

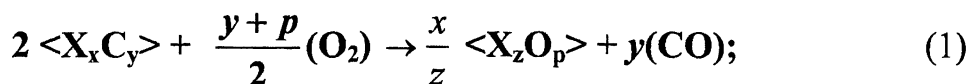
## РОЛЬ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ ШЛАКОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

*Зеленогурский университет  
Зелена Гура, Польша*

В процессе плавления меди и ее сплавов можно выделить две концепции химической активации шлаков: окислительную [1] и восстановительную [2], причем во второй концепции учитывается в основном действие углерода. Установлено положительное влияние карбида кальция на условия плавления меди и ее сплавов и разработаны составы шлаков на основе соединений карбидообразующих элементов с углеродом и азотом. Выполненные исследования позволили выделить ряд вариантов химической активации шлака в процессах рафинации (табл. 1) и подтвердили целесообразность рассмотрения не только реакций с участием углерода или выбранного карбида, но и роли этих последних в системе кислород-углерод-азот в реакциях между шлаком, карбидообразующими добавками и газами, выделяющимися из расплавленного металла.

В соответствии с литературными данными [3 – 6] взаимодействие углерода с атмосферой должно происходить только на поверхности шлака, и только в присутствии карбидообразующих соединений углерод принимает участие в глубине растопленного шлака. Согласно этому мнению, углерод в свободном состоянии находится на поверхности расплавленного шлака и реагирует в основном с кислородом газовой среды, образуя смесь CO/CO<sub>2</sub>. Взаимодействие с компонентами шлака или оксидами рафинируемого сплава типа M<sub>p</sub>O<sub>o</sub> происходит опосредствованно. При отсутствии изоляции от атмосферы эффективность действия углерода постепенно спадает до нуля.

Карбиды, имеющие гораздо более высокую температуру плавления, чем медь и ее сплавы, участвуют в металлургическом процессе в твердом состоянии. Они практически не растворяются в шлаке, а их реакции с газовыми составляющими атмосферы происходят на твердой поверхности растапливаемого металла:



Здесь и далее приняты следующие обозначения: « – » – переход электронов в окружающую среду, « + » – прием электронов из среды, ( ) – газообразное состояние, { } – раствор в шлаке, [ ] – раствор в жидком металле, < > – твердое состояние, X – карбидообразующий химический элемент.

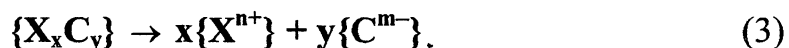
Таблица 1

Сопоставление возможных реакций углерода и карбидов  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  и  $\text{SiC}$  в кислородо-углеродо-азотовом шлаке при рафинации меди

Карбид или карбидообразующий реагент	Результат введения карбидов		Результат введения активных металлов или карбидообразующих соединений в присутствии карбидов (реакции)
	Образование новых карбидов при уменьшении оксидных компонентов шлака (реакции)	Удаление оксидов, растворенных в шлаке (реакции)	
C	Реагирование с атмосферой плавнения ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ). Образование карбидов Al, B, Si, Ba, Mn, Ca невозможно	Реагирование с атмосферой плавнения ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ). Образование карбидов Al, B, Si, Ba, Mn, Ca невозможно	$\text{C}+\text{M} = \text{MC}$ . Невозможно образование карбидов B, возможно – карбидов Mn, Al, Si, La, Ca, Ce, Zr
$\text{CaC}_2$	$\text{CaC}_2+2\text{MO}+\text{C} = 2\text{MC}+\text{CaO}+\text{CO}$ . Невозможно для Al, B, Mn, Na, P	$\text{CaC}_2+2\text{MO} = \text{CaO}+2\text{M}+\text{CO}+\text{C}$ . Невозможно для оксидов Si, Mn; возможно для оксидов Al, B, Na, P	$2\text{CaC}_2+2\text{M} = 2\text{MC}+\text{Ca}$ . Не образуются карбиды Mn, Si, B, возможно образование карбидов Zr, Ti, La, Ce, Al
$\text{CaC}_2+\text{C}$	–	–	$2\text{C}+\text{CaC}_2+4\text{M} = 4\text{MC}+\text{Ca}$ Возможно образование карбидов Ce, La, Zr, Ti, Al; вероятно образование карбидов Si, B, Mn
$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{Al}_4\text{C}_3+3\text{MO} = 3\text{MC}+2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Не образуются карбиды Ca; возможно образование карбидов B, Si, Mn	$\text{Al}_4\text{C}_3+6\text{MO} = 6\text{M}+2\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{CO}$ . Невозможно для оксида Ca; возможно для оксидов Na, B, Si, Mn,	$\text{Al}_4\text{C}_3+3\text{M} = 3\text{MC}+4\text{Al}$ . Образуются карбиды Ti, Zr, La, Ca; не образуются карбиды Mn
$\text{Mn}_7\text{C}_3$	$\text{Mn}_7\text{C}_3+7\text{MO} = 3\text{MC}+7\text{MnO}+4\text{M}$ . Невозможно для B, Na, P, Si; возможно для Al	$\text{Mn}_7\text{C}_3+10\text{MO} = 10\text{M}+7\text{MnO}+3\text{CO}$ . Невозможно для оксидов Al, B, Si, Ca, возможно для оксидов Na, P	$\text{Mn}_7\text{C}_3+3\text{M} = 3\text{MC}+7\text{Mn}$ . Малая вероятность образования карбидов Ce, La; возможно образование карбидов Ti, Zr
SiC	$\text{SiC}+\text{MO}_2 = \text{MC}+\text{SiO}_2$ . Возможно для Mn; невозможно для B, Al	$\text{SiC}+\text{MO}_2 = \text{M}+\text{SiO}_2$ . Возможно для Na; невозможно для Al	$\text{SiC}+\text{M} = \text{MC}+\text{Si}$ Сомнительно для Ca; невозможно для B, Al

Установлено, что взаимодействие карбидов со шлаком согласно реакции (1) весьма невелико (1 – 2%). Однако при участии азота, особенно, если реагент находится в жидком состоянии, реакция происходит гораздо более интенсивно.

В соответствующих условиях карбиды растворяются в шлаке, переходя в углекислородные соединения и соединения с азотом. Основным процессом в этом случае будет диссоциация, которую можно записать в виде



Ионное состояние углерода  $\{C^{m-}\}$  следует принять за условную форму записи, обусловленную конфигурацией электронов в углеродном соединении. После диссоциации углерод, имеющий электронное строение  $1s^22s^22p^2$ , переходит в следующие формы:



Реакция (7) в шлаке маловероятна, поскольку углерод должен был бы находиться в желеобразном состоянии. Наличие ионов  $C^{2+}$  подтверждено в исследованиях [7].

На основании приведенных зависимостей и выполненных исследований [4, 8] можно определить механизм экстракции кислорода из металла в кислородно-азотный шлак. Кислород находится в металле в форме ионов  $[O^{4+}]$ , а в шлаке – в форме ионов  $\{O^{2-}\}$ . Взаимодействие углерода с кислородом можно определить на основе взаимодействия двойного слоя электронов на поверхности раздела «шлак – жидкий металл». Переход кислорода из металла в шлак, кроме преодоления барьеров на поверхности раздела, требует дополнительно 6 электронов из электронного слоя (реакция 8, рис. 1).

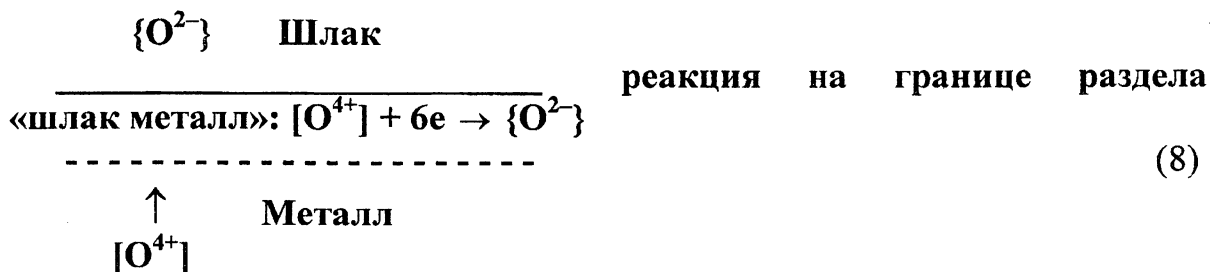
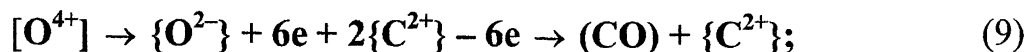


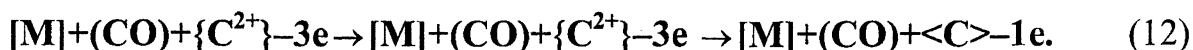
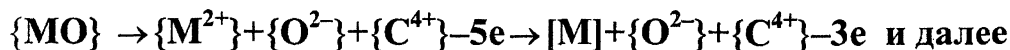
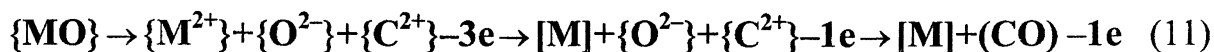
Рис. 1. Схема диффузии кислорода из жидкого металла в шлак (пунктирная линия означает слой электронов, образующийся со стороны жидкого металла)

Согласно реакции (8) после перехода кислорода из металла в шлак должен снизиться отрицательный электронный потенциал со стороны металла, вызывая снижение экстракционного действия шлака. Однако, в соответствии с реакциями (4) – (6), возникающие в шлаке ионы углерода  $\{C^{2+}\}$  и  $\{C^{4+}\}$  могут восстанавливать отобранные кислородом электроны, вновь активизируя экстракционные свойства шлака, т.е. имеют место реакции



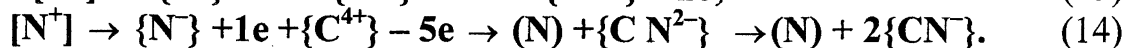
Ион  $X^{n+}$  карбидообразующего элемента может оставаться в шлаке, реагируя в нем аналогично ионам углерода, или, при значительном превышении количества электронов на границе раздела, мигрировать в металл:  $\{X^{n+}\} + ne \rightarrow [X]$ . Там карбидообразующий элемент может вступать в реакцию с кислородом или играть роль модификатора первичной структуры металла при его кристаллизации.

Кислород в жидком металле выступает также в виде оксидов  $\{MO\}$ . Переход этой фазы из металла в шлак способствует диссоциации в растворе, что можно записать в виде:



Уравнения (11) и (12) свидетельствуют о выделении в шлаке металлической фазы, чему может сопутствовать выделение CO и углерода в форме сажи. В жидком металле могут иметь место также реакции между кислородом и растворимым карбидообразующим элементом.

Взаимодействие углерода с азотом гораздо более сложное, учитывая наличие в шлаке нескольких типов ионов азота ( $N^{5+}$ ,  $N^{4+}$ ,  $N^{3+}$ ,  $N^{2+}$ ,  $N^{1+}$ ,  $N^{1-}$ ,  $N^{2-}$  и  $N^{3-}$ ). Экстракцию азота в кислородо-углеродо-азотовых шлаках в случае растворения этого газа в металле ( $[N] \rightarrow [N^+] - 1e$ ) описывают следующие уравнения:



Это объясняет возможность появления в шлаке ионов  $\{CN^-\}$ ,  $\{CN^{2-}\}$ .

Таким образом, проведенный анализ показывает малую эффективность взаимодействия углерода на поверхности шлака или в атмосфере смеси

CO/CO<sub>2</sub>, особенно в случае отсутствия контроля ее состава. Основную роль в редуционных процессах с участием углерода играют реакции внутри углекислородного шлака. Предпринятая проба анализа ионных реакций в процессах рафинирования сплавов меди является очередным шагом в выяснении активной роли карбидов в окружении жидкого шлака и азота по сравнению с их весьма слабым действием непосредственно на границе жидкого металла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Adamski C. Rafinacja brązów aluminiowych// Przegląd Mechaniczny. – 1950. – № 7, 8.– С. 244.
2. Bydałek A. The rotative method of calcium carbide//Chem. Process. – 1971. – № 10. S. – 27.
3. Elliot J.F., Gleiser M: Thermochemistry for Steelmaking. London, 1960.
4. Kubaschewski O., Evans E.L., Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. Oxford, 1967.
5. Staronka A., Holtzer M. Podstawy fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych. Kraków: Wyd. AGH, 1991.
6. Krupkowski A. Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych. Warszawa-Kraków: PWN, 1974.
7. Krasicka-Cydzik E. Copper deoxidation with calcium carbide melts// Journal of Applied Electrochemistry. – 2001. – № 31. – P. 1155.
8. Bydałek A.W. Rola atmosfery w procesach topienia miedzi i jej stopów. Poznań: Ośrodek Wydawniczy PAN w Poznaniu, 2004.
9. Bydałek A.W. Gas-slag refining of CuSn10Pb bronze melts// Gisserei Forschung. – 2001. – V. 53, – № 2. – P. 74.

УДК 539

Якубовский А.Ч., Якубовский Ч.А.

## ОБЩИЙ МЕТОД РАСЧЕТА СТАТИЧЕСКИ НЕОПРЕДЕЛИМЫХ СИСТЕМ

*Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Беларусь*

В практике машиностроения и строительства часто встречаются конструкции, представляющие собой так называемые *статически неопределимые системы* (СНС). Это станины станков и машин, каркасы зданий и сооружений, подвесные и опорные конструкции и др. Статически неопределимыми могут становиться конструкции также от теплового воздействия, в результате смещения опор, вследствие неточности изготовления или сборки. Определение опорных реакций и внутренних усилий в СНС не может быть выполнено при помощи только уравнений статического равновесия и метода сечений.

Характерной особенностью СНС (в отличие от статически определимых)