СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Золотарев И.В., Сойфер Г.Б.
Пермский государственный университет, Пермь

Рассматриваются структурные характеристики и молекулярная подвижность хлорпроизводных уксусной кислоты $CCl_nH_{3-n}COOH$ (n = 1, 2, 3), конформация и динамика которых обусловливается числом атомов хлора, замещающих водород в метильной группе. Методом квантовой химии для моно-, ди- и трихлоруксусных кислот определены оптимальная геометрия молекул в свободном состоянии и барьеры их внутреннего вращения. В то же время энергия активации реориентационного движения хлорзамещенных метильных групп вокруг связи С–С в кристаллах этих соединений установлена методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) хлора-35. Совместное использование двух названных методов дает возможность разделить внутри- и межмолекулярные вклады в формирование препятствий для реориентаций хлорсодержащих метильных групп.

Следует учесть, что если CCl_3-реориентации в трихлоруксусной кислоте описываются в рамках трехкратного равноямного потенциала, то в моно- и дихлоруксусных кислотах поворотное движение вокруг связи С–С неполностью хлорированной метильной группы, лишенной осевой симметрии, происходит между неравными потенциальными ямами как в изолированной молекуле, так и в конденсированной среде. В последнем случае с помощью метода ЯКР определена энергия активации ориентационных дефектов, возникающих в кристаллической решетке при таком движении. В α-модификации монохлоруксусной кислоты с двумя кристаллографически неэквивалентными молекулами в ячейке эта энергия составляет 45.2 и 58.3 кДж/моль, а в твердой дихлоруксусной кислоте 42 кДж/моль. При этом изменение ориентации групп CH_2Cl и $CHCl_2$ в неравноямных потенциалах приводит к существованию у самих молекул каждого соединения двух равновесных положений с разными энергиями. В молекулах первого соединения конформеры различаются по энергии на 1.5 кДж/моль, второго на 3.0 кДж/моль.

Комплексный подход с применением ЯКР-спектроскопии и квантовохимических расчетов позволил получить для реориентационных барьеров хлорзамещенных метильных групп изученных соединений количественную оценку внутримолекулярного и кристаллического вкладов, которые соответственно равны (кДж/моль): 5.3 и ~46 в $CH_2ClCOOH$, 11.7 и ~30 в $CHCl_2COOH$, 7.6 и ~10 в CCl_3COOH. Представленные результаты проведенных исследований демонстрируют существенную роль кристалла в торможении реориентаций атомных групп в твердом теле.

СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КЛИНКЕРНЫХ КОЛЕЦ

Классен В.К., Текучева Е.В., Степанов В.В.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, «Осколцемент», Старый Оскол

Синтез цементного клинкера в ОАО «Осколцемент» осуществляется во вращающихся печах размером 5х185м, в которых одновременно протекают взаимообусловленные химические и физические превращения вещества, термохимические, тепломассообменные и газодинамические процессы, осуществляется факельное сжигание топлива, происходит перенос возогнанных фаз из материального потока в газовый и обратно. По длине печи процессы распределяются на различные технологические зоны. Наиболее энергозатратная зона – зона декарбонизации, где происходит разложение карбонатного компонента, а затем наиболее высокотемпературная зона – зона спекания, расположена она под факелом на расстоянии 7 – 40м от горячего обреза печи, в ней при температуре 1450–1500^{0}С образуется основной клинкерный минерал алит $3CaO{\cdot}SiO_2$.

Иногда перед зоной спекания происходит образование клинкерных колец, высота которых местами может достигать 300 – 1100 мм. В результате сечение печи перед зоной горения топлива перекрывается на 15 – 30%, что нарушает аэродинамический режим в печи и процессы минералообразования.

Во время остановки печи для анализа были отобраны пробы кольца с 44м, высота кольца изменялась от 800 до 1000 мм. Как показал послойный химический анализ, содержание основных оксидов (CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) в нем подобно содержанию их в обжигаемом материале, но в слоях различается степень подготовки материала и содержание свободной CaO. В нижнем слое содержание $CaO_{св}$ максимальное и равно 12,5%, чем выше слой, тем содержание $CaO_{св}$ снижается, и в верхнем слое оно составило 3,9%. Эти результаты свидетельствуют о различной степени завершенности процесса клинкерообразования по высоте слоя кольца.

Послойный фазовый состав кольца так же различен, в нижнем слое с повышенным содержанием $CaO_{св}$ основными минералами являются белит $2CaO \cdot SiO_2$, трехкальциевый алюминат $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ и четырехкальциевый алюмоферрит $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}\ Fe_2O_3$ и почти нет основного минерала алита $3CaO{\cdot}SiO_2$. Чем ближе к факелу исследуемый слой кольца, тем меньше содержится $CaO_{св}$ в результате синтеза алита. Особенностью состава всех слоев является повышенное содержание Fe_2O_3 и как результат повышенное количество алюмоферрита кальция с более низкой температурой плавления.

Одновременно отобрали пробы утолщенной обмазки в середине зоны спекания. Высота утолщения составляла около 600 мм. Исследовали отдельно слой у основания огнеупорного кирпича, средний и внешний слои обмазки. Пробы так же отличались содержанием неусвоенной CaO. В данном случае повышенное содержание $CaO_{св}$ наблюдалось в среднем

слое и составляло 10,6%, тогда как в нижнем и верхнем слоях $CaO_{св}$ всего 2,5 и 3,8%. Этот необычный результат свидетельствует о волнообразном движении материала и крайне неустойчивом режиме работы печи, когда под факелом в центре зоны спекания содержание неусвоенной CaO может достигать 10%.

Общим для всех исследованных ранее клинкерных колец перед зоной спекания являлось колебание фазового состава по слоям кольца. Эти колебания фаз по высоте кольца свидетельствуют о нестабильности движения материала по печи и попадании недекарбонизированного материала в зону высоких температур. В этих условиях тепловые процессы опережают химические реакции. Компоненты шихты быстро нагреваются до 1200-1300°С и могут состоять из значительного количества $CaO_{св}$ и возможно SiO_2, при этом основность части шихты значительно повышается и создаются условия для образования до 50 % расплава. В последующем, насыщаясь оксидом кальция, из расплава выкристаллизовываются белит и алит, количество расплава уменьшается, и образуется нарост. Возникнув на начальной стадии, кольцеобразование интенсивно саморазвивается, так как увеличивается разность температур поверхности кольца и материала за кольцом. Повышенное содержание в кольце алюмоферритов кальция еще более способствует кольцеобразованию.

Причина образования подобного вида колец связана с недостаточной подготовкой материала до зоны спекания и высоким контрастом теплового поля печи на данном участке. Такие явления обычно наблюдаются при работе на дальнем и коротком теплонапряженном факеле. Для устранения нежелательного образования колец перед зоной спекания необходимо повышение температуры вторичного воздуха и использование регулируемых газовых горелок.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВАРИВАЕМОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ С УЛУЧШЕННОЙ ОБРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ РЕЗАНИЕМ

Муратов В.С., Сахаров В.В.
Самарский государственный технический университет, Самара

Для улучшения обрабатываемости резанием аустенитных нержавеющих сталей в их состав вводят дополнительное количество серы. Сталь А10Х16Н15Т с содержанием серы 0,1 – 0,2% становится пригодной к обработке в условиях автоматического производства.

На первом этапе исследований выполнен комплексный анализ неметаллических включений в базовой стали марки 12Х18Н10Т.

Установлено, что основными включениями в этой стали являются нитриды. Частицы нитридов могут иметь разнообразную окраску: от золотисто-розовой до темно-серой и разную геометрическую форму. Присутствие в стали углерода приводит к образованию, наряду с нитридами, карбонитридов. Распределение нитридов титана по сечению слитка неравномерно: повышенное содержание этих включений отмечается у поверхности (край слитка и 1/3 расстояния от поверхности). Анализ показал, что крупные единичные нитриды образуются в массе жидкого металла, а значительные количества мелких включений концентрируются в междуосных участках. После деформации они образуют строчки нитридных включений. Нитрид титана встречается и в чистом виде, но часто содержит в своем составе хром и железо.

Чаще всего нитриды и карбонитриды титана осаждаются на имеющихся в жидкой стали частицах типа $MgO{\cdot}Al_2O_3$ или Al_2O_3. В свою очередь, к нитридам часто примыкают сульфиды, кристаллизующиеся вокруг нитридов. Иногда нитриды (карбонитриды) являются составной частью сложных включений: в центре частицы корунда или магнезиальной шпинели, вокруг которого кристаллизуется нитрид титана, к последнему примыкает сульфид, и все это окружено карбонитридной оболочкой. При пластической деформации пластичный сульфид вытягивается в направлении течения металла.

Кроме описанных выше включений, в образцах стали обнаружены группы мелких пластичных включений переменного состава – сульфидов, в основном на базе железа или титана. Отмечено наличие в стали самостоятельных включений Al_2O_3. Встречаются и единичные простые или сложные включения кремния SiO(FeO, MnO) глобулярной или угловатой формы с примесью окислов железа и хрома – типа $2CaO{\cdot}Al_2O_3$ SiO_2.

Условием успешного применения сталей с повышенным содержанием серы является наличие в ней марганца, предохраняющего сернистую сталь от красноломкости и образующего включения сульфида марганца MnS. Включения MnS хорошо деформируются при резании в зоне пластической деформации и служат концентраторами напряжений, уменьшая степень деформации стружки и силу резания. Анализ участков изношенных поверхностей токарных резцов свидетельствует о том, что на контактных площадках деформированные включения MnS играют роль смазки, уменьшая силу трения.

Необходимо учитывать также следующее: для предотвращения склонности нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии в нее вводят титан. При этом в нержавеющих сталях типа 18-9 с нормальным содержанием серы образуются нитриды титана Ti S, которые могут иметь сложный состав и морфологию. Эти включения из-за своей высокой твердости способствуют ухудшению обрабатываемости. При введении титана в сернистую сталь состав и морфология включений меняются. Включения становятся комплексными, в них, наряду с TiS обнаруживается смесь Ti_2S и MnS.При этом отношение Ti_2S: MnS прямо пропорционально отношению концентраций Ti : Mn. Из-за большей прочности Ti_2S при горячей пластической деформации коэффициент формы включений уменьшается и они становятся менее вытянутыми.

Исследования показали, что увеличение содержания серы в стали приводит к увеличению количества сульфидных включений. Сульфиды в основном слабодеформированные с коэффициентом формы 1:4, 1:5. Наряду с сульфидными включениями в структуре