

Л.А.Шевченко, В.В.Зелинська, Л.Т.Жупінська

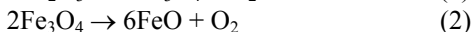
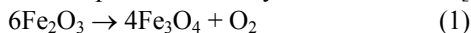
**ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ МОЖЛИВИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ДІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПЛАЗМИ НА ПОВЕРХНЮ МЕТАЛУ, ВКРИТОГО ОКАЛИНОЮ**

Виконано термодинамічний аналіз можливих фізико-хімічних процесів на поверхні металу, вкритого окалиною, під дією низькотемпературної плазми. Визначено, що видалення окалини з поверхні сталі низькотемпературною плазмою здійснюється за рахунок сильного термічного удару і різниці у коефіцієнтах об'ємного розширення Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Поверхня металу, окалина, фізико-хімічні процеси, низькотемпературна плазма, термічний удар.**

**Постановка завдання.** При обробці низькотемпературною плазмою сталі, вкритої шаром оксидів заліза, на її поверхні є імовірними наступні фізико-хімічні процеси (газове середовище – повітря): дисоціація оксидів, які входять до складу оксидної плівки; випарювання оксидів і заліза; плавлення оксидів і заліза. Метою даного аналізу є розрахунок температур, при яких можлива дисоціація оксидів; визначення парціального тиску оксидів та заліза для різних температур плазми на межі оксидна плівка – плазма. (діапазон температур плазми дорівнює 1773 – 2273<sup>0</sup>К). Проведений аналіз буде основою для висновку про значення вищезазначених явищ у процесі очистки поверхні металу від оксидних шарів.

**Викладення основних результатів.** Згідно літературним даним, дисоціація оксидів заліза протікає за наступними схемами [1]:



Для реакцій (1) – (3) константа рівноваги  $K_p$  при постійному тиску дорівнює відповідно:

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^4}{P_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^6} \quad (4)$$

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{FeO}}^6}{P_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2} \quad (5)$$

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Fe}}^2}{P_{\text{FeO}}} \quad (6)$$

де  $P_i$  – рівноважні парціальні тиски відповідних компонентів.

В умовах дії низькотемпературної плазми оксиди заліза на поверхні сталі знаходяться, в основному у конденсованій фазі (твердій або рідинній). Тому для реакцій (1), (2), (3) при дисоціації оксидів заліза на поверхні сталі можна допустити:

$$K_p = P_{O_2} \quad (7)$$

Отже, на поверхні вуглецевої сталі дисоціація оксидів можлива тільки у тому випадку, коли  $P_{O_2} = P_{ат} = 0,19-0,21$  ат. Вирішення питання пріоритетності протікання імовірних процесів зводиться до розрахунку температури, при якій  $P_{O_2} = P_{ат}$ : вище цієї температури буде відбуватися дисоціація відповідного оксиду, нижче – реакція окислення продукту дисоціації.

Залежність тиску кисню від температури над оксидом  $Fe_2O_3$  вивчалась у багатьох роботах. У табл.1 наведені рівняння залежності  $P_{O_2}$  від температури і розраховані із рівнянь температури дисоціації  $Fe_2O_3$  при тиску  $P_{O_2} = 0,2$  ат (середній парціальний тиск кисню у атмосфері повітря).

Температуру  $T$  розраховували із загального рівняння:

$$\lg 0,2 = -\frac{A}{T} + B \quad (8)$$

де  $A$  і  $B$  – постійні величини для даного методу досліджень і інтервалу температур.

Таблиця 1. Залежність тиску кисню від температури при дисоціації гематиту  $Fe_2O_3$  і розрахунків значення температури дисоціації при тиску  $P_{O_2} = 0,2$  ат

Залежність $P = f(T)$	Температурний інтервал, $^{\circ}K$	Розрахункові $T_{дис.}, ^{\circ}K$
$\lg P_{O_2} (ам) = -\frac{25330}{T} + 13,52$	вище 1350	1748
$\lg P_{O_2} (ам) = -\frac{26750}{T} + 15,475$	1447÷1693	1656
$\lg P_{O_2} (мм рт.ст.) = -\frac{28500}{T} + 18,5$	1200÷1450	1748
$\lg P_{O_2} (мм рт.ст.) = -\frac{24912}{T} + 17,201$	1373÷1700	1649
$\lg P_{O_2} (мм рт.ст.) = -\frac{25200}{T} + 16,99$	1030÷1200	1701

За даними табл.1 у залежності від інтервалу температур і способу виміру тиску, розрахункові температури дисоціації гематиту знаходяться

у діапазоні 1649÷1748<sup>0</sup>К. При цьому, чим нижчий верхній рубіж температури, тим є вищою температура дисоціації гематиту. Є логічним брати до уваги ті рівняння  $P = f(t)$ , для яких верхня межа інтервалу температур вища, ніж розрахункова температура дисоціації. У цьому випадку температура дисоціації гематиту коливається у діапазоні 1649 ÷1656<sup>0</sup>К. Ці дані добре співвідносяться з даними табл.2.

Таблиця 2. Залежність тиску кисню у повітрі над гематитом від температури при дисоціації гематиту за даними різних авторів [1]

Температура, <sup>0</sup> К	Тиск кисню, мм рт.ст.				
1353	–	–	–	3,0	–
1373	5,0	0,02	–	0,26	–
1523	20,0	15,0	27,0	12,0	–
1613	138,5	–	145	–	–
1623	166,0	–	–	105,0	170,0
1673	454,0	212,8	–	286,0	–
1693	–	–	370	–	370

У відповідності з даними табл.2, дисоціація гематиту при значенні тиску кисню 152 мм рт.ст. стає можливою при діапазоні температур 1623–1673<sup>0</sup>К. На підставі наведеного вище аналізу, можна зробити висновок: у діапазоні температур плазми дисоціація гомогенного оксиду заліза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з термодинамічних уявлень є реальною за рівнянням:  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  (діапазон температур плазми дорівнює 1773 – 2273 °К). Але в оксидних шарах гематит не знаходиться у вигляді чистої гомогенної фази, а, найбільш очевидно, у вигляді твердого розчину магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у гематиту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У зв'язку з цим, температура дисоціації гематиту у окалині буде дещо вищою, ніж температура дисоціації чистого гематиту, що підтверджується літературними даними. Так, у роботі [1] досліджувалась залежність тиску кисню над гематитом від різного вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Дослідження показали, що над стехіометричним оксидом Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тиск кисню вищий, ніж над сумішню оксидів заліза. Отже, при температурі дії плазми і тиску кисню 0,2 ат дисоціація за рівнянням  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  є термодинамічно реальною.

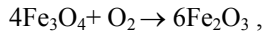
Аналіз показує, що тиск кисню в системі залізо–оксид залежить від складу системи при низьких температурах і, значно меншою мірою, від складу системи при високих температурах. Так, при 1173 °К збільшення вмісту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від 0 до 0,483 моль знижує тиск кисню у 100000 разів; при температурі 1657<sup>0</sup>К максимальне зниження тиску кисню дорівнює лише 2,14 рази.

Як зазначалось, температура дисоціації Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> знаходиться у діапазоні 1649÷1656<sup>0</sup>К, тому для розрахунків тиску кисню над Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у системі FeO

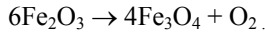
постійну  $B$  у рівнянні таблиці 1 потрібно знизити на 0,33. З урахуванням цієї поправки реальний діапазон температур дисоціації складе:  $1687 \div 1766^0\text{K}$  при тиску кисню у 0,2 ат. Енергія плазмового потоку (температура повітряної плазми  $1573 \div 2273^0\text{K}$ ) є достатньою для досягнення вищезазначеної температури на окремих вже розрихлених ділянках. На ділянках зі щільним приляганням оксидів температура дисоціації не буде досягнута.

Таким чином, якщо середня температура оксидної плівки під впливом дії плазми буде вища за  $1766^0\text{K}$ , слід чекати незначного окислення її оксидів. При досягненні під час плазмової обробки температури, нижчої за  $1687^0\text{K}$ , зросте окислення оксидів до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . У зв'язку з нерівномірною щільністю оксидних шарів і, відповідно з нерівномірним їх прогріванням плазмою, під час плазмової обробки температура на різних ділянках буде різною: нижчою за  $1687^0\text{K}$ , або вищою  $1766^0\text{K}$ .

Відповідно, на одних ділянках окалини буде проходити процес окислення:

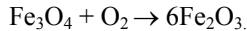


на інших – дисоціації:

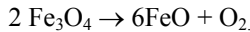


У загальному випадку в залежності від швидкості протікання кожного з процесів і співвідношення ділянок з різною температурою ( $<1687^0\text{K}$  або  $>1768^0\text{K}$ ), окалина буде або збагачуватись на  $\text{Fe}^{3+}$ , або навпаки. Враховуючи незначну різницю температур плазми і дисоціації  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , можна припустити, що у процесі плазмової обробки буде відбуватися збагачення іонами  $\text{Fe}^{3+}$  поверхневого шару сталі.

Таким чином, при обробці сталі низькотемпературною плазмою проходить окислення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за реакцією:



Як зазначалось, дисоціація  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  протікає за рівнянням (2):



У табл.3 наведені рівняння залежності тиску кисню над  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  від температури і приблизно розраховані за ними температури дисоціації  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при тиску кисню 0,2 ат.

Літературні джерела дозволяють розрахувати  $P_{\text{O}_2}$  до  $T \leq 1670^0\text{K}$ , а температуру дисоціації для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $2278^0\text{K}$ , тому помилка визначення температури дисоціації за формулами табл.3 може бути значною. За літературними даними, найбільш високі температури застосування розрахункових формул наведені для  $\Delta Z_{\text{утв.}}$  – зміни вільної енергії утворення оксидів із простих елементів при постійному тиску.

Скористаємося значенням  $\Delta Z_{\text{утв.}} \text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $298 \div 1870^0\text{K}$ ,  $\Delta Z_{\text{утв.}} \text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $298 \div 1808^0\text{K}$  і  $\Delta Z_{\text{утв.}} \text{FeO}$  при  $298 \div 2500^0\text{K}$  (наведені у авторів [2]). Використання цих даних дозволить значно розширити діапазон температур для розрахунку тиску кисню над різними оксидами.

Таблиця 3. Залежність тиску кисню над  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  від температури і розраховані температури дисоціації  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 

Залежність $P = f(T)$	Температурний інтервал, $^{\circ}\text{K}$	Розрахункові $T_{\text{дис.}}, ^{\circ}\text{K}$
$\lg P_{\text{O}_2}(\text{ам}) = -\frac{35200}{T} + 14,75$	1373–1670	2278
$\lg P_{\text{O}_2}(\text{ам}) = -\frac{33210}{T} + 15,754$	1500÷1600	2297
$\lg P_{\text{O}_2}(\text{мм рт.ст.}) = -\frac{33400}{T} + 13,5$	1193÷1523	2350

Використовуючи значення  $\Delta Z_{\text{утв.}}$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{FeO}$ , розрахуємо  $\Delta Z$  дисоціації цих оксидів:

$$\Delta Z_{\text{дис. Fe}_3\text{O}_4} = 6 \Delta Z_{\text{утв. FeO}} - 4 \Delta Z_{\text{утв. Fe}_2\text{O}_3} \quad (9)$$

$$\Delta Z_{\text{дис. FeO}} = -2 \Delta Z_{\text{утв. FeO}} \quad (10)$$

Розрахуємо тиск кисню дисоціації:

$$\lg P_{\text{O}_2} = \frac{\Delta Z_{\text{дис.}}}{2,3RT} \quad (11)$$

Відомо, що:

$$\Delta Z_{\text{утв.окс.}} = \Delta H_{298}^0 - 2,303 \Delta a T \lg T - \frac{1}{2} \Delta b T^2$$

$$\frac{1}{6} \Delta c T^2 - \frac{1}{2} d T^{-1} + I_1 T - I_2 \text{ Дж/моль}, \quad (12)$$

де  $\Delta H_{298}^0$  – тепловий ефект утворення оксиду із простих елементів при постійному тиску;

$\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$ ,  $I_1$  і  $I_2$  залежать від природи оксиду і температурного інтервалу. Використовувати цю формулу для розрахунку  $T_{\text{дис.}}$  оксиду значно складно. Тому цю формулу перетворили у двочленну формулу Уліха для відповідного інтервалу температур.

Коефіцієнти  $A$  і  $B$  у формулі Уліха  $\Delta Z = -A + BT$  розраховували за формулою:

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} \sum_i x_i \sum_i y_i}{\left[ \sum_i x_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_i x_i \right)^2 \right] \left[ \sum_i y_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_i y_i \right)^2 \right]} \quad (13)$$

$$B = \frac{1}{n} \left( \sum_i y_i - A \sum_i x_i \right). \quad (14)$$

У табл.4 – 6 наведені рівняння залежності  $\Delta Z_{\text{утв.}}$  оксидів,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{FeO}$  для різних інтервалів температур у вигляді двочленних формул.

Таблиця 4. Залежність  $\Delta Z_{\text{T}}^0$  утворення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  від температури

Реакція	Інтервал температур, $^{\circ}\text{K}$	Дwochлenna формула Уліха	Температура, $^{\circ}\text{K}$	$-\Delta Z_{\text{T}}^0$ , Кдж/Кмоль за формулою (12)	$-\Delta Z_{\text{T}}^{0'}$ , Кдж/Кмоль	% похиб-ки
$3\text{Fe}_{\text{Tв.,}\alpha} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{T.}\alpha}$	298–950	$\Delta Z_{\text{T}}^{0'} = -17283 + 253\text{T}$	300 500	742468 689798	741382 690711	0,14 0,13
$3\text{Fe}_{\text{Tв.}} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{T.}\alpha}$	298–950	$\Delta Z_{\text{T}}^{0'} = -817283 + 253\text{T}$	700 950	639048 577929	640180 576932	0,17 0,17
$2\text{Fe}_{\text{Tв.,}\beta} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{T.}\alpha}$	950–1033	$\Delta Z_{\text{T}}^{0'} = -805124 + 243\text{T}$	950 1033	574222 554049	574222 554049	0,00 0,00
$2\text{Fe}_{\text{Tв.,}\beta} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{T.}\beta}$	1033–1050	$\Delta Z_{\text{T}}^{0'} = -807717 + 244\text{T}$	1033 1050	554822 550661	554817 550661	0,00 0,00
$2\text{Fe}_{\text{Tв.,}\beta} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{T.}\gamma}$	1050–1180	$\Delta Z_{\text{T}}^{0'} = -807739 + 245\text{T}$	1050 1180	550355 518482	550355 518482	0,00 0,00
$2\text{Fe}_{\text{Tв.,}\gamma} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{T.}\gamma}$	1180–1673	$\Delta Z_{\text{T}}^{0'} = -807798 + 245\text{T}$	1180	518117	518481	0,02
			1400	463987	464541	0,12
			1600	415295	415504	0,05
			1673	397592	397606	0,01
$2\text{Fe}_{\text{Tв.,}\delta} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{T.}\gamma}$	1673–1808	$\Delta Z_{\text{T}}^{0'} = -803878 + 242\text{T}$	1673	398393	398392	0,00

Значення  $\Delta Z$  розраховані за цими формулами і за формулою (5). Із таблиць видно, що значення  $\Delta Z$ , розраховані за формулою (5) і за двочленими формулами, не перевищують 1% для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,5 % для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 1,2 % для  $\text{FeO}$ . Отже для розрахунків температури дисоціації оксидів при  $P_{\text{O}_2} = 1$  ат з незначною похибкою можна використовувати двочленні формули, приведені в табл.4–6. З використанням даних табл.6 і 7 виведемо формулу для розрахунків залежності  $P = f(\text{T})$ . Для реакції  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} + \text{O}_2$

$$\Delta Z_{\text{T}} = 6 \Delta Z_{\text{FeO}} - 2 \Delta Z_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 6(-247917 + 56,08\text{T}) - 2(-1142990 + 325,01).$$

Таблиця 5. Залежність  $\Delta Z_T^0$  утворення  $Fe_3O_4$  від температури

Реакція	Інтервал температур, °К	Двохчленна формула Уліха	Температура, °К	$-\Delta Z_T^0$ , Кдж/Кмоль за формулою (12)	$\Delta Z_T^0$ , Кдж/Кмоль	% похибки
$3Fe_{T,\alpha} + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_{4T,\alpha}$	298–900	$\Delta Z_T^0 = -1113905 + 320,9T$	300	1011934	1017217	0,05
			500	951905	953515	0,17
			700	887147	889932	0,3
			900	826785	825131	0,2
$3Fe_{T,\alpha} + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_{4T,\beta}$	900–1033	$\Delta Z_T^0 = -1124000 + 322,8T$	1000	801221	801221	0,00
$3Fe_{T,\beta} + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_{4T,\beta}$	1033–1180		1180	743122	743122	0,00
$3Fe_{T,\gamma} + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_{4T,\beta}$	1180–1673	$\Delta Z_T^0 = -1096105 + 299,6T$	1200	736669	736569	0,01
			1400	676462	676646	0,02
			1600	616733	616724	0,00
			1673	594989	594853	0,12
$3Fe_{T,\delta} + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_{3T,\beta}$	1673–1808	$\Delta Z_T^0 = -1094759 + 298,2T$	1673	595990	595989	0,00
			1808	555742	555742	0,00
$3Fe_{ж.} + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_{4T,\beta}$	1808–1870	$\Delta Z_T^0 = -1142946 + 32510T$	1808	555473	555473	0,00
			1870	535284	535289	0,00

для інтервалу температур 1808 ÷ 1870°К

$$\Delta Z_T = 798478 - 313,52T$$

$$\Delta Z_T = 798478 - 313,52T.$$

$$\lg P_{O_2} = -\frac{\Delta Z}{2,3RT} = -\frac{798478}{2,3 \cdot 8,31T} + \frac{313,52T}{2,3 \cdot 8,31T},$$

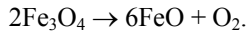
$$\lg P_{O_2} = -\frac{41777}{T} + 16,04. \quad (15)$$

Розрахована за цією формулою температура дисоціації дорівнює:  $T_{дис.} = 2496^{\circ}К$ .

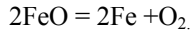
Таблиця 6. Залежність  $\Delta Z_T^0$  утворення FeO від температури

Реакція	Інтервал температури $p, ^\circ\text{K}$	Двохчленна формула Уліха	Температура $^\circ\text{K}$	$-\Delta Z_T^0$ , Кдж/Кмоль за формулою (12)	$\Delta Z_T^0$ , Кдж/Кмоль	% похибки
$\text{Fe}_{\text{т.}\gamma} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}_{\text{т}}$	1180–1691	$\Delta Z_T^0 =$ – $265000 + 69,08T$	1200	182133	182104	0,016
			1400	168209	168288	0,05
			1600	156320	154172	1,2
$\text{Fe}_{\text{т.}\gamma} + 1/2\text{O} \rightarrow \text{FeO}_{\text{ж}}$	1641–1673		1673	149322	149428	0,07
$\text{Fe}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}_{\text{ж}}$	1670–1800	$\Delta Z_T^0 =$ – $247917 + 56,08T$	1700	151838	152581	0,5
			1800	147032	146971	0,04
			1808	146543	146524	0,01
			2000	135756	135757	0,0004
$\text{Fe}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}_{\text{ж}}$	1808–2500		2200	124530	124541	0,004
			2500	107738	107717	0,02

Розраховані на основі табл.4–6 значення температур дисоціації коливаються у межах  $2278 \div 2496^\circ\text{K}$ . Такі значні коливання можна пояснити тим, що формули, використані для розрахунків, мають верхню межу температури  $1523 \div 1870^\circ\text{K}$ . Та навіть максимальне значення температури дисоціації для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у  $2278^\circ\text{K}$  перевищує максимальну температуру плазми. В результаті дисоціації  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при утворенні твердого розчину  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і FeO у  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ця температура підвищиться, і різниця між нею і температурою плазми збільшиться. Таким чином, можна однозначно стверджувати, що при тиску кисню у 0,2 ат термодинамічні розрахунки не допускають здійснення реакції:



З вищезначеного витікає висновок: в умовах плазменної обробки на поверхні вуглецевої сталі можливе тільки окислення FeO до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а не дисоціація  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Дисоціація FeO проходить за рівнянням:



У табл.7 наведені рівняння залежності  $P = f(t)$ , отримані різними авторами, інтервали температур, у межах яких ці рівняння можуть використовуватись, і значення температури дисоціації FeO, розраховане за цими рівняннями. Температура дисоціації FeO значно перевищує верхню межу застосування рівнянь, а це може привести до значних похибок. Тому для розрахунків скористуємося даними, за якими:

$$\Delta Z_{\text{утв. FeO}} = -247917 + 56,08T,$$

в інтервалі температур  $1808 \div 2560^\circ\text{K}$ .



Таблиця 7. Залежність тиску кисню над FeO від температури і температури дисоціації FeO

Залежність $P_{O_2}=f(T)$	Інтервал температур	Температура дисоціації, $^{\circ}\text{K}$
$\lg P_{O_2} = -\frac{27210}{T} + 6,56$	1193÷1523	3748
$\lg P_{O_2} = -\frac{27295}{T} + 6,6115$	800÷1500	3733

Для реакції  $2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{O}_2$

$$\Delta Z = -2\Delta Z_{\text{утв. FeO}}; \lg P_{O_2} = -\frac{2\Delta Z_{\text{умс. FeO}}}{19,1};$$

$$\lg P_{O_2} = -\frac{25960}{T} + 5,87. \quad (16)$$

Розрахована за цим рівнянням температура дисоціації FeO дорівнює  $3951^{\circ}\text{K}$ . Таким чином, за даними різних авторів (табл. 6,7) температура дисоціації FeO знаходиться у межах  $3733\text{--}3951^{\circ}\text{K}$ , що значно перевищує верхню межу температури плазми, яка дорівнює  $2273^{\circ}\text{K}$ .

На окисленій поверхні сталі відсутні гомогенні оксиди. Вони представлені розчинами оксидів у відповідній фазі. У роботі [1] показано, що газова фаза над оксидами заліза FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> складається із чотирьох компонентів: Fe<sub>(г)</sub>, O<sub>2(г)</sub>, O<sub>(г)</sub>, FeO<sub>(г)</sub>. Єдиним джерелом FeO<sub>(г)</sub> є вюстит. Тому можна стверджувати, що температура FeO на вуглецевій сталі не буде перевищувати  $2273^{\circ}\text{K}$ . У роботі [2] приведена залежність тиску парової фази вюститу від температури в інтервалі  $1853\text{--}1953^{\circ}\text{K}$ . В табл.8 приведено тиск P<sub>FeO</sub>, розрахований за рівнянням:

$$\lg P_{\text{FeO}} = -\frac{21000}{T} + 7,54 \quad (17)$$

Таблиця 8. Значення тиску парів FeO при різних температурах

T, $^{\circ}\text{K}$	1812	1853	1953	2273
P <sub>FeO</sub> , мм рт.ст.	$8,92 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$6,12 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
P <sub>FeO</sub> , ат	$1,17 \cdot 10^{-8}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$8,15 \cdot 10^{-7}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$
$\frac{1}{P_{\text{FeO}}}$ , ат	$5,84 \cdot 10^6$	$4,72 \cdot 10^6$	$1,23 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^4$

Із вищезазначеного і даних табл.8 випливає, що випаровування оксидів при плазменій обробці не може впливати на процес у зв'язку з наступним:

– у складі газової фази над оксидами FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксиди Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відсутні;

– конвекція газів через шар Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до FeO можлива тільки з повітря до FeO, а не навпаки. Тому в умовах плазменої обробки повинно бути не випаровування FeO, а його окислення, продукти якого в газову фазу не переходять;

– при припущенні, що атмосферне повітря не проникає до FeO через шар Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тиск P<sub>FeO</sub> навіть при максимальній температурі плазми 3,71·10<sup>-5</sup> атм такий малий, що насичення простору парами FeO на кордоні Fe/FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> швидко досягне рівноважного і процес припиниться.

На основі вивчення залежності P<sub>O<sub>2</sub></sub> = f(t) для FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також P<sub>FeO</sub> = f(t) робимо наступні висновки: при плазменій повітряній обробці на вуглецевій сталі процес 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> може протікати в обох напрямках; процес 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ← 6 FeO + O<sub>2</sub> може протікати тільки в сторону окислення; процес 2 FeO ← 2 Fe + O<sub>2</sub> може протікати тільки в сторону окислення. Незначне малоімовірне випаровування FeO в газову фазу не може впливати на процес, тому що тиск пари P<sub>FeO</sub> в 2,7 · 10<sup>4</sup> нижче атмосферного тиску.

Газова фаза над оксидами заліза містить не тільки FeO, а і O<sub>2</sub>, O, Fe<sub>(г)</sub>. В роботі [2] приведена залежність сумарного тиску в газовій фазі над різними оксидами заліза від температури.

$$\lg \sum P_{Fe_3O_4} = -\frac{24394}{T} + 8,16, \quad (18)$$

$$\lg \sum P_{Fe_3O_4-FeO} = -\frac{19677}{T} + 5,238, \quad (19)$$

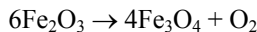
Навіть при максимальній температурі плазми у 2273<sup>0</sup>К

$$\sum P_{Fe_3O_4} = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ атм}; \quad \sum P_{Fe_3O_4-FeO} = 3,81 \cdot 10^{-4} \text{ атм}.$$

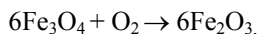
Одержані дані підтверджують висновок, що при повітряній плазменій обробці вуглецевої сталі процес випаровування оксидів не повинен впливати на загальний процес очистки.

Термодинамічний аналіз можливих фізико-хімічних процесів на поверхні сталі при її плазменій обробці дозволяє зробити наступні висновки.

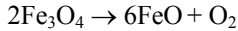
На окремих ділянках поверхневого шару можливий процес дисоціації гематиту за рівнянням:



Але він не може впливати на загальний процес, тому що дисоціація Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протікає тільки у поверхневих шарах її і доля Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не перевищує 8–10 %. Магнетитова фаза в умовах плазменої обробки може тільки окислюватися



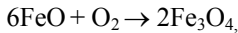
якщо температура її не перевищує  $1687^{\circ}\text{K}$ . При підвищенні цієї температури до  $2273^{\circ}\text{K}$  дисоціація магнетиту за рівнянням



виключена. Випаровування також виключено, адже в системі Fe–O над оксидних шарах температура магнетитової фази не досягне  $1687^{\circ}\text{K}$  навіть при максимальній температурі плазми  $2273^{\circ}\text{K}$ .

Таким чином, окислення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до FeO реальне, тому що в щільних оксидних шарах температура магнетитової фази не досягне  $1687^{\circ}\text{K}$  навіть при максимальній температурі плазми  $2273^{\circ}\text{K}$ .

Вюститна фаза FeO може як окислюватись за рівнянням



так і випаровуватись. Але, тому що сумарний тиск газової фази при температурі плазми  $2273^{\circ}\text{K}$  не перевищує  $2,68 \cdot 10^{-3}$  атм, при зовнішньому тиску 1 атм і парціальному тиску  $P_{\text{O}_2} = 0,14\text{--}0,21$  атм процес випарювання FeO буде подавлятися двома факторами: швидким досягненням рівновісного тиску газової фази; окисленням FeO до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Отже, з усіх можливих фізико–хімічних процесів, які протікають у вюститній фазі, найбільш імовірним є окислення вюститу.

Таким чином, встановлено, що процес дисоціації  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  за рівнянням  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  можливий. Але він протікає тільки у поверхневих шарах окалини і не може впливати на процес видалення окалини. Магнетитова фаза в умовах плазмової обробки може тільки окислюватись за рівнянням  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 6\text{FeO} + \text{O}_2$ , якщо температура не перевищує  $1687^{\circ}\text{K}$ .

При підвищенні цієї температури до  $2273^{\circ}\text{K}$  дисоціація магнетиту не протікає. Випаровування  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  не відбувається, тому що у системі FeO над оксидами заліза любого складу міститься тільки чотири газові компоненти:  $\text{Fe}_{(r)}$ ,  $\text{O}_2$ , O,  $\text{FeO}_{(r)}$ .

Вюститна фаза може як окислюватись по рівнянню  $6\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так і випаровуватись. З усіх можливих фізико–хімічних процесів, протікаючи у вюститній фазі, найбільш імовірним є окислення вюститу.

**Висновки.** Із вищенаведеного можна зробити висновок, що очистка поверхні металу низькотемпературною плазмою здійснюється за рахунок сильного термічного удару, у результаті якого оксиди видаляються за рахунок різниці в коефіцієнтах об'ємного розширення Fe; FeO;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Цьому сприяє окислення вюститної і магнетитової складових оксидної плівки. Очистці сприяє також можливе плавлення оксидів на окремих ділянках поверхні:  $T_{\text{пл. FeO}} = 1641^{\circ}\text{K}$ ;  $T_{\text{пл. Fe}_3\text{O}_4} = 1811^{\circ}\text{K}$ ;  $T_{\text{пл. Fe}_2\text{O}_3} = 1835^{\circ}\text{K}$ .

1. *Кацenas Е.К., Чижиков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – С.230–274.
2. *Куликов И.С., Ростовцев С.Т., Григорьев Э.Н.* Физико–химические основы процессов восстановления окислов. М.: Наука, 1975. – С. 133.

*Статья рекомендована к печати  
докт.техн.наук И.Ю.Приходько*

***Л.А.Шевченко, В.В.Зелинская, Л.Т.Жупинская***

**Термодинамический анализ возможных физико–химических процессов при действии низкотемпературной плазмы на поверхность металла, покрытого окалиной**

Выполнен термодинамический анализ возможных физико–химических процессов на поверхности металла, покрытого окалиной, под действием низкотемпературной плазмы. Определено, что удаление окалины из поверхности стали низкотемпературной плазмой осуществляется за счет сильного термического удара и разности в коэффициентах объемного расширения Fe, Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.