

Л. Е. САРКИСЯН

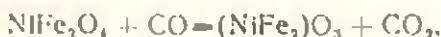
НОВЫЕ КОНЦЕПЦИИ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ
СМЕСЕЙ ОКСИДОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Установлен и сформулирован механизм восстановления смесей оксидов и их соединений на примере системы Fe—Ni—O . Показано, что оксиды в механической смеси независимо от температуры восстанавливаются раздельно, без заметного взаимодействия. Феррит никеля, а также и твердые растворы на его основе при температурах выше 570°C восстанавливаются с выделением из шпинельной решетки закиси никеля. При температурах ниже 570°C восстановление происходит в одну стадию, послойно-поверхностным механизмом с образованием гомогенных металлических твердых растворов аустенитного класса.

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр.: 6 назв.

Երկաթ-նիկել-թթվածին համակարգի օրինակով բացահայտված և ձևակերպված են օքսիդների խառնուրդների և միացությունների վերականգնման մեխանիզմները ծույց է տված, որ մեխանիկորեն խառնված օքսիդները առկա չեթմաստիճանից վերականգնվում են առանձին-առանձին: Նիկելի ֆերիտը, ինչպես նաև նրա հիմքով պինդ լուծույթները 570°C -ից բարձր վերամաստիճաններում վերականգնվում են՝ չպինելային բյուրեղային ցանցից արտահանելով նիկելի ենթօքսիդին: Վերականգնումը 570°C -ից ցածր չեթմաստիճաններում բնթանում է մեկ փուլով: Մակերևույթից սկսած շերտ-առ-շերտ մեխանիզմով՝ առատենիտային դասի համասեռ մեծադիման պինդ լուծույթների զոյացումով:

А. С. Тумаревым еще в начале 50-ых годов на основании экспериментальных данных по восстановлению ферритов никеля, магния, кальция и цинка, а также соответствующих смесей оксидов была выдвинута теория комплексного восстановления и окисления элементов [1]. Согласно этой теории в процессах восстановления механических смесей оксидов при пониженных температурах происходит их раздельное восстановление. При повышенных температурах эти смеси теряют признаки избирательного восстановления и процесс протекает подобно химическим соединениям. Это объясняется взаимодействием оксидов при высоких температурах с образованием сложных соединений, а восстановление соединений происходит стадийно. Так, например, феррит никеля в первый момент восстановительного акта теряет один атом кислорода и превращается в закисный твердый раствор



Затем следует восстановление последнего с образованием непрерывного ряда металлических твердых растворов. Эти гипотезы находились в противоречии с представлением о явлении избирательного восстановления элементов из химических соединений, широко известного в то время. Позже Г. Н. Чуфаров с сотрудниками установили, что

феррит никеля (также и феррит кобальта) восстанавливается как химические соединения без разложения на оксиды [2]. Ван дер Путен [3] пришел к выводу, что феррит никеля при газовом восстановлении образует твердый раствор железа в никеле.

Совершенно иную схему восстановления феррита никеля описывают М. И. Валет и Ф. Марион в [4], согласно которой вначале феррит с помощью водорода превращается в магнетит с выделением закиси никеля, затем NiO восстанавливается до чистого Ni , а Fe_3O_4 превращается в Fe .

Различные трактовки механизма восстановления ферритов не являются взаимоисключающими. Однако ни одна из них не дает возможность исчерпывающим образом объяснить процесс восстановления подобных соединений, а также сделать практические рекомендации. Очевидно, вопрос заключается в более тщательном изучении процесса и выявлении более глубоких причин, определяющих истинный механизм восстановления сложных оксидов и оксидных систем.

В настоящей работе восстановление стехиометрического феррита никеля, а также эквимольной смеси Fe_2O_3 с NiO проводили параллельно двумя способами: в политермических условиях—твердым (гажистым) углеродом, а в изотермических—водородом. В первом случае для исследования использовали метод термогравиметрического и дифференциально-термического анализа на дериватографе $Q-1500D$. Кинетику процесса в изотермических условиях изучали на термогравиметрической установке проточного типа. Превращения, происходящие в процессе восстановления, контролировали по термограммам—зависимостям изменения массы (ТГ), дифференциала изменения массы (ДТГ), теплового состояния (дифференциально-термический анализ ДТА) от температуры по изменениям скорости при изотермическом восстановлении и данным рентгеноструктурного анализа продуктов реакции на различных стадиях восстановления.

Данные дериватографического (рис. 1) и рентгенофазового анализон показывают, что в механической смеси Fe_2O_3 и NiO восстанавливаются отдельно, без заметного взаимодействия. Лишь на последней стадии ($T > 910^\circ\text{C}$) восстановившееся железо ($\gamma\text{-Fe}$) начинает растворяться в никеле, но т. к. диффузионный процесс не успевает завершиться, продукт восстановления представляет собой непрерывный ряд твердых растворов различного состава.

Признаки восстановления феррита никеля NiFe_2O_4 значительно отличаются от характера восстановления смеси Fe_2O_3 и NiO . Из представленных на рис. 2 термограмм и данных таблицы видно, что в начальной стадии (до 570°C) NiFe_2O_4 восстанавливается как химическое соединение, без предварительного разложения на оксиды. Восстановившаяся металлическая фаза представляет собой гомогенный твердый раствор (ГЦК) с параметром кристаллической решетки 0,3584 нм. Период решетки феррита остается постоянным.

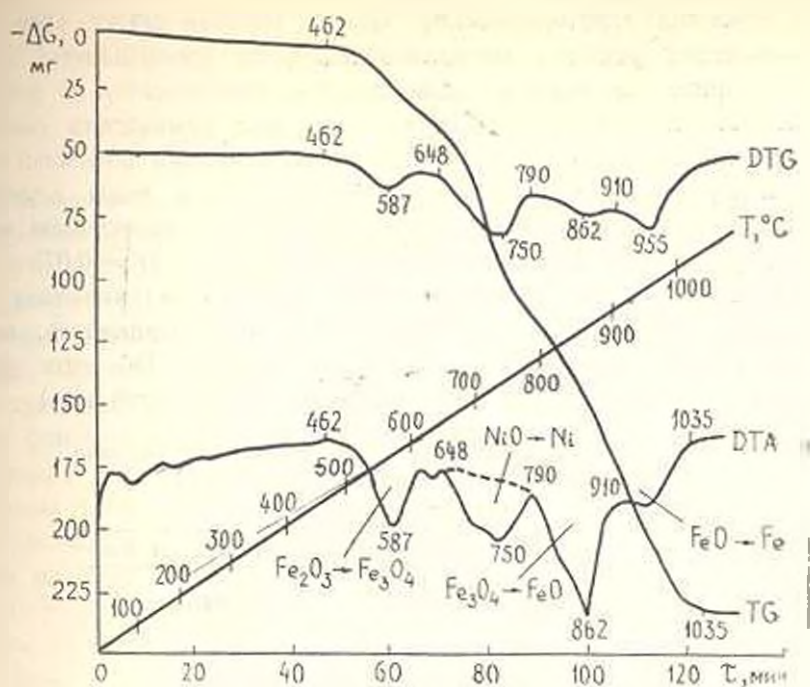


Рис. 1. Термограммы политермического восстановления эквимолярной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$.

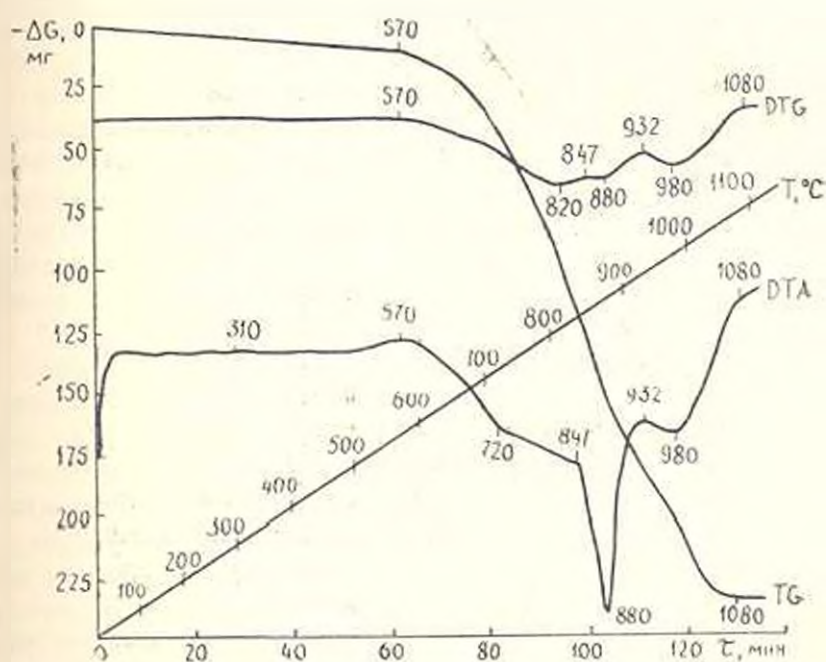


Рис. 2. Термограммы политермического восстановления феррита никеля.

В интервале 570—820°C процесс непрерывно ускоряется, чем и вызван глубокий эндотермический эффект (кривая ДТА). Параметр кристаллической решетки металлической фазы уменьшается, а параметр феррита постепенно увеличивается, приближаясь к периоду решетки магнетита Fe_3O_4 (0,8396 нм). Подобно химическим соединениям параллельно с NiFe_2O_4 в результате активации объемной диффузии начинают восстанавливаться трехвалентные ионы железа в шпинельной фазе (от Fe^{3+} до Fe^{2+}), что ведет к вытеснению ионов Ni^{2+} и образованию NiO . Замещение ионов Ni^{2+} ($r = 0,078$ нм) в шпинельной фазе более крупными Fe^{2+} ($r = 0,083$ нм) вызывает рост параметра решетки. Освободившийся NiO , восстанавливаясь, постепенно обогащает металлическую γ -фазу никелем. Об этом свидетельствует уменьшение параметра решетки сплава (таблица).

Таблица

Фазовый состав продуктов восстановления
феррита никеля

T, °C	x, %	Параметр кристаллической решетки, нм		
		шпинельной	закисной	металлической

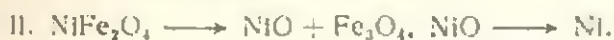
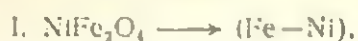
Политермическое восстановление

20	0	0,8335	—	—
560	4	0,8335	—	0,3584
720	14	0,8343	—	0,3539
800	33	0,8380	—	0,3538
840	50	0,8392	0,4296	0,3538
880	64	0,8392	0,4296	0,3538, 0,3564
920	73	—	0,4296	0,3538, 0,3564, 0,3572
1083	100	—	—	0,2860, 0,3550, 0,3594

Изотермическое восстановление

500	100	—	—	0,3584
560	20	0,8335	—	0,3584
560	50	0,8335	—	0,3584
560	100	—	—	0,3584
700	13	0,8376	—	0,3548
700	50	0,8394	0,4296	0,3539
700	70	—	0,4296	0,3548, 0,3559, 0,3576
700	90	—	0,4296	0,3559, 0,3576, 0,3585
700	100	—	—	0,2855, 0,3576, 0,3585
800	19	0,8339	—	0,3532
800	100	—	—	0,2855, 0,3550, 0,3678
900	100	—	—	0,2855, 0,3550, 0,3578
1000	100	—	—	0,2355, 0,3550, 0,3578

Таким образом, при температурах выше 570°C феррит восстанавливается одновременно по двум схемам:



Образовавшиеся (Fe—Ni) и Ni изоморфно растворяют друг друга с выделением гомогенного твердого раствора.

Если бы восстановление происходило только по схеме II, как указывается в [4], то примерно до 910°C (температура начала восстановления (FeO) металлической фазой являлся бы чистый никель. Однако непрерывное изменение параметра кристаллической решетки металлической фазы указывает на то, что при этих температурах часть феррита восстанавливается по схеме I. С другой стороны, если бы феррит никеля восстанавливался через промежуточные твердые растворы типа $(\text{NiFe}_2)\text{O}_3$ [1], тогда металлическая фаза не должна была появляться при степени восстановления, равной 25%. Но, как видно из таблицы, она выделяется уже при самых ранних стадиях и количество ее непрерывно растет. А шпинельная фаза сохраняется вплоть до степени восстановления $x = 50\%$.

После полного превращения феррита в Fe_3O_4 оксид начинает восстанавливаться по обычной схеме: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Выраженный эндотермический эффект в интервале 847—932°C (ДТА) и соответствующие изменения на кривых ТГ и ДТГ вызваны, очевидно, восстановлением $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Об этом свидетельствует появление при 880°C и выше фазы FeO с параметром кристаллической решетки 0,4296 нм.

Последующие изменения термограмм в интервале 932—1083°C обусловлены восстановлением $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Продукт полного полигермического восстановления феррита никеля содержит различные фазы — от непрерывного ряда твердых растворов Fe—Ni до чистого железа.

Характер кривых рис. 3 и результаты рентгенофазового анализа продуктов реакции при различных степенях изотермического восстановления (таблица) подтверждают, что в зависимости от температуры NiFe_2O_4 может восстанавливаться по разным механизмам. Так, например, при 500 и 560°C процесс протекает в одну стадию и развивается сразу с максимальной скоростью, которая по мере уменьшения кислорода плавно снижается до нуля. Как промежуточные металлические фазы, так и конечные продукты восстановления представляют собой гомогенный твердый раствор аустенитного класса с параметром кристаллической решетки 0,3584 нм. При более высоких температурах феррит теряет признаки одностадийного восстановления. Кинетические кривые, полученные при 700, 800 и 900°C, имеют ступенчатый характер. На первом этапе потери массы образцов значительно больше, чем расчетная убыль кислорода ($\sim 34,42\%$) в твердой фазе, соответствующее полному восстановлению структурно связанного NiO и превращению $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Здесь выделяет-

ся металлическая фаза, богатая никелем, параметр решетки которой постепенно уменьшается с повышением степени восстановления. На втором этапе оксидная фаза содержит Fe_3O_4 и FeO . Третий этап соответствует восстановлению FeO и обогащению сплава железом. После полного восстановления при 700, 800 и 900°C образуется металлическая фаза переменного состава.

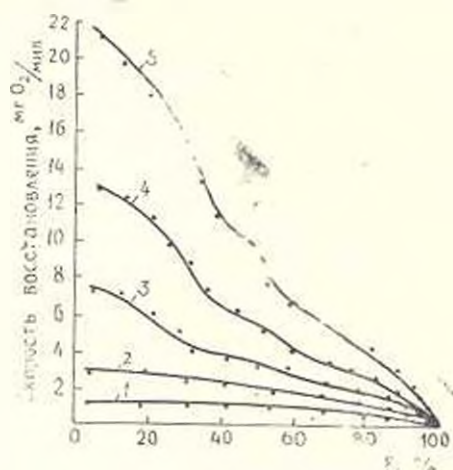


Рис 3. Кинетика изотермического восстановления феррита никеля водородом.

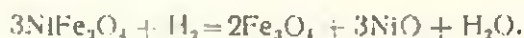
Анализ зависимости начальной скорости восстановления от температуры позволил установить критическую температуру (570°C, точка перегиба)—границу раздела различных механизмов восстановления. Основываясь на теории граничного слоя хемосорбции, теорий разупорядочения и диффузии, можно предложить два механизма восстановления феррита никеля.

По первому механизму при температурах до 570°C феррит восстанавливается по реакции



Согласно такому представлению феррит восстанавливается посредством перемещения ионов по внешней поверхности. Кислород удаляется постепенно с понижающейся скоростью. На промежуточных стадиях новые устойчивые фазы не образуются. Разрушение исходной шпинельной решетки и образование новой металлической решетки происходит не скачкообразно, а непрерывно и в результате образуется гомогенный твердый раствор постоянного состава.

По второму механизму выше 570°C параллельно с послойно-поверхностным восстановлением в результате объемной диффузии протекает также реакция



Освободившиеся оксиды железа и никеля восстанавливаются частично, до металлического состояния. И только к концу процесса. Если температура выше 910°C ($\gamma\text{-Fe-Ni}$ и $\gamma\text{-Fe}$), железо успевает частично раствориться в сплаве. Продукт восстановления представляет собой порошок переменного состава.

Очевидно, что с целью получения Fe-Ni порошковых сплавов [5, 6] гомогенной структуры методом синтеза и восстановления сложных оксидов необходимо вести восстановление при температурах, не превышающих 570°C (оптимальной считается $560 \pm 10^{\circ}\text{C}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тумарев А. С. Комплексное восстановление и окисление элементов//Проблемы металлургии.—М.: Изд-во АН СССР, 1953.—С. 33—63.
2. Журавлева М. Г., Богословский В. И., Чуфаров Г. И. Восстановление ферритов никеля и кобальта водородом//Журн. прикл. химии.—1959.—Т. 32.—№ 5.—С. 1159—1161.
3. Vander Pouten H. Preparation of Ferro-Nickel Alloy Powder by Gaseous Reduction//Metall Powder Report. — 1959 — V. 14. — № 3. — P. 38—42.
4. Waller M. N., Marlon F. Sur les equilibres de reduction des ferites de magnésium et de Nickel Bull. Soc. Chim. France. 1963. — S. 2668—2671.
5. Саркисян Л. Е. Физико-химические особенности получения прешпизонных порошковых сплавов//Изв. АН АрмССР. Сер. ТН.—1987.—Т. 40.—№ 2.—С. 3—6.
6. Саркисян Л. Е. Структура и свойства железоникелевых порошковых сплавов//Порошковая металлургия.—1986.—№ 11.—С. 79—84.

ЕРПИ

20. XII 1986

Изв. АН Армении (сер. ТН), т. XLIII, № 6, 1990, с. 268—271.

ЭНЕРГЕТИКА

УДК 621.311.016.3.001.57 (084.21)

А. М. АРАКЕЛЯН, В. И. СААКОВ, А. А. АРУТЮНЯН, А. Р. АВАКЯН

СПОСОБ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГРАФИКОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Предложен способ моделирования графиков электрических нагрузок при ограниченной информации о них для использования в расчетах потерь энергии в электрических сетях. Графики нагрузок моделируются функцией времени с параметрами, зависящими от значений трех практически доступных показателей графика.

Ил. 3, Табл. 1. Библиогр. — 4 назв.

Մասշտաբավոր է էլեկտրական բեռնվածքների գծապատկերների մոդելավորման եղանակ. էլեկտրական ցանցերում կորուստների հաշվարկների իրականացման համար, երբեք մասին ունենալով տեղեկություն տվեալիս, գնորդի բեռնվածքների գծապատկերները մոդելավորվում են մասնակի ֆունկցիայով. այնպիսի մեթոդներով, որոնք կախված են գծապատկերի զորանկախում մասնակի երեք ցուցանիշներից:

В расчетах технологического расхода (потери) электроэнергии (ТРЭ) в электрических сетях энергосистем требуется информация о