

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ АЛЮМИНИЕМ И ТИТАНОМ ПРИ ТЕРМИТНОЙ СВАРКЕ РЕЛЬСОВ

Ю. В. Бендре, В. Ф. Горюшкин, Н. А. Козырев, Р. А. Шевченко, Н. В. Ознобихина

Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Приведена сравнительная оценка термодинамических свойств ($\Delta_f H^\circ(T)$, $\Delta_f G^\circ(T)$) термитных реакций с алюминием и титаном в системах оксид металла – алюминий и оксид металла – титан в стандартных условиях. В качестве компонентов реакций для расчета термодинамических свойств взяты оксиды железа, марганца, кремния и хрома. Проведен термодинамический анализ шести реакций с алюминием и 30 реакций с титаном. Наибольшей вероятностью протекания и наибольшим выделением теплоты отличаются реакции взаимодействия алюминия и титана с оксидами железа, наименьшая вероятность протекания и выделения теплоты наблюдаются при восстановлении оксида кремния. Реакции с оксидами марганца и хрома занимают промежуточное место. По восстановительной способности титан не уступает алюминию, а в случае реакции с оксидами железа даже превосходит, особенно в области температур более 2000 К. Энтальпии реакций восстановления оксидов железа титаном находятся в той же области значений, что и энтальпии реакций восстановления алюминием (от –450 до –400 кДж). Проведенный термодинамический анализ показал, что использование титана в качестве восстановителя при термитной сварке вполне приемлемо наряду с алюминием.

Ключевые слова: алюминий, титан, сварка рельсов, термодинамические свойства

Для цитирования: Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Ознобихина Н.В. Термодинамические аспекты восстановления оксидов металлов алюминием и титаном при термитной сварке рельсов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2021. № 3 (37). С. 13 – 19.

THERMODYNAMIC ASPECTS OF METAL OXIDES RECOVERY BY ALUMINUM AND TITANIUM IN THERMIT WELDING OF RAILS

Yu. V. Bendre, V. F. Goryushkin, N. A. Kozyrev, R. A. Shevchenko, N. V. Oznobikhina

Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

Abstract. The paper presents a comparative assessment of the thermodynamic properties ($\Delta_f H^\circ(T)$, $\Delta_f G^\circ(T)$) of thermite reactions with aluminum and titanium in the metal oxide – aluminum and metal oxide – titanium systems under standard conditions. Iron, manganese, silicon and chromium oxides were taken as components of the reactions for calculating the thermodynamic properties. The thermodynamic analysis of 6 reactions with aluminum and 30 reactions with titanium was carried out. It follows from the calculations that all the reactions considered are thermodynamically probable. However, the reactions of both aluminum and titanium with iron oxides are the most likely to occur and, accordingly, the greatest heat release, the least likely to occur and, accordingly, heat release are observed during the reduction of silicon oxide. Reactions with manganese and chromium oxides occupy an intermediate place. In terms of reducing ability, titanium is not inferior to aluminum, and in the case of a reaction with iron oxides, it even surpasses it, especially in the temperature range of more than 2000 K. The enthalpy of reactions of reduction of iron oxides by titanium are in the same range of values as the enthalpy of reactions of reduction by aluminum (from –450 to –400 kJ). The thermodynamic analysis has shown that the use of titanium as a reducing agent in thermite welding is quite acceptable along with aluminum.

Keywords: aluminum, titanium, rail welding, thermodynamic properties

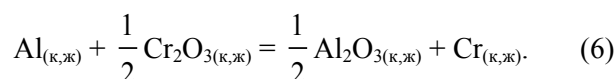
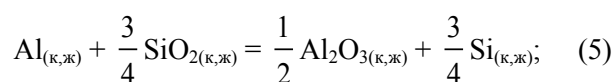
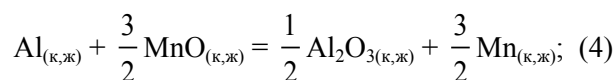
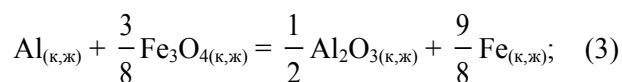
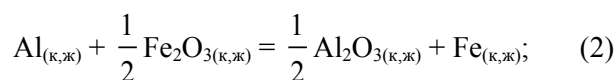
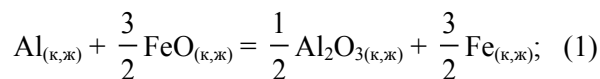
For citation: Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kozyrev N.A., Shevchenko R.A., Oznobikhina N.V. Thermodynamic aspects of metal oxides reduction by aluminum and titanium during thermite welding of rails. *Bulletin of SibSIU*. 2021, no. 3 (37), p. 13–19. (In Russ.).

Сварочные термиты, используемые для сварки рельсов, могут отличаться по химическому составу компонентов, что, в свою очередь, определяет качественные характеристики сварки и физико-химические свойства получаемого из жидкого металла сварного шва. Наиболее распространена алюмотермитная сварка. Сущность термитной реакции при алюмотермитной сварке рельсов заключается в экзотермических реакциях восстановления алюминием различных оксидов металлов. Теплота, выделяемая при термитной реакции, длительное время сохраняет металл в жидком перегретом состоянии, дает возможность использовать его при заливке зазоров соединяемых торцов рельсов, а также получать прочное соединение при последующей кристаллизации. Однако при использовании алюминия возможно образование вредных (с точки зрения прочности) оксидов алюминия, являющихся после кристаллизации наиболее опасными центрами формирования остаточных напряжений, приводящих к образованию трещин с последующими изломами и разрушением сварного стыка [1]. При замене алюминия на титан при формировании расплава возможно исключение образования оксидов алюминия и формирование оксидов титана, обеспечивающих более высокую сопротивляемость образованию трещин. Стоимость титана значительно выше алюминия, что затрудняет его использование в качестве термита при сварке рельсов. При этом следует отметить, что широкое применение титановых сплавов началось с середины прошлого века, а с 1952 г. он стал использоваться в США при изготовлении авиационных газовых турбин [2]. Далее области использования и номенклатура сплавов значительно расширились [3]. Поскольку от начала использования прошло около 80 лет, можно с уверенностью говорить о наличии титанового лома и о необходимости развивать пути его применения и переработки. Введение измельченного титанового лома в состав сварочных термитов в виде произведенных предварительно порошков – реальный путь его применения.

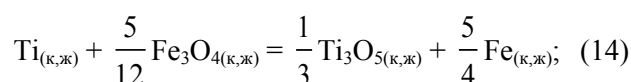
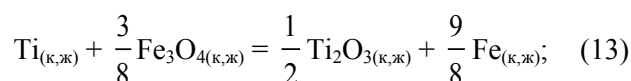
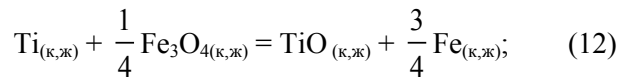
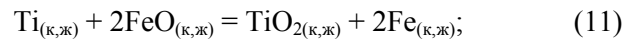
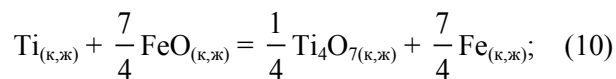
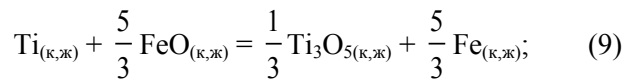
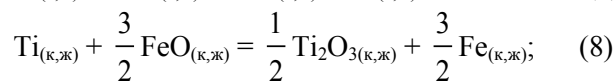
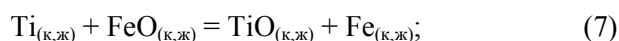
В настоящей работе проведена сравнительная оценка термодинамических свойств ($\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r G^\circ(T)$) термитных реакций с алюминием и титаном в системах оксид металла – алюминий и оксид металла – титан в стандартных условиях. В качестве компонентов реакций для расчета термодинамических свойств взяты оксиды желе-

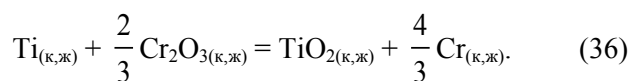
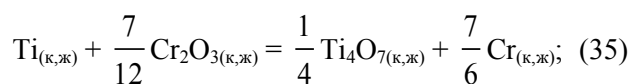
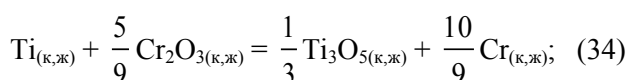
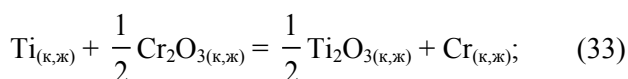
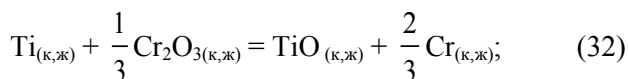
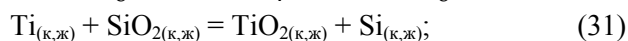
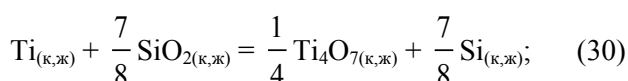
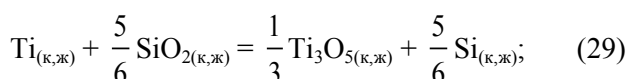
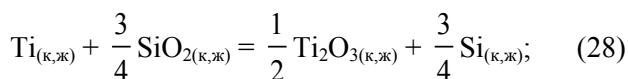
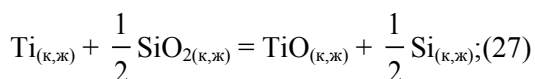
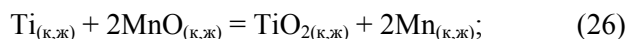
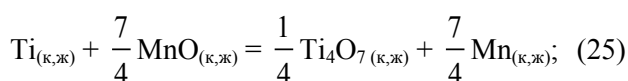
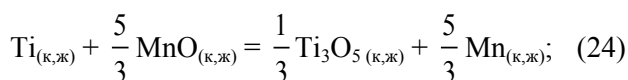
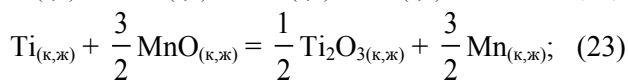
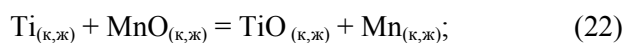
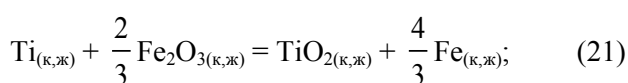
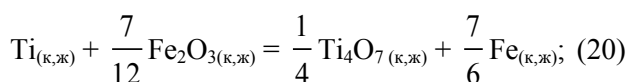
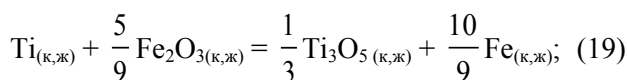
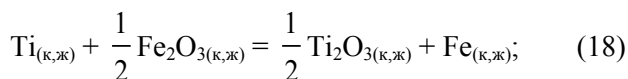
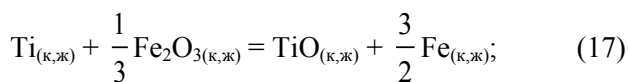
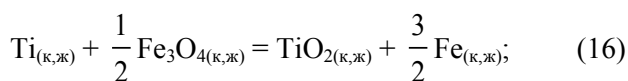
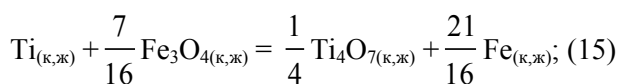
за, марганца, кремния и хрома как составляющие окалины.

Для алюминия в кристаллическом и жидком состояниях известен только оксид Al_2O_3 . Оксиды AlO , AlO_2 , Al_2O , Al_2O_2 устойчивы только в газообразном состоянии [4, 5]. Поэтому для термодинамических расчетов, учитывая поставленные задачи, использовали следующие реакции:



Что же касается титана, то в жидком и твердом состояниях для него имеются пять (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , TiO_2) оксидов, термодинамические свойства для которых известны (в порядке увеличения содержания кислорода) [5]. Поэтому количество возможных реакций для титана значительно больше:





Все реакции записывали на 1 моль металла. Термодинамические характеристики реакций (1) – (36) для стандартных условий [$\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$, $\Delta_r G^\circ(T)$] рассчитывали известными методами [6] в интервале температур 1500 – 3000 К по термодинамическим свойствам ($[H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})]$, $S^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ(298,15 \text{ К})$) реагентов Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al, Al₂O₃, Mn, MnO, Si, SiO₂, Cr, Cr₂O₃, Ti, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, TiO₂ [5, 7].

В качестве стандартных состояний для веществ-реагентов в интервале температур 1500 – 3000 К были использованы: Al_(к,ж), Al₂O_{3(к,ж)}, Fe_(к,ж), FeO_(к,ж), Fe₂O_{3(к,ж)}, Fe₃O_{4(к,ж)}, Mn_(к,ж), MnO_(к,ж), Si_(к,ж), SiO_{2(к,ж)}, Cr_(к,ж), Cr₂O_{3(к,ж)}, Ti_(к,ж), TiO_(к,ж), Ti₂O_{3(к,ж)}, Ti₃O_{5(к,ж)}, Ti₄O_{7(к,ж)}, TiO_{2(к,ж)}.

Стандартная энергия Гиббса и энтальпия для рассматриваемых реакций (1) – (6) в зависимости от температуры приведены в табл. 1, 2.

Стандартная энергия Гиббса и энтальпия реакций (7) – (36) приведены в табл. 3, 4.

По степени вероятности протекания и по количеству выделяемой теплоты можно выделить три зоны. Наибольшими вероятностью протекания и выделением теплоты отличаются реакции взаимодействия алюминия и титана с оксидами железа. Наименьшие вероятность протекания и выделение теплоты наблюдаются при восстановлении оксида кремния. Реакции с оксидами марганца и хрома занимают промежуточное место.

По восстановительной способности титан не уступает алюминию, в случае реакции с оксидами железа даже превосходит (особенно в области высоких (более 2000 К) температур), поэтому было решено использовать титан в качестве восстановителя при термитной сварке.

Энтальпии реакций восстановления оксидов железа титаном находятся в той же области значений, что и энтальпии реакций восстановления алюминием (от –450 до –400 кДж), для всех же остальных оксидов выделение теплоты в реакциях с алюминием на 50 – 100 кДж больше.

Расчет стандартной энергии Гиббса и энтальпии для реакций (7) – (36) показал, что для каждого восстанавливаемого титаном оксида (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, MnO, SiO₂, Cr₂O₃) в реакциях на 1 моль тита на изменяется оксид титана в качестве наиболее-вероятного продукта. Для оксидов железа это высшие

Т а б л и ц а 1

Стандартная энергия Гиббса для реакций (1) – (6) в зависимости от температуры
Standard Gibbs energy for reactions (1) – (6) as a function of temperature

Реакция	Значение $\Delta_r G^\circ(T)$, кДж, при температуре, К					
	1500	1800	2100	2400	2700	3000
1	–335,188	–310,680	–286,290	–263,932	–247,854	–232,819
2	–379,659	–367,386	–350,547	–335,277	–326,169	–317,996
3	–357,426	–341,610	–322,235	–302,885	–289,771	–277,661
4	–189,180	–179,348	–170,442	–155,809	–146,957	–139,202
5	–115,548	–107,252	–102,118	–98,459	–100,674	–103,579
6	–226,594	–215,659	–205,501	–200,361	–199,428	–194,344

Т а б л и ц а 2

Стандартная энтальпия для реакций (1) – (6) в зависимости от температуры
Standard enthalpy for reactions (1) – (6) depending on temperature

Реакция	Значение $\Delta_r H^\circ(T)$, кДж, при температуре, К					
	1500	1800	2100	2400	2700	3000
1	–441,054	–477,380	–455,785	–397,042	–387,676	–378,311
2	–441,246	–440,283	–469,952	–412,174	–403,772	–395,371
3	–437,065	–435,336	–470,489	–412,111	–403,108	–394,105
4	–257,262	–234,641	–230,795	–231,395	–221,490	–211,583
5	–168,021	–136,940	–139,208	–83,668	–77,502	–71,338
6	–282,884	–279,108	–273,488	–193,061	–248,857	–241,249

оксиды (TiO_2 и Ti_4O_7), для оксида кремния это низшие оксиды (TiO и Ti_2O_3), для оксидов марганца и хрома – промежуточные оксиды (Ti_2O_5 и Ti_4O_7).

Выводы

Проведена оценка термодинамических свойств ($\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r G^\circ(T)$) термитных реакций с алюминием (шесть реакций) и титаном (30 реакций) в системах оксид металла – алюминий и оксид металла – титан в стандартных условиях. В качестве компонентов реакций для расчета термодинамических свойств взяты оксиды железа, марганца, кремния и хрома. Показано, что наибольшими вероятностью протекания и выделением теплоты отличаются реакции алюминия и титана с оксидами железа, наименьшие вероятность протекания и выделение теплоты наблюдаются при восстановлении оксида кремния. Протекание реакций с оксидами марганца и хрома занимает промежуточное место. По восстановительной способности титан не уступает алюминию, а в случае реакции с оксидами железа даже превосходит, особенно в области

температур более 2000 К. Энтальпии реакций восстановления оксидов железа титаном находятся в той же области значений, что и энтальпии реакций восстановления алюминием (от –450 до –400 кДж). Расчет термодинамических величин реакций показал, что использование титана наряду с алюминием в качестве восстановителя возможно при термитной сварке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков В.В., Великанов А.В. Основы технологии производства железнодорожных рельсов. М.: Металлургия, 1990. 416 с.
2. Полмеар Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. М.: Техносфера, 2008. 464 с.
3. Глазунов С.Г., Клачев Б.А. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. М.: Металлургия, 1980. 464 с.
4. Термические константы веществ. Вып. V / Под ред. В.П. Глушко, В.А. Медведева и др. М.: Наука, 1971. 529 с.

Стандартная энергия Гиббса для реакций (7) – (36) в зависимости от температуры
Standard Gibbs energy for reactions (7) – (36) as a function of temperature

Реакция	Значение $\Delta_r G^\circ(T)$, кДж, при температуре, К					
	1500	1800	2100	2400	2700	3000
7	–225,684	–216,464	–208,372	–204,004	–199,550	–195,009
8	–293,267	–280,095	–266,052	–258,061	–250,369	–242,605
9	–308,118	–294,230	–281,023	–274,100	–267,370	–260,807
10	–312,857	–297,229	–284,981	–276,410	–268,069	–259,926
11	–322,970	–302,689	–281,084	–266,941	–254,072	–241,495
12	–240,509	–237,085	–232,335	–229,973	–227,495	–224,904
13	–315,505	–311,026	–301,996	–297,014	–292,287	–287,447
14	–332,826	–328,598	–320,961	–317,381	–313,945	–310,632
15	–338,802	–333,315	–326,916	–321,855	–316,973	–312,242
16	–352,620	–343,930	–329,010	–318,879	–309,962	–301,286
17	–255,331	–254,268	–251,210	–251,568	–251,760	–251,794
18	–337,737	–336,801	–330,308	–329,406	–328,684	–327,782
19	–357,529	–357,238	–352,419	–353,372	–354,387	–355,448
20	–364,740	–363,386	–359,947	–359,646	–359,436	–359,300
21	–382,264	–378,298	–366,759	–362,068	–358,492	–355,065
22	–128,345	–128,910	–131,140	–131,923	–132,285	–132,598
23	–147,259	–148,763	–150,204	–149,939	–149,473	–148,988
24	–145,887	–148,306	–152,303	–153,964	–155,263	–156,788
25	–142,515	–144,009	–149,825	–150,267	–150,357	–150,707
26	–128,293	–127,581	–126,620	–122,778	–119,543	–116,673
27	–79,257	–80,846	–85,590	–93,689	–101,430	–108,850
28	–73,627	–76,667	–81,880	–92,588	–103,189	–113,365
29	–64,074	–68,200	–76,387	–90,241	–103,837	–117,208
30	–56,611	–59,896	–70,113	–83,358	–96,360	–109,147
31	–30,117	–31,452	–35,521	–46,311	–57,833	–69,176
32	–153,287	–153,117	–154,513	–161,624	–167,266	–169,359
33	–184,672	–185,074	–185,263	–194,490	–201,943	–204,130
34	–187,457	–188,652	–191,257	–203,465	–213,564	–218,057
35	–186,164	–186,372	–190,727	–202,244	–211,572	–215,038
36	–178,177	–175,996	–173,365	–182,180	–189,504	–190,195

5. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 [Электронный ресурс]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and A.N. Syvernd. – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/janaf>. (Дата обращения: 16.09.2021).

6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П.

Глушко, Л.В. Гурвича и др. М.: Наука, 1978. С. 22.

7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 5, 6 / Под ред. В.С. Иориса. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>. (Дата обращения: 16.09.2021).

Стандартная энтальпия реакций (7) – (36) в зависимости от температуры
Standard enthalpy of reactions (7) – (36) depending on temperature

Реакция	Значение $\Delta_r H^\circ(T)$, кДж, при температуре, К					
	1500	1800	2100	2400	2700	3000
7	–262,579	–282,677	–238,568	–239,306	–240,047	–240,789
8	–343,528	–377,784	–370,988	–319,323	–319,939	–320,555
9	–360,126	–398,152	–330,198	–328,676	–327,158	–325,641
10	–372,066	–413,538	–345,819	–344,015	–342,215	–340,415
11	–401,850	–451,130	–440,132	–371,173	–368,525	–365,878
12	–259,920	–254,648	–248,371	–249,352	–250,335	–251,319
13	–339,540	–335,740	–385,693	–334,392	–335,370	–336,349
14	–355,694	–351,437	–346,536	–345,420	–344,304	–343,190
15	–367,413	–364,487	–362,975	–361,596	–360,218	–358,842
16	–396,533	–395,072	–459,738	–391,265	–389,101	–386,937
17	–262,707	–257,946	–248,013	–249,394	–250,778	–252,162
18	–343,720	–340,687	–385,155	–334,456	–336,035	–337,615
19	–360,339	–356,933	–345,939	–345,490	–345,042	–344,596
20	–372,290	–370,258	–362,347	–361,670	–360,993	–360,318
21	–402,106	–401,667	–459,021	–391,350	–389,986	–388,624
22	–140,051	–120,851	–88,575	–128,875	–129,256	–129,637
23	–159,736	–135,045	–145,999	–153,677	–153,752	–153,827
24	–155,912	–128,442	–80,209	–144,625	–142,506	–140,387
25	–157,642	–130,342	–83,332	–150,761	–148,330	–145,899
26	–156,794	–127,478	–140,146	–150,311	–146,943	–143,574
27	–80,558	–55,718	–27,517	–30,391	–33,265	–36,140
28	–70,496	–37,344	–54,412	–5,950	–9,765	–13,582
29	–56,757	–19,886	21,554	19,516	17,480	15,441
30	–53,528	–16,358	23,520	21,587	19,655	17,721
31	–37,807	2,789	–18,030	46,658	45,040	43,420
32	–157,133	–150,496	–117,037	–103,319	–147,501	–149,414
33	–185,359	–179,512	–188,691	–115,343	–181,120	–183,493
34	–184,382	–177,849	–127,645	–102,031	–172,915	–173,349
35	–187,535	–182,220	–133,139	–106,038	–180,259	–180,509
36	–190,957	–186,767	–197,069	–99,199	–183,433	–183,128

REFERENCES

1. Polyakov V.V., Velikanov A.V. *Fundamentals of technology for the production of railway rails*. Moscow: Metallurgiya, 1990, 416 p. (In Russ.).
2. Polmear Ya. *Light alloys: from traditional to nanocrystals*. Moscow: Tekhnocfera, 2008, 464 p. (In Russ.).
3. Glazunov C.G., Klachev B.A. *Titanium alloys. Metallography of titanium alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1980, 464 p. (In Russ.).
4. Glushko V.P., Medvedev V.A. at al. ed. *Thermal constants of substances. Issue V*. Moscow: Nauka, 1971, 529 p. (In Russ.).
5. *NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0* [Electronic resource]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and

- A.N. Syvernd. Available at URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf>. (Accessed: 16.09.2021).
6. Glushko V.P., Gurvich L.V. et al. ed. *Thermodynamic properties of individual substances. Vol. 1. Book 1*. Moscow: Nauka, 1978, pp. 22. (In Russ.).
7. Iorish V.C. ed. *Thermodynamic properties of individual substances. Vol. 5, 6*. [Electronic resource]. Available at URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>. (Accessed: 16.09.2021). (In Russ.).

Сведения об авторах:

Юлия Владимировна Бендре, к.х.м., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин имени профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет

Владимир Федорович Горюшкин, д.х.м., профессор кафедры естественнонаучных дисциплин имени профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет

Николай Анатольевич Козырев, д.т.н., заведующий кафедрой материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-7391-6816
E-mail: kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru

Роман Алексеевич Шевченко, ассистент кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: shefn1200@mail.ru

Наталья Валерьевна Ознобихина, ведущий специалист по информационному обеспечению и государственной регистрации НИР (ИО и ГР НИР), Сибирский государственный индустриальный университет

Information about the authors

Yulia V. Bendre, Cand Sci Chem, Associate Professor of the Chair of Natural Sciences named after Professor V.M. Finkel, Siberian State Industrial University

Vladimir F. Goryushkin, Dr Sci Chem, Professor of the Chair of Natural Sciences named after Professor V.M. Finkel, Siberian State Industrial University

Nikolai A. Kozyrev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production", Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-7391-6816
E-mail: kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru

Roman A. Shevchenko, Assistant of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production", Siberian State Industrial University
E-mail: shefn1200@mail.ru

Natalya V. Oznobikhina, Leading specialist in information support and state registration of research and development (IS and SR R&D), Siberian State Industrial University

© 2021 г. Ю.В. Бендре, В.Ф. Горюшкин,
Н.А. Козырев, Р.А. Шевченко,
Н.В. Ознобихина
Поступила в редакцию 09.09.2021 г.