



Influence of pressure of gas phase, irradiation, physical and mechanical and electro-physical ways of influence on intensification of diffused processes of oxides deoxidation is examined.

А. Н. КРУТИЛИН, М. Н. КУХАРЧУК, О. А. СЫЧЕВА, БНТУ

УДК 669.181

ОБЗОР МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ

Диффузионные процессы происходят при отклонении системы от термодинамического равновесия, которое может быть вызвано неравномерным распределением атомов примеси или легирующих элементов, неравномерным распределением концентрации вакансий и т. д.

Для того чтобы вызвать перемещение атома в кристаллической решетке, ему необходимо получить дополнительную энергию, называемую энергией активации. Любой фактор, который увеличивает исходную энергию атома, способствует уменьшению энергии активации диффузии. Атомы, находящиеся на поверхности кристалла, имеют меньшую связь со своими соседями, их энергия активации минимальна. В результате перемещения атомов образуются дислоцированные атомы и вакансии. Образование дислоцированного атома связано со значительными искажениями кристаллической решетки, что способствует ускорению процесса диффузии.

Известны различные механизмы диффузии, связанные с обменом атомами своими местами в кристаллической решетке, перемещением по решетке атомов и вакансий, согласованным перемещением атомов по кольцу. Однако, как показывает опыт, в твердых телах преобладает вакансионный механизм. При повышении температуры увеличиваются концентрация вакансий и скорость их миграций. Избыточные вакансии могут мигрировать сквозь решетку, достигая мест стока (поверхности кристаллов, пор, границы зерен и т. д.) и аннигилировать на них, понижая общую концентрацию вакансий.

Внутри любого реального кристалла имеется огромное количество поверхностей (границы зерен, поверхности блоков мозаики, микропустоты между ветвями первичных дендритов, газовые пу-

зыри и т. д.), которые генерируют вакансии. Атомы, расположенные на любой из поверхностей раздела, обладают избыточной энергией по сравнению с энергией атомов внутри кристалла. Различие сил межатомного взаимодействия по обе стороны от поверхности раздела обуславливает повышенную скорость прохождения химических реакций, полиморфных превращений, диффузии и т. д. Такие поверхности являются эффективными областями рассеивания коллективизированных электронов, играющих важную роль в тепловом и электрическом переносе металлов. В поликристаллическом теле различают три основных вида диффузии: объемную, граничную (по межзеренным границам) и поверхностную, характеристиками которых являются коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии.

Процесс диффузии не обязательно приводит к выравниванию концентрации атомов в рассматриваемом объеме металла, если термодинамически более выгодно, возможно образование скоплений, сегрегаций определенных атомов в некоторых местах системы. Направление перемещения зависит от сил межатомной связи, в том случае, если силы связи обеспечивают понижение внутренней энергии, возможно перемещение атомов в направлении, противоположном градиенту концентраций. Такое явление носит название восходящей диффузии.

На величину коэффициента диффузии оказывают влияние температура, химический состав и концентрация твердого раствора. Коэффициент диффузии твердых растворов не остается постоянным даже при постоянной температуре, а изменяется в зависимости от состава сплава. В металлических системах могут происходить полиморфные превращения, образование химических соедине-

ний, в этих случаях закономерности диффузионных процессов определяются термодинамическими особенностями соответствующих диаграмм состояний. Коэффициент диффузии возрастает, если электронная структура диффундирующего элемента существенно отличается от электронной структуры атомов матрицы. Диффузия элементов в твердых растворах внедрения происходит быстрее, чем диффузия в твердых растворах замещения. Кроме перечисленных факторов, на коэффициент диффузии оказывает влияние симметрия кристаллической решетки фазы, например, диффузия углерода происходит с гораздо большей скоростью в кубической объемно центрированной решетке α -железа, чем в кубической гранецентрированной решетке γ -железа. Дефекты кристаллической структуры ускоряют диффузию, особенно сильно диффузия ускоряется при движении дислокаций. Так как границы зерен имеют более высокий уровень энергии, зернограничная диффузия протекает в десятки раз быстрее, чем диффузия по объему зерен.

Большую роль играет миграция атомов по поверхности металла, так как состояние поверхности твердых тел оказывает влияние на процессы разрушения, кинетику химических процессов и т. д. Представляются перспективными методы активного воздействия на структуру реакционной поверхности путем увеличения ее дефектности, что вызывает рост числа активных центров [1]. Поверхностная диффузия трудноотделима от переноса в поверхностном слое и по границам зерен, так как в определенных случаях поверхность загрязняется атомами, диффундирующими изнутри кристаллов. Скорость диффузии примесей к поверхности возрастает с повышением температуры, поэтому возможно увеличение концентрации примесей на поверхности. Наличие даже ничтожных адсорбирующихся примесей приводит к сильному изменению свойств поверхности, однако невозможно с достаточной достоверностью утверждать, подавляют или усиливают поверхностную диффузию адсорбируемые атомы примесей [2].

Совершенствование существующих и разработка новых технологических схем восстановления металлов из оксидов в значительной мере определяются возможностями интенсификации процессов восстановления, которые в большинстве металлургических агрегатов протекают с участием газовой фазы. Влияние давления на процесс восстановления подчинено сложным закономерностям, которые связаны с действием адсорбционных и диффузионных процессов. Процессы, протекающие при восстановлении оксидов железа,

сопровождаются кристаллохимическими превращениями, приводящими к изменению теплосодержания системы. Восстановление оксидов металлов сопровождается образованием большого числа промежуточных соединений и их твердых растворов, соединений нестехиометрического состава, а также различного типа структур с высокой степенью дефектности. Механизм восстановления и кинетические закономерности в значительной степени определяются строением и свойствами этих фаз.

В работах [3–5] приведены результаты исследования процесса удаления кислорода из оксидов металлов в условиях повышенных давлений газавосстановителя. Интенсификацию процесса восстановления в результате повышения давления при температурах 400—600 °С связывают с усилением роли твердофазной диффузии в кинетике удаления кислорода из оксидов. Повышение давления водорода до 4 ата при низких температурах ускоряет восстановление, причем максимальный ускоряющий эффект наблюдали на начальных этапах. На более поздних стадиях возникают трудности, связанные с диффузионным газообменом в пористом слое продукта. При дальнейшем повышении давления до 6 и далее до 10 ата происходило замедление и даже полное снятие позитивного эффекта, полученного при меньших давлениях. Затухающий характер ускоряющего действия давления связывают со сменой механизмов диффузии.

Скорость химического взаимодействия газ–оксид в значительной мере определяется возможностями адсорбционного звена. Количество адсорбированного на поверхности газа возрастает с увеличением давления [6]. Интенсификация процесса в адсорбционном звене с повышением давления сопровождается увеличением плотности образования зародышей новой фазы, что способствует формированию сплошной оболочки железа вокруг невосстановленного железа. Увеличение количества адсорбированного газа-восстановителя создает условия для достижения на поверхности оксидной фазы критических пересыщений, необходимых для выделения зародышей низшего оксида при более низкой температуре. При низких температурах кинетическая картина восстановления монооксидом углерода осложняется выделением сажи, которая затрудняет доступ восстановительного газа к оксиду.

Повышение давления H_2 и CO при температурах 800–1000 °С приводит к существенному замедлению процесса восстановления из-за нарастания диффузионного сопротивления слоя продуктов восстановления и трудности транспортировки

газов к месту реакции. С повышением давления решающее значение на кинетику процесса восстановления начинает оказывать влияние условия образования и роста зародышей железа на структуру продукта и, следовательно, на скорость восстановления. Это явление усиливается с повышением давления CO до 4–6 ата, причем при 800 °С максимальное разбухание брикетов соответствовало 6 ата, при 900 °С – 4 ата.

Рентгеноструктурный фазовый анализ образовавшейся при восстановлении сажи показал наличие в ней тонкодисперсного углерода и карбидов железа. Электронно-микроскопические исследования восстановленных при различных давлениях образцов показали, что железо нарастает в форме нитей, сплетающихся в клубок. Увеличение давления монооксида углерода, включая в реакцию образование и рост центров, способствует сгущению леса нитей. Отлагающийся на поверхности железа сажистый углерод разобщает металлические частички, что тормозит их дальнейшее спекание. На определенном этапе нитеобразный рост железа начинает уступать место процессу слияния зародышей и при 1000 °С механизм слоевого роста становится определяющим.

Таким образом, максимальные скорости восстановления образцов монооксидом углерода при 900 °С обусловлены как благоприятными условиями диффузионного транспорта газов в пористом нитеобразном слое образующихся продуктов, так и отсутствием торможения процесса реакцией распада монооксида углерода [7, 8].

Несмотря на большое число экспериментальных работ, пока не существует единой точки зрения на механизм ускоряющего действия повышения давления.

На скорость восстановления оксидов железа эффективно действуют добавки щелочных металлов. В работе [9] исследована кинетика восстановления химически чистых Fe_2O_3 и Fe_3O_4 водородом с добавками карбонатов щелочных металлов Li, Na, K, Rb. Восстановление чистой Fe_2O_3 и с добавками карбонатов при 500 °С развивается автокаталитически с минимумами скорости при степенях восстановления ~11 и 30%, что свидетельствует о трехступенчатости процесса $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-x}O \rightarrow Fe$, несмотря на метастабильность вюстита ниже 570 °С. Рентгеноструктурный анализ слабомагнитной фракции навески, восстановленной на 30%, подтвердил наличие вюстита в значительных количествах. В отношении сокращения времени полного восстановления при 500 °С во всех случаях наиболее эффективны малые добавки карбонатов (0,5%), дальнейшее увеличение их коли-

чества повышает время восстановления. Особенно эффективны добавки K_2CO_3 и Rb_2CO_3 . Торможение карбонатами последних этапов, наблюдаемое при восстановлении Fe_2O_3 , отсутствует в случае Fe_3O_4 , здесь эффект интенсификации сохраняется на всех этапах процесса и достигает весьма высоких значений. При 700 °С добавка 0,5% K_2CO_3 уменьшает время 100% восстановления от 4300 до 590 с, т. е. в 7,3 раза, 70% – от 1750 до 345 с, т. е. в 5,1 раза. Дальнейшее увеличение добавки K_2CO_3 дает слабый эффект. Повышение температуры восстановления от 500 до 700 °С ведет к изменению характера процесса от преимущественно ступенчатого к зональному.

Кроме карбонатов щелочных металлов, каталитически ускоряющих восстановление оксидов железа газами, представляет интерес использование соединений типа MeCl и MeI [10]. В отличие от карбонатов соли интенсифицируют восстановление Fe_2O_3 на всех этапах процесса, причем с ростом количества вводимой добавки ее интенсифицирующее влияние возрастает. Введение KCl наиболее эффективно из водного раствора, что обусловлено улучшением контакта соли с оксидом.

Добавки хлоридов и иодидов дают по сравнению с карбонатами пониженный каталитический эффект при 500 °С и повышенный при 700 °С, что, вероятно, связано со степенью их диссоциации.

Каталитическое влияние добавок на скорость газового восстановления оксидов железа объясняют их воздействием на дефектность кристаллических решеток твердых реагентов. Дефектность влияет на подвижность ионов в твердых фазах, от которой зависят развитие реакционной диффузии и перестройка кристаллических решеток оксидов при их восстановлении. Искажения кристаллической решетки в присутствии добавок могут приводить к ослаблению связей Fe-O, благоприятствуя химическому реагированию кислорода оксида с восстановителем. Увеличение концентрации вакансий в решетке оксида облегчает миграцию катионов железа. Развитие фазовых превращений должно приводить к появлению мелкокристаллических твердых продуктов с развитой сетью пор и поверхностью [11].

Большое число работ посвящено исследованию методов восстановления оксидов с использованием технологии кипящего слоя. В основе технологии лежит процесс продувки реакционной смеси газами-восстановителями. Газ под давлением поступает в реактор кипящего слоя, при достижении определенных значений давления реакционная смесь переходит в псевдооживленное состояние. Регулирование потоков проходящего газа-

восстановителя способствует перемешиванию компонентов реакционной смеси по объему реактора кипящего слоя, что позволяет значительно интенсифицировать технологический процесс получения металлов из их оксидов. По данным [12], степень металлизации железа в среднем по различным процессам составляет 85–95%.

С точки зрения интенсификации процесса восстановления представляет интерес применение пульсирующего потока [13]. Импульсная подача газа оказывает влияние на гидродинамику и теплообмен в установках кипящего слоя. Возрастает коэффициент теплоотдачи между слоем и нагреваемой поверхностью, наибольшее увеличение имеет место при скорости газа 0,475 м/с и частоте колебаний псевдоожижающего потока от 1,5 до 5 Гц [14]. Применение пульсирующего потока стабилизирует режим псевдоожижения и обеспечивает устойчивое ведение процесса при меньших расходах взвешивающей среды, эффективность пульсации зависит от гранулометрического состава слоя, свойств материала и частоты пульсаций, применение пульсаций целесообразно при высоких температурах и малых скоростях газа.

Необходимо отметить, что кипящий слой образуется только при определенных скоростях движения газа, которые не всегда являются оптимальными для протекания физико-химического процесса, некоторые материалы вообще не представляется возможным перевести в кипящее состояние из-за большой склонности их к агрегированию. Эксплуатация этих агрегатов требует строгого соблюдения газодинамического режима.

Одним из перспективных методов воздействия на вещества для интенсификации технологических процессов является метод, основанный на использовании механических колебаний ультразвукового диапазона. Скорость распространения ультразвука в материальной среде определяется ее упругостью и плотностью, причем в жидкостях распространяются только продольные волны, в твердых телах – продольные и сдвиговые. С точки зрения максимального энергетического воздействия на различные вещества наиболее успешно использование ультразвуковых колебаний в процессах, связанных с жидким состоянием реагентов. Воздействие ультразвуковых колебаний на различные технологические процессы в жидких средах позволяет в 10–1000 раз ускорить процессы, протекающими между двумя или несколькими неоднородными средами.

При распространении ультразвуковых колебаний с интенсивностью более 1–2 Вт/см² в жидкости наблюдается эффект, называемый ультразвуковой кавитацией. Эффект связан с тем, что жидко-

сти хорошо переносят огромные всесторонние сжатия, но чрезвычайно чувствительны к растягивающим усилиям. При прохождении ультразвуковой волны, создающей разрежение, в жидкости образуется большое количество разрывов в виде мельчайших пузырьков размером менее 0,1 мм. В результате пульсирующих колебаний кавитационных пузырьков вокруг них образуются сильные микропотоки, приводящие к активной локальной турбулизации среды. При захлопывании пузырьков возникают локальные мгновенные давления, достигающие сотен и тысяч атмосфер, также наблюдаются локальные повышения температуры и электрические разряды.

Согласно современным представлениям, вблизи поверхности твердого тела формируется диффузионный пограничный слой, который оказывает основное сопротивление переносу молекул реагирующих веществ к межфазной границе. Ультразвуковая кавитация и обусловленные ею мощные микропотоки жидкости, а также ультразвуковой ветер и давление позволяют уменьшить толщину или полностью устранить диффузионный пограничный слой, а также увеличить межфазную поверхность реагирующих компонентов. Воздействие ультразвуковой обработки на межфазную поверхность позволяет интенсифицировать различные физико-химические процессы. Воздействие ультразвука практически на все известные технологические процессы связано с возникновением вторичных эффектов: акустические течения, радиационное давление, звукокапиллярный эффект, кавитация, ударные волны и т. д. [15].

Исследования влияния ультразвуковых колебаний на процесс восстановления и окисления показали, что степень восстановления рудных окатышей водородом при 700 °С и оксидом углерода при 950° под воздействием ультразвуковых колебаний повышается в 1,7–1,8 раза. Скорость процесса восстановления оксидов железа твердым углеродом $C + CO_2 = 2CO$ при 950 °С под воздействием ультразвуковых колебаний мощностью 150 дБ повысилась на 20% [16].

Среди физических методов воздействия необходимо уделить внимание использованию излучения для интенсификации диффузионных процессов. В работах [17–19] рассмотрены различные механизмы радиационно-стимулированной диффузии, влияние коллективных процессов, инициированных бомбардирующими частицами (возникновение ультразвуковых колебаний), на процессы миграции атомов решетки.

Заряженные частицы высокой энергии при попадании в металл взаимодействуют с ионами кри-

сталлической решетки металла и газом свободных электронов, получив дополнительную энергию, превышающую энергию связи между ионами, они образуют каскад движущихся ионов и возбужденных электронов. Первичные заряженные частицы образуют положительные ионы и вторичные электроны, происходит ионизация электронного газа. Облучение разрушает кристаллическую решетку металла, повышается концентрация точечных дефектов в результате образования вакансий, межузельных атомов, замещенных атомов, изменяется конфигурация связывающих электронов, что ведет к изменению характеристик диффузионной подвижности.

При облучении вещества заряженными электронами, протонами, α -частицами вся энергия их поглощается в сравнительно тонком поверхностном слое. При большой интенсивности излучения энергия не успевает рассеяться по всему объему, в результате чего температура поверхности значительно повышается.

Наиболее активно действие излучения на диффузию в металлах и сплавах в области сравнительно невысоких температур. При высоких температурах большое количество равновесных вакансий должно подавлять влияние радиационных точечных дефектов, хотя, несомненно, и в этом случае облучение повышает в какой-то степени свободную энергию металлической системы.

В работе [20] проведены экспериментальные исследования по влиянию предварительного воздействия ионизирующего излучения на кинетику и механизм восстановления гематита углеродом. Предварительное облучение γ -квантами снижает температуру начала фазовых переходов вследствие появления нарушений в кристаллических решетках и облегчения диффузионных процессов в твердой фазе, увеличивает степень восстановления.

Значительный эффект ускорения процесса восстановления гематита, подвергнутого предварительной радиационной обработке, наблюдается в образцах с добавкой KCl, который, как известно, облегчает миграцию ионов и, тем самым, увеличивает скорость восстановительного процесса, повышает реакционную способность твердого углерода по отношению к реакции газификации.

Вероятно, под воздействием ионизирующего излучения возрастают каталитическая активность и реакционная способность реагентов вследствие увеличения концентрации структурных дефектов, которые меняют природу адсорбционных центров.

Из литературных данных [21] известна быстрая вынужденная диффузия различных элементов под действием термоциклического воздействия. При быстрых нагреваниях и охлаждениях

структурные составляющие сплава, обладая разными теплофизическими и механическими свойствами, претерпевают внутреннее микропластическое деформирование, которое вызывает увеличение плотности дислокаций, полос скольжения и других микродефектов. Внутренние термические и структурные микронапряжения снижают температуру начала фазового превращения при нагревании, способствуют образованию дислокаций и их скоплений. Интенсивно происходящие фазовые превращения своими перестройками кристаллической решетки способны вызывать ускоренный распад метастабильных структур и химических соединений металла. Многократный процесс полиморфного $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения увеличивает подвижность атомов, сопровождается значительным ускорением диффузии [22, 23], которую можно объяснить тысячекратным увеличением истинной концентрации вакансий.

Представляют интерес экспериментальные исследования по использованию механохимических технологий для прямого восстановления металлов и неметаллов из их оксидов. Механоактивацию проводили в вибромельнице при частоте 12 Гц и амплитуде 90 мм. Исследование кинетики процесса проводили путем анализа термограмм, построенных в координатах температура механореактора – механохимическая доза и данных рентгеноструктурного анализа конечных продуктов. Газовый анализ атмосферы механореактора осуществляли на хроматографе ГАЗОХРОМ 3401.

С целью систематизации и анализа экспериментальных результатов по механохимическому восстановлению металлов из их оксидов была проведена сравнительная оценка между свободной энергией образования оксидов и механохимической дозой. Важным фактором, влияющим на протекание реакции, является наличие в атмосфере механореактора кислородсодержащей среды. При использовании сажи в атмосфере механореактора после синтеза зафиксировано до 20% водорода, а в присутствии графита водород не обнаружен. Возможно, в присутствии сажи наряду с реакцией в твердой фазе происходит науглероживание из газовой фазы.

Установлены значения механохимической дозы, при которых реакции восстановления металлов и неметаллов из их оксидов магнием и алюминием протекают по взрывной кинетике. Показано, что механохимическая доза, необходимая для иницирования реакции восстановления по взрывной кинетике, увеличивается с уменьшением теплоты реакции и ростом энергии образования исходного оксида [24].

В настоящее время многие технологические процессы протекают в условиях, когда рабочая среда находится под воздействием внешних электрических полей. Изучению металлов в потоках слабо ионизированной плазмы с концентрацией электронов 10^{10} – 10^{12} посвящена работа [25]. В отличие от обычных газов в ионизованном газе силовое взаимодействие между частицами проявляется на больших расстояниях, так как между частицами действуют кулоновские силы. Составляющие ионизованный газ, электроны, ионы, нейтральные атомы, находясь в хаотическом тепловом движении, непрерывно взаимодействуют друг с другом. Наибольшее влияние на свойства слабо ионизованного газа оказывают столкновения, в которых участвуют электроны. Наличие внешней силы, действующей на диффундирующий атом, изменяет величину потенциального барьера перехода атома в вакансию. Сила способствует появлению дополнительного потока атомов, направленного вдоль действующей силы.

Учитывая, что перемещение отдельных атомов в твердом теле может идти только диффузионным путем, можно говорить, что явление электропереноса – это диффузия в поле внешней силы [26]. В соответствии с характером движущих сил в объеме ионизованного газа возникают токи диффузии или токи проводимости, существенную роль могут играть и токи конвекции, обусловленные наличием направленного движения зарядов в плазменной струе.

Нестационарный нагрев металлических тел в плазменном потоке атмосферного давления приводит к образованию у поверхности металла газодинамического, теплового и электрического пограничного слоя с градиентом скорости, температуры газа и концентрации заряженных частиц. Перенос зарядов из плазмы на поверхность металла определяется процессами диффузии и конвекции заряженных частиц. Частица газа, адсорбированная поверхностью, может служить акцептором или донором свободного электрона. Покрытая тонким слоем оксидной пленки поверхность металла, вследствие захвата электронов или дырок адсорбированными молекулами, заряжается.

Процессы рекомбинации заряженных частиц в электрическом слое могут привести к существенному изменению распределения заряженных частиц в пограничном слое и, следовательно, к изменению структуры слоя и механизма переноса заряда. Изменение заряда поверхности может приводить к изменению адсорбционной способности и, в конечном итоге, оказывать влияние на химическую кинетику процесса. Установлено, что по-

ложительный заряд поверхности повышает адсорбционную способность поверхности относительно донорных частиц и снижает ее относительно акцепторных. Отрицательный заряд на поверхности пленки обладает противоположным действием. Так как кислород является акцепторным газом, прирост адсорбционной способности поверхности ожидается при отрицательном заряде поверхности.

Под действием приложенного поля появляется возможность управления движением заряженных частиц, в зависимости от величины напряженности и полярности приложенного поля химическую реакцию можно ускорить, затормозить или даже вызвать обратную реакцию.

Значительное ускорение диффузионных процессов имеет место при использовании обработки металлов и сплавов в тлеющем разряде [27].

Для создания электрического разряда в газоразрядный промежуток вводят два электрода, к которым подключают напряжение от электрического источника питания. При напряжении зажигания возникает тихий, тлеющий или дуговой разряд. Тлеющий разряд существует при низких остаточных давлениях газа. При напряжении зажигания происходит ударная ионизация газа, электроны, разогнавшиеся в электрическом поле до определенных значений энергии, в результате столкновений ионизируют нейтральные молекулы газа, порождают возникновение новых электронов и ионов.

Происходящие в области катода сложные процессы образования и исчезновения заряженных частиц обуславливают неравномерное распределение их концентраций в газоразрядном промежутке.

В области анода имеется положительный столб разряда, в котором концентрации положительных и отрицательных частиц равны, газ, будучи электропроводным, в целом электрически нейтрален, такое состояние материи называют состоянием плазмы.

Различают нормальный и аномальный тлеющие разряды. При нормальном тлеющем разряде плотность тока разряда не зависит от силы тока, в этом случае возможно как увеличение, так и уменьшение площади катода, охваченной тлеющим свечением. В случае аномального тлеющего разряда увеличение силы тока сопровождается ростом плотности тока и напряжения разряда, разряд охватывает всю площадь катода. Понижение давления газовой среды способствует переходу нормального тлеющего разряда в аномальный.

При тлеющем разряде в газовой среде одновременно находятся незаряженные нейтральные атомы и молекулы и заряженные частицы – электроны и ионы. В отличие от нейтральных частиц,

которые перемещаются только в результате теплового движения, перемещение заряженных частиц происходит и под действием электрического поля. Заряженные частицы обладают более высокой кинетической энергией и температурой. Температура электронов значительно выше температуры ионов в плазме тлеющего разряда, так как при движении ионы могут при соударении передавать часть своей энергии, а электроны из-за малой массы отражаются от встречной частицы, сохраняя свою энергию.

Вследствие увеличения числа столкновений обмен энергией между электронами и тяжелыми частицами при повышении давления газовой среды возрастает, в результате температура электронов понижается, а температура газа возрастает.

Необходимо отметить, что во время нагрева водорода в тлеющем разряде до температуры значительно ниже 800 К происходит практически полная диссоциация водорода. На поверхности возникают повышенные перепад и градиент концентрации элемента в металле, ускоряющие диффузию.

Структура реальной поверхности металла определяется не только особенностями и закономерностями его внутреннего строения, но и сложными и разнообразными химическими и физическими процессами и явлениями, происходящими на поверхности. Ионизированный газ оказывает влияние на процессы миграции, адсорбции, десорбции, зарождение новых структур, которые существенным образом изменяют свойства металлической поверхности, ее реакционную способность. В низкотемпературной плазме тлеющего разряда быстрое протекание реакций (10^{-3} – 10^{-6} с) обусловлено тем, что основную роль здесь играет не термическая активация, а специфическая электрическая активация.

Большой научный и практический интерес представляет воздействие бесконтактного электростатического поля на восстановление оксидов металлов в процессе их газового восстановления.

В работе [28] изучали влияние бесконтактного электростатического поля на кинетику восстановления оксидов Ni, Cu, Fe твердым углеродом. Перед началом восстановления в системе создавали разряжение до 10^{-2} Па. Экспериментальные исследования проводили в интервале температур 20–1000 °С, в качестве восстановителя использовали ламповую сажу.

Начало углеродотермического восстановления Fe_2O_3 в обычных условиях происходит при температуре ~500 °С. На кинетической кривой наблюдаются два максимума скорости, первый из которых соответствует металлзации Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , второй представляет собой суммарный процесс металлзации Fe_3O_4 до FeO и FeO до Fe, скорость которого составляет $23,6 \cdot 10^{-4}$ кг/с при температуре 875 °С. Металлизация Fe_2O_3 при наложении электростатического поля протекает в три стадии, подтверждая классическую схему $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$. Особенностью восстановления Fe_2O_3 в электростатическом поле является интенсификация третьей стадии процесса, где скорость восстановления достигает $32,8 \cdot 10^{-4}$ кг/с при температуре 915 °С. При температуре 1000 °С восстановление завершается, достигая 100%. Следует отметить, что при углеродотермическом восстановлении практически у всех исследованных оксидов электростатическое поле не оказывает заметного влияния на температурные интервалы процессов.

По-видимому, влияние электростатического поля на кинетические закономерности углеродотермического восстановления оксидов связано с тем, что внешнее поле играет роль независимого термодинамического параметра, аналогичного температуре, давлению и составу. Возможно, что наблюдаемое изменение кинетических закономерностей восстановления оксидов под воздействием электростатического поля происходит за счет протекания реакции на границе раздела газ – твердое тело. Основным восстановителем является газ CO, для его образования необходимо протекание процесса газификации, которая в условиях эксперимента происходит при температуре ~570 °С. Из-за дефектов примесей и свойств приповерхностных слоев локальная диэлектрическая проницаемость и поляризуемость поверхности твердого тела значительно отличаются от их усредненных значений в объеме образца. Следовательно, можно предположить, что в рассматриваемых процессах под воздействием электростатического поля происходит активация дефектов, что приводит к интенсификации восстановительных процессов, происходящих на границе раздела газ – твердое тело.

Разработка технологического процесса восстановления окалины в условиях Республики Беларусь должна идти по пути комплексного использования новых технологических схем восстановления.

Литература

1. Чижииков Д. М., Цветков Ю. В., Березкина Л. Г. О влиянии кристаллической структуры вещества на кинетику восстановления // Кинетика и катализ. 1967. Т. 2. Вып. 1. С. 50–54.
2. Блейкли Д. М. Поверхностная диффузия металлургия. М.: Металлургия, 1965.

3. Шкодин К. К., Ефремов С. С., Пегушин А. В. Механизм и кинетика восстановления металлов. М.: Наука, 1970. С. 95–102.
4. Yasunori H., Yoshinobu U., Sogo S. // *Tetsu to hagane*. 1978. Vol. 64. N 1. P. 121–127.
5. Ростовцев С. Г., Нижегородова Т. Е. Физико-химические основы металлургических процессов. М.: Наука, 1973. С. 128–134.
6. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969.
7. Ростовцев С. Т., Нижегородова Т. Е., Симонов В. К., Медведева Л. И. Влияние повышенных давлений окиси углерода на кинетику реакций восстановления Fe_2O_3 и распада CO в области низких температур // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1977. № 6. С. 6–13.
8. Нижегородова Т. Е., Ростовцев С. Т. О восстановлении Fe_2O_3 водородом при повышенных давлениях // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1972. № 1. С. 18–22.
9. Бельченко В. Г., Ростовцев С. Т., Симонов В. К. Интенсификация восстановления окислов железа катализаторами // *Изв. вузов. Черная металлургия. Сообщение 1*. 1969. № 9. С. 9–13
10. Бельченко В. Г., Ростовцев С. Т., Симонов В. К. Механизм и кинетика восстановления окислов железа водородом в присутствии каталитических добавок // *Изв. вузов. Черная металлургия. Сообщение 2*. 1969. № 11. С. 9–14.
11. Физическая химия окислов металлов // Сб. ст. Уральского науч. центра. М.: Наука, 1981.
12. Ничипоренко О. С. Восстановление порошков железных руд в кипящем слое. Киев: Наукова думка, 1966.
13. Бондаренко Б. И., Святенко А. М. Восстановление железа в пульсирующем режиме. Киев: Наукова думка, 1983.
14. Юфа М. С., Докучаев Ю. Н., Локинен Ю. Х. и др. Исследование влияния импульсной подачи газа на гидродинамику и теплообмен в двухфазной дисперсной системе // *Физика аэродисперсных систем*. 1973. Вып. 9. С. 133–137.
15. Агранат Б. А., Дубровин М. Н., Хавский Н. Н., Эскин Г. И. Основы физики и техники ультразвука М.: Высш. шк., 1987.
16. Пчелкин С. А., Мардосевич В. А., Кудрявцев В. С. Изучение влияния ультразвука на процессы окисления и восстановления железа // *Новые методы исследования процессов восстановления черных металлов* / Под ред. С. Т. Ростовцева. М.: Наука, 1974. С. 93–95.
17. Шалаев А. М. Радиационно-стимулированные процессы в металлах. М.: Энергоатомиздат. 1988.
18. Reiley T. C. On the stacking fault energy dependens of irradiation creep // *Scr. Met.* 1981. Vol. 15. N 2. P. 313–317.
19. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966.
20. Павлов Ю. А., Грузин П. Л., Нестеренко П. А. и др. Влияние радиационной обработки на восстановление Fe_2O_3 твердым углеродом // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1975. № 9. С. 9–12.
21. Федюкин В. К. Метод термоциклической обработки металлов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984.
22. Баранов А. А. Фазовые превращения и термоциклирование металлов. Киев: Наукова думка, 1974.
23. Криштал М. А. Механизм диффузии в железных сплавах. М.: Мир, 1972.
24. Попович А. А., Рева В. П., Василенко В. Н., Белоус О. А. Физико-химические закономерности механохимического восстановления металлов и неметаллов из их оксидов // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1992. № 5. С. 6–9.
25. Мельников В. К., Заке М. В., Ковалев В. Н. Перенос тепла и заряда на поверхности металлов в химически активных потоках. Рига: Зинатне, 1980.
26. Кузьменко П. П. Электроперенос, теплоперенос и диффузия в металлах. Киев: Выща шк., 1983.
27. Рябченко Е. В. Химико-термическая обработка металлов и сплавов в тлеющем разряде М.: Машиностроение, 1982.
28. Вишкарева М. А., Левина В. В., Рыжонков Д. И., Умаров Г. Р. Углеродотермическое восстановление оксидов металлов при воздействии бесконтактного электростатического поля // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1996. № 9. С. 1–3.