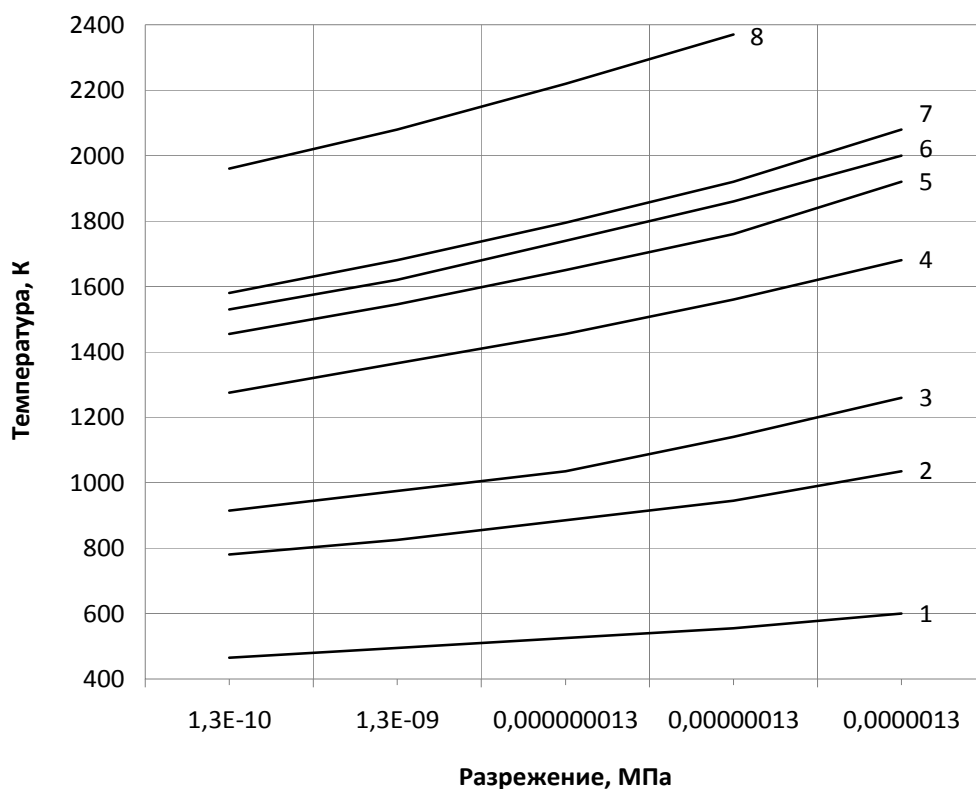


Цифры на кривых соответствуют оксидам: 1 - Cu_2O , 2 - WO_3 , 3 - NiO , 4 - MoO_2 , 5 - FeO ; 6 - V_2O_3 ; 7 - Cr_2O_3 ; 8 - Nb_2O_5 ; 9 - TiO_2 ; 10 - Ta_2O_5 ; 11 - ZrO_2

Рисунок 2 – Зависимость температуры диссоциации оксидов от разрежения при прокатке

Таблица 3 – Зависимость температуры диссоциации нитридов от разрежения при прокатке

Разрежение, МПа	Температура диссоциации нитридов, К							
	Mo_2N	CrN	W_2N	VN	NbN	TaN	TiN	ZrN
$1,3 \cdot 10^{-10}$	465	780	915	1275	1455	1530	1580	1960
$1,3 \cdot 10^{-9}$	495	825	975	1365	1545	1620	1680	2080
$1,3 \cdot 10^{-8}$	525	885	1035	1455	1650	1740	1795	2220
$1,3 \cdot 10^{-7}$	555	945	1140	1560	1760	1860	1920	2370
$1,3 \cdot 10^{-6}$	600	1035	1260	1680	1920	2000	2080	



Цифры на кривых соответствуют нитридам:

1 - Mo₂N, 2 - CrN, 3 - W₂N, 4 - VN, 5 - NbN, 6 - TaN, 7 - TiN, 8 - ZrN

Рисунок 2 – Зависимость температуры диссоциации нитридов от разрежения при прокатке

Приведенные данные показывают, что при температурах до 1500 К (такие температуры чаще всего применяются при прокатке в вакууме [3]), происходит диссоциация оксидов таких металлов, как железо, вольфрам, молибден, никель, медь, то есть насыщение газами этих металлов не происходит. Для других металлов (ванадий, хром, ниобий, титан, тантал, цирконий) при используемых на практике давлениях и температурах, не достигается парциального давления кислорода и азота, равного упругости диссоциации соответствующих оксидов и нитридов. Это означает, что для этих металлов при горячей обработке в вакууме сохраняется вероятность их окисления. Однако при этом следует учитывать и кинетику окислительного процесса, так как при понижении парциальных давлений активных газов скорости реакций взаимодействия металлов с газами резко уменьшаются.

Вследствие понижения парциальных давлений активных газов уменьшается толщина, и изменяются физико-механические свойства пленок, образующихся на поверхности обрабатываемых металлов. При понижении парциальных давлений ниже упругостей диссоциации данных соединений поверхность металла становится свободной от пленок – ювенильная поверхность. Таким образом, изменение парциальных давлений определяет поверхностные условия, оказывающие большое влияние на процессы трения. Это определяет широкий диапазон изменения условий трения – от граничного трения, когда поверхности металла и инструмента разделены различными по толщине и физико-химическим свойствам оксидными пленками, до трения ювенильных поверхностей, которое характеризуется высокими значениями коэффициентов трения и сопровождается адгезионным схватыванием поверхностей. Последнее обстоятельство приобретает при горячей прокатке в вакууме существенное практическое значение, так как связано с налипанием металла на валки. Теоретически условия,

при которых исключается возможность образования ювенильной поверхности металла при данной температуре и степени разрежения, могут быть выбраны на основании термодинамического моделирования реакций в системе «металл-газ». Расчеты иллюстрируют возможности применения термодинамического метода к моделированию и оптимизации равновесных процессов, позволяют в динамике прогнозировать состав металла, окалины и газовой фазы.

Таким образом, изменение парциального давления активных газов приводит к изменению условия деформации металлов, что сопровождается изменением всех параметров процесса прокатки. Экспериментальные исследования процесса горячей прокатки металлов в вакууме показывают существенное изменение трения, давления металла на валки, крутящего момента, уширения и опережения при переходе от воздушной среды к вакууму [1].

Выводы

1. При помощи термодинамического моделирования реакций в системе «газ-металл» показана возможность оценки эффективности применения вакуума при горячей обработке металлов давлением, а также анализа условий высокотемпературной деформации металлов в вакууме.

2. Проведенные расчеты позволили установить, что с термодинамической точки зрения применение вакуума при прокатке, а также при других процессах обработки металлов давлением, дает возможность предотвратить окисление некоторых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Долженков, Ф. Е.* Горячая обработка металлов в вакууме и инертной среде [Текст] / Ф. Е. Долженков, Ю. И. Кривоносов, Д. И. Пирязев. – Киев : Техніка, 1969. – 200 с. – Библиогр. : с. 192-198.
2. *Кобелев, А. Г.* Технология слоистых металлов [Текст] / А. Г. Кобелев, И. Н. Потапов, Е. В. Кузнецов. – М. : Metallurgia, 1991. – 250 с. – Библиогр. : с. 247-249. – ISBN 5-229-00501-7.
3. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов [Текст] / *Г. Б. Синярев, Н. А. Ватолин, Б. Г. Трусов, Г. К. Моисеев.* – М. : Наука, 1982. – 264 с. – Библиогр. : с. 190-192.
4. *Ватолин, Н. А.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах [Текст] / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М. : Metallurgia, 1994. – 352 с. – Библиография в конце разделов. – ISBN 5-229-00904-7.

Стаття надійшла до редакції 02.09.2012 р.

Рецензент, проф. В.М. Михайлін