



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УПРАВЛЕНИЕ ЦИФРОВЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
Кафедра «Материаловедение и технология металлов»

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к проведению практических занятий  
по дисциплине

# **«Теория металлургических процессов»**

Автор  
Колотиенко С.Д.

Ростов-на-Дону, 2023

## Аннотация

Методические указания предназначены для студентов дневной формы обучения направления 22.03.02.

## Автор

д.т.н., профессор Колотиенко С.Д.



## Оглавление

|                                                     |                                        |                          |           |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|-----------|
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ</b>                                  | <b>ОСНОВНЫХ</b>                        | <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ</b> |           |
| <b>ХАРАКТЕРИСТИК</b>                                | <b>РЕАКЦИЙ</b>                         | <b>ОБРАЗОВАНИЯ</b>       | <b>И</b>  |
| <b>ДИССОЦИАЦИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ .....</b>           |                                        |                          | <b>5</b>  |
|                                                     | Цель работы .....                      |                          | 5         |
|                                                     | Общие сведения .....                   |                          | 5         |
|                                                     | Порядок выполнения работы .....        |                          | 9         |
|                                                     | Приложение .....                       |                          | 12        |
|                                                     | Список использованных источников ..... |                          | 13        |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ</b>                                  | <b>ОСНОВНЫХ</b>                        | <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ</b> |           |
| <b>ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ</b>                        | <b>ОБРАЗОВАНИЯ</b>                     | <b>И ДИССОЦИАЦИИ</b>     |           |
| <b>ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ .....</b>                       |                                        |                          | <b>13</b> |
|                                                     | Цель работы .....                      |                          | 13        |
|                                                     | Общие сведения .....                   |                          | 13        |
|                                                     | Порядок выполнения работы .....        |                          | 16        |
|                                                     | Приложение .....                       |                          | 18        |
|                                                     | Литература .....                       |                          | 20        |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ</b>                                  | <b>ОСНОВНЫХ</b>                        | <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ</b> |           |
| <b>ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ</b>                        | <b>ОБРАЗОВАНИЯ</b>                     | <b>И ДИССОЦИАЦИИ</b>     |           |
| <b>КАРБОНАТОВ .....</b>                             |                                        |                          | <b>21</b> |
|                                                     | Цель работы .....                      |                          | 21        |
|                                                     | Общие сведения .....                   |                          | 21        |
|                                                     | Порядок выполнения работы .....        |                          | 22        |
|                                                     | Приложение .....                       |                          | 26        |
|                                                     | Литература .....                       |                          | 26        |
| <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ТРУБНОЙ</b> |                                        |                          |           |
| <b>СТАЛИ, НАХОДЯЩЕЙСЯ ПОД РАФИНИРОВАННЫМ ШЛАКОМ</b> |                                        |                          |           |
| <b>.....</b>                                        |                                        |                          | <b>27</b> |
|                                                     | Цель работы .....                      |                          | 27        |
|                                                     | Общие сведения .....                   |                          | 27        |
|                                                     | Порядок выполнения работы .....        |                          | 31        |
|                                                     | Литература .....                       |                          | 34        |
|                                                     | Приложения .....                       |                          | 34        |

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ЗАДАНЫХ УСЛОВИЙ.....</b>                              | <b>36</b> |
| Цель работы .....                                                                                        | 36        |
| Общие сведения .....                                                                                     | 36        |
| Порядок выполнения работы .....                                                                          | 37        |
| Приложение .....                                                                                         | 40        |
| Литература .....                                                                                         | 40        |
| <b>РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСНЫХ ДАВЛЕНИЙ КИСЛОРОДА ДЛЯ СТАНДАРТНЫХ И ЗАДАНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ.....</b> | <b>41</b> |
| Цель работы .....                                                                                        | 41        |
| Общие сведения .....                                                                                     | 41        |
| Порядок выполнения работы .....                                                                          | 43        |
| Литература .....                                                                                         | 44        |
| <b>РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ АКТИВНОСТЕЙ ОКСИДОВ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ЗАДАНОГО СОСТАВА .....</b>                     | <b>45</b> |
| Цель работы .....                                                                                        | 45        |
| Общие сведения .....                                                                                     | 45        |
| Порядок выполнения работы .....                                                                          | 46        |
| Приложения .....                                                                                         | 48        |
| Литература .....                                                                                         | 50        |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА И ВОДОРОДА В ЖИДКОЙ СТАЛИ.....</b>                                    | <b>51</b> |
| Цель работы .....                                                                                        | 51        |
| Общие сведения .....                                                                                     | 51        |
| Порядок выполнения работы .....                                                                          | 53        |
| Приложение .....                                                                                         | 64        |
| Литература .....                                                                                         | 65        |

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

### Цель работы

Изучить взаимодействие углерода с кислородсодержащей газовой фазой

### Общие сведения

Большую роль в металлургических процессах играет реакция взаимодействия твердого углерода с кислородсодержащей газовой фазой. Взаимодействие кислорода газовой фазы с твердым углеродом происходит по двум реакциям:



При избытке твердого углерода в системе реакции (1) и (2) характеризуются очень низким остаточным содержанием кислорода в равновесной газовой смеси. Соотношение между CO и CO<sub>2</sub> в равновесной газовой смеси можно установить из анализа условий равновесия реакции газификации твердого углерода:



$$K_{p3} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (4)$$

Для расчета равновесного состава газовой фазы реакции (3) записываем константу равновесия (4) через состав смеси, выраженный в объемных процентах:

$$K_{p3} = \frac{(\%CO)^2}{(\%CO_2)} \cdot \frac{P}{100} \quad (5)$$

где P – общее давление в газовой смеси.

Если в газовой фазе нет других газов кроме CO и CO<sub>2</sub>, то их сумма равна 100%. Обозначим: (%CO) = x; (%CO<sub>2</sub>) = 100-x.

## Теория металлургических процессов

Подставляя эти обозначения в выражение для константы равновесия, получим:

$$K_{p_3} = \frac{x^2}{(100 - x)} \cdot \frac{P}{100} \quad (6)$$

Решение полученного квадратного уравнения позволяет определить равновесную концентрацию окиси углерода в газовой смеси:

$$(\%CO) = x = 50 \frac{K_{p_3}}{P} \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_{p_3}}} - 1 \right] \quad (7)$$

Взаимодействие газовой смеси из кислорода и азота (обычный или обогащенный кислородом воздух) с твердым углеродом приводит при избытке твердого углерода в системе к образованию смеси из CO и CO<sub>2</sub> с определенным содержанием в ней азота. Для определения равновесного состава газовой фазы реакции (3) в этом случае вводим обозначения: (%CO) = x; (%CO<sub>2</sub>) = y; (%N<sub>2</sub>) = z.

Составляем уравнения, связывающие переменные величины x, y и z:

$$K_{p_3} = \frac{x^2 \cdot P}{y \cdot 100} \quad (8)$$

$$x + y + z = 100 \quad (9)$$

Третье уравнение определяет содержание азота в смеси. На образование 1 моля CO<sub>2</sub> расходуется 1 моль O<sub>2</sub>, а на образование 1 моля CO—0,5 моля O<sub>2</sub>. Для обогащенного кислородом воздуха вводим обозначение:

$$\gamma = \frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = \frac{(\%N_2)}{(\%O_2)}$$

т. е. каждый моль O<sub>2</sub> вносит в смесь y молей N<sub>2</sub>. Поэтому третье уравнение имеет вид:

$$z = \frac{y}{2}x + xy \quad (10)$$

## Теория металлургических процессов

Решая систему уравнений (8) — (10), находим значение  $x$ , т. е. содержание  $\text{CO}$  в равновесной газовой смеси:

$$x = \frac{25(y + 2)}{(y + 1)} \cdot \frac{K_{p3}}{P} \cdot \left[ \sqrt{1 + \frac{16(y + 1)}{(y + 2)^2} \cdot \frac{P}{K_{p3}}} - 1 \right] \quad (11)$$

Далее из уравнения (8) находим величину  $y$ , а из уравнения (9) — величину  $z$ .

Для нахождения относительного содержания  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в составе смеси, воспользуемся соотношением:

$$(\% \text{CO})_{\text{отн}} = \frac{\% \text{CO}}{\% \text{CO} + \% \text{CO}_2} \cdot 100 \quad (12)$$

$$(\% \text{CO}_2)_{\text{отн}} = 100 - (\% \text{CO})_{\text{отн}} \quad (13)$$

Значение равновесного давления кислорода в газовой смеси находим из условий равновесия реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  для заданной температуры и давления.

Константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{(\% \text{CO}_2)^2 \cdot 100}{(\% \text{CO})^2 \cdot (\% \text{O}_2) \cdot P} \quad (14)$$

Равновесное давление кислорода в газовой смеси

$$P_{\text{O}_2} = \frac{(\% \text{O}_2) \cdot P}{100} = \frac{\left(\frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}}\right)^2}{K_p} \quad (15)$$

Значение кислородного потенциала для равновесной газовой смеси  $\text{CO}—\text{CO}_2$  в присутствии твердого углерода определяем по уравнению

$$\pi_{\text{O}} = 19,155 T L g P_{\text{O}_2} \quad (16)$$

Для заданных значений температуры и давления кислородный потенциал газовой фазы, состоящей из  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , в присутствии твердого углерода можно определить по равновесному отношению

## Теория металлургических процессов

CO<sub>2</sub>/CO для реакции газификации твердого углерода. Условная схема равновесия для этого случая имеет следующий вид:



т. е. углерод однозначно задает отношение CO<sub>2</sub>/CO в газовой фазе и уже применительно к этому отношению CO<sub>2</sub>/CO устанавливается соответствующее равновесное давление кислорода в газовой фазе.

Из двух реакций взаимодействия углерода с кислородом (1) и (2), в условиях высоких температур (выше 900 °С), когда химическое сродство углерода к кислороду очень велико и монооксид углерода стабилен, развивается преимущественно реакция (2) с образованием монооксида углерода. Поэтому кислородный потенциал газовой фазы в присутствии твердого углерода можно определить из следующего выражения для константы равновесия реакции:

$$K_{P_2} = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}} \quad (17)$$

Ввиду очень малого равновесного давления кислорода в системе парциальное давление CO в газовой фазе можно принять равным общему давлению: P<sub>CO</sub> ≈ P. Тогда равновесное давление кислорода P<sub>O<sub>2</sub></sub> = P<sup>2</sup>/K<sub>P<sub>2</sub></sub>.

После преобразований получим выражение для кислородного потенциала газовой фазы в контакте с твердым углеродом при высокой температуре:

$$\begin{aligned}
 \pi_{O(C/CO)} &= RT \ln P_{O_2} = 2RT \ln P - RT \ln K_{P_2} \\
 &= \Delta G_2^0 + 2RT \ln P
 \end{aligned} \quad (18)$$

Используя выражение для температурной зависимости реакции взаимодействия углерода с кислородом с образованием CO находим:

$$\begin{aligned}
 \pi_{O(C/CO)} &= -221120 + T(38,31 \lg P \\
 &\quad - 179,75
 \end{aligned} \quad (19)$$



На рис. 1 показана температурная зависимость кислородного потенциала газовой фазы из монооксида углерода в контакте с твердым углеродом при различном давлении. Как видно из рис. 1, с повышением температуры кислородный потенциал газовой фазы уменьшается. Повышение давления в системе приводит к увеличению кислородного потенциала газовой фазы.

Для более низких температур, когда взаимодействие углерода с кислородом определяется развитием реакции (1) и в качестве продукта реакции образуется в основном  $\text{CO}_2$ , расчет кислородного потенциала газовой фазы в присутствии твердого углерода можно производить по основе выражения для константы равновесия реакции (1):

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \quad (20)$$

Поскольку равновесное давление кислорода в системе очень мало, принимаем, что  $P_{\text{CO}_2} \approx P$  и определяем величину равновесного давления кислорода:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{P}{K_{p_1}}$$

По аналогии с предыдущим случаем получим:

$$\begin{aligned} \pi_{\text{O}(C/\text{CO})} &= RT \ln P_{\text{O}_2} = 2RT \ln P - RT \ln K_{p_2} \\ &= \Delta G_1^0 + 2RT \ln P \end{aligned}$$

### Порядок выполнения работы

*Вариант 1.* Определить равновесный состав газовой смеси для реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  для следующих условий: давление в газовой фазе равно  $10^5$  Па, температура  $750^\circ\text{C}$

Определим значение константы равновесия реакции газификации углерода для заданной температуры, используя следующее уравнение зависимости константы равновесия реакции (3) от температуры:

## Теория металлургических процессов

$$\lg K_{p_3} = -\frac{9001}{T} + 9,28$$

Для температуры 750°C (1023 К):  $\lg K_{p_3} = 0,4814$ ;  $= 3,029$ .

Содержание CO в равновесной газовой смеси CO—CO<sub>2</sub> при температуре 750°C и различном давлении определим по уравнению (7). Для давления  $P=10^4$  Па находим:

$$(\%CO) = 50 \cdot \frac{3,029 \cdot 10^5}{10^4} \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{10^4}{10^5 \cdot 3,029}} - 1 \right] = 96,90\%$$

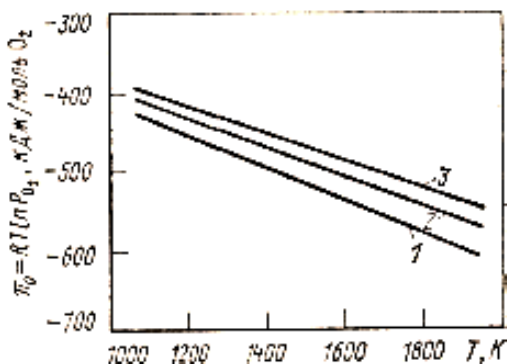


Рис. 1 – Влияние давления и температуры на кислородный потенциал газовой фазы на монооксид углерода с твердым углеродом

*Вариант 2.* Определить состав равновесной газовой смеси, полученной при взаимодействии обогащенного кислородом воздуха с твердым углеродом для заданных условия рассчитать равновесное давление кислорода в газовой смеси.

Условия:

- состав обогащенного воздуха; N<sub>2</sub>—76%, O<sub>2</sub> = 24%;
- общее давление в системе  $P'=0,5 \cdot 10^5$  Па;
- расчет произвести для шести температур в интервале 700—950 °С.

Исходные данные для расчета приводим в виде таблицы 2. (см. Приложение).

Для определения равновесного состава газовой смеси, находим соотношение между азотом и кислородом в обогащенном воздухе:

## Теория металлургических процессов

$$\gamma = \frac{76}{24} = 3,1667$$

Пользуясь уравнением, находим значения  $K_{P_3}$  Для шести заданных температур:

|           |      |      |      |       |       |       |
|-----------|------|------|------|-------|-------|-------|
| T, K      | 973  | 1023 | 1073 | 1123  | 1173  | 1223  |
| $K_{P_3}$ | 1,07 | 3,03 | 7,79 | 18,40 | 40,41 | 83,22 |

Подставляя величины  $P = P' \cdot 10^5$  и  $y$  в уравнение (11), получим расчетное уравнение для определения значений  $x$  при заданных температурах:

$$x = \frac{25(3,1667 + 2)}{(3,1667 + 1)} \cdot \frac{K_{P_3}}{0,5} \left[ \sqrt{1 + \frac{16(3,1667 + 1)}{(3,1667 + 2)^2} \cdot \frac{0,5}{K_{P_3}}} - 1 \right]$$

$$= 62K_{P_3} \left[ \sqrt{1 + \frac{1,2487}{K_{P_3}}} - 1 \right]$$

Подставляя в полученное уравнение найденные ранее значения  $K_{P_3}$ , находим значения  $x$  для шести заданных температур.

Подставляя значение  $P = P' \cdot 10^5$  в уравнение (8), получим расчетное уравнение для определения величин  $y$  при заданных температурах:

$$y = \frac{x^2}{K_{P_3}} \cdot \frac{0,5}{100} = 0,005 \frac{x^2}{K_{P_3}}$$

Находим значения  $y$  для найденных величин  $x$ . Подставляя полученные значения  $x$  и  $y$  в уравнение (8), находим

$$z = 100 - (x + y)$$

По уравнениям (12) и (13) определим относительное содержание CO и CO<sub>2</sub> в составе смеси для заданных температур. Результаты расчета сводим в табл. 1 [ $P'_{O_2}$  (Па) =  $P_{O_2} \cdot 10^5$ ]

Определение равновесного давления кислорода в газовой смеси CO—CO<sub>2</sub> производим путем подстановки в уравнение (15) значений концентраций CO и CO<sub>2</sub> для соответствующих температур:

$$P_{O_2} = \frac{\left(\frac{\%CO_2}{\%CO}\right)^2}{K_p} = \frac{\left(\frac{y}{x}\right)^2}{K_p}$$

Расчет значений  $K_p$  производим по уравнениям:

$$\lg K_p = \frac{29566}{T} - 9,16$$

Результаты расчета сводим в табл. 1 [ $P'_{O_2}$  (Па) =  $P_{O_2} \cdot 10^5$ ]

Таблица 1 – Результаты расчета равновесных характеристик газовой фазы для реакции газификации углерода

| № п/п | t, °C | T, K | Состав равновесной газовой смеси, % |                 |                | Относительное содержание, % |                 | $P'_{O_2}$ , Па       | $\lg P'_{O_2}$ |
|-------|-------|------|-------------------------------------|-----------------|----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|----------------|
|       |       |      | CO                                  | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO                          | CO <sub>2</sub> |                       |                |
| 1     | 700   | 973  | 31,32                               | 4,58            | 64,10          | 87,2                        | 12,8            | $1,28 \cdot 10^{-18}$ | -17,89         |
| 2     | 750   | 1023 | 35,39                               | 2,78            | 62,54          | 94,5                        | 5,5             | $6,19 \cdot 10^{-17}$ | -17,21         |
| 3     | 800   | 1073 | 37,27                               | 0,89            | 61,84          | 97,7                        | 2,3             | $2,31 \cdot 10^{-17}$ | -16,69         |
| 4     | 850   | 1123 | 38,07                               | 0,39            | 61,54          | 99,0                        | 1,0             | $7,27 \cdot 10^{-17}$ | -16,14         |
| 5     | 900   | 1173 | 38,42                               | 0,18            | 61,40          | 99,5                        | 0,5             | $2,02 \cdot 10^{-16}$ | -15,69         |
| 6     | 950   | 1223 | 38,56                               | 0,09            | 61,35          | 99,8                        | 0,2             | $5,25 \cdot 10^{-16}$ | -15,28         |

## Приложение

Таблица 2 – Задания для расчета

| Состав обогащенного воздуха, % |                | Температура, °C |     |     |     |     |     | Давление $P'$ , Па |
|--------------------------------|----------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------|
| N <sub>2</sub>                 | O <sub>2</sub> | Вариант         |     |     |     |     |     |                    |
|                                |                | 1               | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |                    |
| 76                             | 24             | 700             | 750 | 800 | 850 | 900 | 950 | $0,5 \cdot 10^5$   |

### Список использованных источников

1. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986
2. Казачков Е.А. Расчеты металлургических реакций. М.: Металлургия, 1988 с.30-36

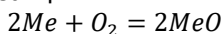
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

### Цель работы

Изучить основные термодинамические характеристики реакций образования и диссоциации оксидов металлов

### Общие сведения

Одной из широко применяемых характеристик прочности оксидов металлов является стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  образования оксида по реакции:



Для условий, когда металл и оксид являются чистыми фазами и не образуют растворов,  $\Delta G^\circ$  связано с равновесным давлением кислорода в системе простым соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{1}{(P_{O_2})_{MeO}} = RT \ln (P_{O_2})_{MeO} \quad (1)$$

Чем прочнее оксид металла, тем меньше величина  $(P_{O_2})_{MeO}$  и тем больше отрицательное значение  $\Delta G^\circ$  для реакции его образования. Используя значения  $\Delta G^\circ$  для реакций образования различных оксидов, можно сравнивать их прочность при различных температурах.

Величина  $\Delta G^\circ$  связана также с изменением энтальпии а энтропии уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (2)$$

Поскольку  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  изменяются с температурой и соответственно с изменением общей теплоемкости системы и результате реакции ( $\Delta c_p$ ), величина  $\Delta G_T^\circ$  может рассчитаться как функция температуры по уравнению:

## Теория металлургических процессов

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{293}^T \Delta c_p dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (3)$$

Что уравнение справедливо только для случая, когда в рассматриваемом интервале температур 298— $T$  нет фазовых превращений. Если же в интервале температур 298— $T$  какое-либо из участвующих в реакции веществ претерпевает фазовые превращения, то это нужно учитывать, вводя дополнительные члены, связанные с изменением энтальпии и энтропии при фазовых превращениях. Поскольку величина  $\Delta c_p$  для реакций образования оксидов металлов обычно невелика, зависимость  $\Delta G^0$  от температуры, слегка криволинейна. Она часто выражается эмпирическим уравнением вида:

$$\Delta G^0 = A + BT \lg T + CT \quad (4)$$

где постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$  выбираются так, чтобы обеспечить точное совпадение с экспериментальными данными яри трех температурах: 300, 700 и 1200 К.

Следует отметить, что для области температур выше 1200 °С большинство констант равновесия, по которым определяют значения  $\Delta G^0$ , установлено с точностью менее чем  $\pm 5$  %. Если же принимать во внимание результаты, полученные разными исследователями, то погрешность определения  $\Delta G^0$  составит около  $\pm 10$ —15%. Так, по данным О. Кубашевского при температуре 1400 °С наименьшая погрешность определения  $\Delta G^0$  соответствует  $\pm 1000$ —1700 Дж. Поэтому часто  $\Delta G^0$  представляют как линейную функцию температуры уравнением типа:

$$\Delta G_T^0 = \Delta \tilde{H}^0 - T \Delta \tilde{S}^0 \quad (5)$$

где  $\Delta \tilde{H}^0$  и  $\Delta \tilde{S}^0$  являются средними значениями  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  в диапазоне температур, для которого применяется уравнение.

Различия в значениях  $\Delta G_T^0$ , полученных расчетом по более сложным или более простым уравнениям, обычно невелики.

Следует отметить, что различия между  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta \tilde{H}^0$  и между  $\Delta S_T^0$  и  $\Delta \tilde{S}^0$  обычно намного больше, чем различия между значениями  $\Delta G_T^0$ , полученными расчетом по уравнениям (4) и (5).

Удобной характеристикой термодинамических свойств оксида, особенно для сложных оксидных систем, является величина кислородного потенциала оксида. Она обозначается  $\pi_{0(MeO)}$  и равна кислородному потенциалу газовой фазы, находящейся в равновесии с оксидной и металлической фазами:

$$\pi_{0(MeO)} = \pi_{0(r.f.)} = RT \ln(P_{O_2})_{(MeO)} \quad (6)$$

В то же время кислородный потенциал оксида численно равен стандартному изменению свободной энергии для реакции образования оксида, что позволяет сопоставлять эти характеристики на одном графике в масштабе значений  $\Delta G^0$ .

Чрезвычайно полезной для анализа различных процессов с участием оксидов металлов является возможность показать на одной диаграмме, как изменяются с температурой значения  $\Delta G^0$  для реакций образования оксидов различных металлов (см. Приложение, рис. 1).

Линии, характеризующие изменение  $\Delta G^0$  с температурой для различных оксидов, имеют изменение наклона в точках плавления или кипения металла или оксида.

Температура фазовых превращений при которых изменяется наклон линий  $\Delta G^0$  отмечены на этих линиях точками с обозначениями для металлов: плавление — П, кипение - К, сублимация — С. Соответствующие обозначения для фазовых превращений оксидов взяты в рамку. Наклон прямых соответствует величине  $-\Delta S^0$ , а пересечение линий с ординатой температуры абсолютного нуля дает значение  $-\Delta H^0$ .

Используя диаграмму (рис. 1, приложение), можно легко сравнить прочность различных оксидов: чем ниже располагается линия для  $\Delta G^0$  на диаграмме, тем более прочным является данный оксид. По диаграмме можно определить условия окисления чистого металла газовой фазой с заданным парциальным давлением кислорода. Для этого соединяют точку «О» на диаграмме с точкой на линии  $\Delta G^0$  для реакции образования оксида при заданной температуре. Соответствующее равновесное давление кислорода находим на продолжении этой прямой (по шкале  $P_{O_2}$ , на диаграмме).

Диаграмма зависимости  $\Delta G^0$  реакции образования оксидов от температуры позволяет также определить условия окисления чистого металла газовыми смесями CO—CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O с заданным отношением CO/CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Для этой цели на диаграмме приведены две шкалы, характеризующие изменение с температурой кислородных потенциалов газовых смесей CO—CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O различного состава. Соединяя точки С и Н на ординате нулевого значения температуры с соответствующими значениями отношения CO/CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O на дополнительных шкалах рис. 1 находим линии для изменения с температурой кислородных потенциалов газовых смесей. Далее сопоставляем значения кислородных потенциалов газовых

смесей и кислородных потенциалов соответствующих оксидов. Газовая фаза будет окислительной по отношению к металлу, если кислородный потенциал газовой фазы будет больше, чем кислородный потенциал оксида данного металла.

$$\pi_{0(MeO)} < \pi_{0(r.ф.)}$$

### Порядок выполнения работы

**Вариант 1.** Определить с помощью диаграммы зависимости  $\Delta G^0$  от температуры для реакций образования оксидом значения равновесных давлений кислорода в системе металл— оксид при температуре 1200 К для систем Fe—FeO и Cr—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для этих же условий по диаграмме определить значение кислородных потенциалов FeO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 2 приведена диаграмма зависимости  $\Delta G^0$  от температуры для реакций образования оксидов FeO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расчете на 1 моль O<sub>2</sub>. На сплошных линиях, характеризующих значения  $\Delta G^0$  для реакций образования указанных оксидов, нанесены точки, отвечающие температурам фазовых превращений — плавлению оксида (буква П в квадратной рамке) и плавлению металла (буква П без рамки). На этих же линиях отмечены точки а и б, соответствующие заданной температуре 1200 К. Из точки «0» че рез точки а и б проводим прямые линии и продолжаем их до пересечения со шкалой  $P_{O_2}$ . Точки пересечения этих прямых со шкалой  $P_{O_2}$  соответствуют равновесному давлению кислорода в системе металл — оксид. Для системы Fe— FeO это равновесное давление кислорода составляет около  $5 \cdot 10^{-11}$  Па. Для системы Cr—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равновесное давление кислорода равно  $10^{-19}$  Па. Точки а и б на линиях зависимости  $\Delta G^0$  от температуры для реакций образования оксидов соответствуют значения кислородных потенциалов оксидов FeO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для случая, когда в системе не образуются растворы. Из рис. 2 следует, что кислородные потенциалы рассматриваемых оксидов при температуре 1200 К равны:

$$P_{3(FeO)} = -380 \text{ кДж/моль } O_2$$

$$\pi_{0(Cr_2O_3)} = -556 \text{ кДж/моль } O_2$$

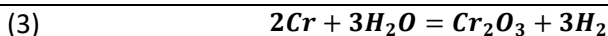
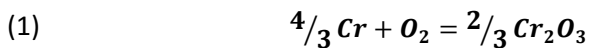
**Вариант 2.** Каким должно быть отношение  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  в газовой фазе, чтобы не происходило окисление хрома при температуре 1600 К? Задачу решить графическим и аналитическим методом.

Для графического решения задачи о нахождении отношения  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  для без окислительного нагрева хрома воспользуемся диаграммой рис. 1. На рис. 3 приведен участок этой диаграммы с линией  $\Delta G^0$  для реакции окисления хрома и шкалой отношений



## Теория металлургических процессов

$P_{H_2}/P_{H_2O}$ . Соединим точку Н на ординате нулевого значения температуры с точкой а на линии  $\Delta G^0$ , отвечающей температуре 1600 К и продолжим прямую линию до пересечения со шкалой отношений  $P_{H_2}/P_{H_2O}$ . Получим значение  $P_{H_2}/P_{H_2O}=5,5 \cdot 10^2$  отвечающее условиям совместного равновесия реакций (1) и (2) или равновесию реакции (3):



Реакцию (3) получаем алгебраическим суммированием реакций (1) и (2):

$$(3) = \frac{3}{2} (1) - \frac{3}{2} (2)$$

Для аналитического решения задачи определяем температурную зависимость кислородного потенциала для  $Cr_2O_3$  и кислородного потенциала газовой смеси  $H_2/H_2O$ .

Для реакции  $2Cr_T + \frac{3}{2} O_2 = Cr_2O_{3T}$  из Приложения 1 находим:

$$\Delta G^0 = -1110884 + 247,48 \cdot T (1173 - 1923 K)$$

Кислородный потенциал  $Cr_2O_3$  численно равен значению  $\Delta G^0$  для реакции образования  $Cr_2O_3$  при участии  $O_2$ . Для реакции  $\frac{4}{3} Cr + O_2 = \frac{2}{3} Cr_2O_3$  получим:

$$\pi_{0(Cr_2O_3)} = \frac{2}{3} \Delta G^0 = \frac{2}{3} (-1110889 + 247,48T) = -740589 + 164,99T$$

Для кислородного потенциала газовой смеси  $H_2/H_2O$  [уравнение (3)];

$$\pi_{0(H_2/H_2O)} = -492230 + 108,24T - 39,31T \lg(P_{H_2}/P_{H_2O})$$

Условие без окислительного нагрева соответствует неравенство вида

$$\pi_{0(Cr_2O_3)} \geq \pi_{0(H_2/H_2O)}$$

Подставляем вместо  $\pi_{0(Cr_2O_3)}$  и  $\pi_{0(H_2/H_2O)}$  уравнения, связывающие эти величины с температурой, для заданной температуры 1600 К получим:

$$-740589 + 164,99 \cdot 1600 \geq -492230 + 108,24 \cdot 1600 - 38,31 \cdot 1600 \lg(P_{H_2}/P_{H_2O})$$

Таким образом, результаты графического и аналитического решения практически совпадают.

## Приложение

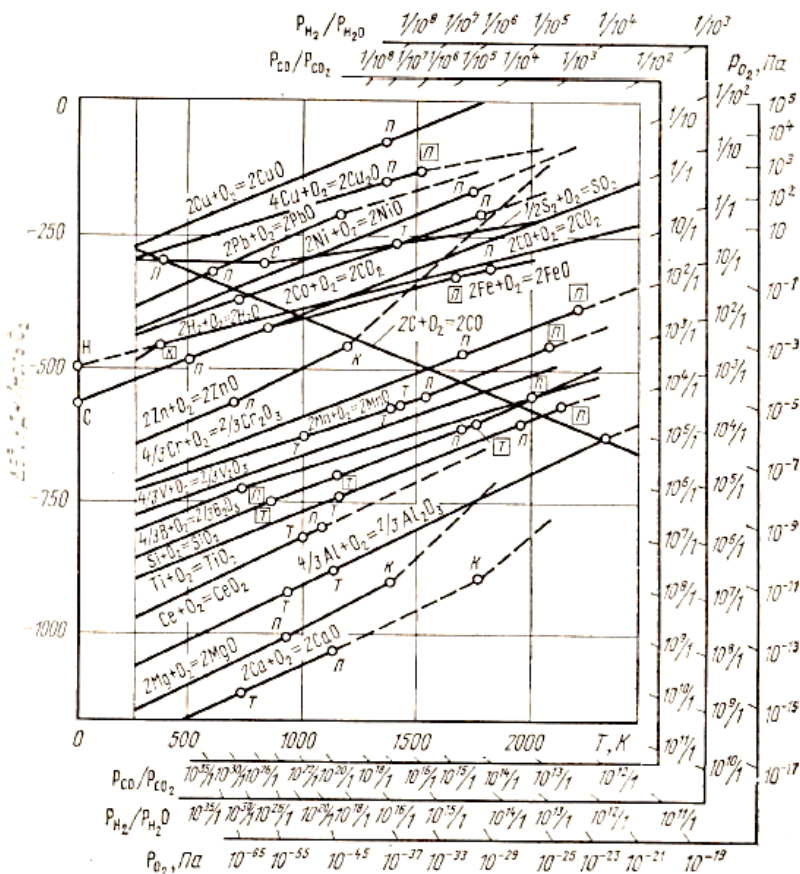


Рис. 1 - Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса «ли реакций образования оксидов металлов

## Теория металлургических процессов

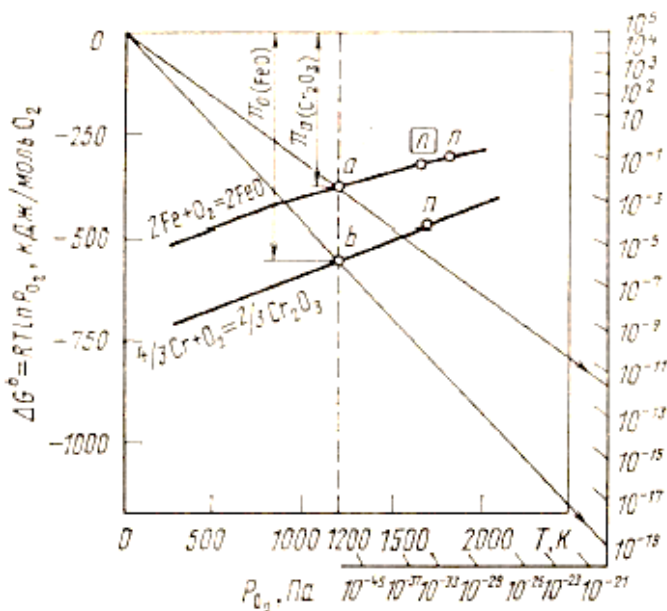
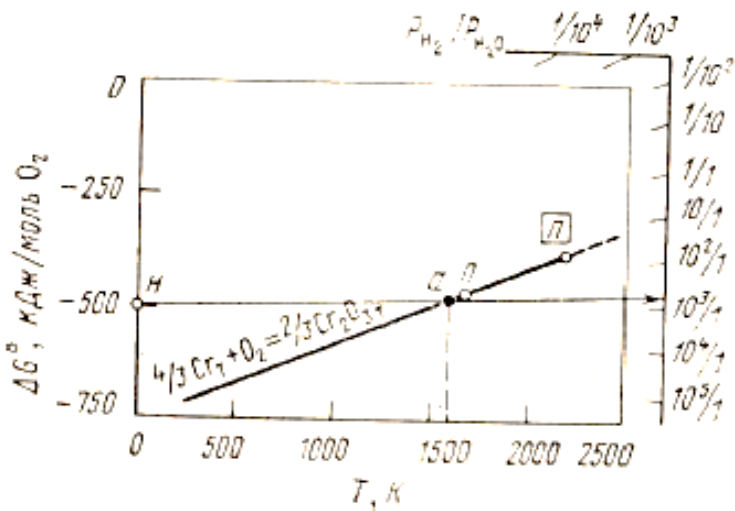


Рис. 2 - Определение равновесного давления кислорода в системах Fe—FeO и Cr—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью диаграммы зависимости  $\Delta G^0$  от температуры



## Теория металлургических процессов

Рис. 3 –Графический метод определения отношения  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  для без окислительного нагрева хрома

Таблица 1 – задания для расчета

| Вариант        | 1    | 2    |
|----------------|------|------|
| Температура, С | 1250 | 1570 |
|                | 1260 | 1580 |
|                | 1270 | 1590 |
|                | 1280 | 1610 |

### Литература

- 1 Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986
- 2 Казачков Е.А. Расчеты металлургических реакций. М.: Металлургия, 1988 с.49-55

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ КАРБОНАТОВ

### Цель работы

Изучить процессы диссоциации и образования карбонатов и провести соответствующий расчет

### Общие сведения

При нагреве углекислых солей металлов (карбонатов) происходит распад их на более простые молекулы. Например, карбонат  $MeCO_3$  при нагреве до высоких температур может диссоциировать по эндотермической реакции:



Если карбонат и оксид металла существуют в виде чистых кристаллических фаз и не образуют твердых растворов, то константа равновесия реакции численно равна равновесному давлению  $CO_2$  в газовой фазе:

$$K'_P = P_{CO_2} \quad (1)$$

Это равновесное давление  $CO_2$  называют упругостью диссоциации карбоната или равновесным давлением диссоциации карбоната. Величина упругости диссоциации карбоната зависит от температуры и от термодинамической прочности самого карбоната. Количественной характеристикой прочности карбоната может служить величина упругости диссоциации при заданной температуре, а также изменение энергии Гиббса для реакции образования карбоната.

Реакция диссоциации карбоната возможна при условии, что значение упругости диссоциации карбоната  $P_{CO_2}$ , будет больше, чем парциальное давление  $CO_2$  в окружающей среде  $p_{CO_2}$ :

$$P_{CO_2} > p_{CO_2} \quad (2)$$

Однако интенсивное разложение карбоната при нагреве начинается тогда, когда величина упругости диссоциации карбоната становится больше, чем общее давление  $P$  в газовой фазе:

$$P_{CO_2} > P \quad (3)$$

Температура, при которой упругость диссоциации карбоната становится равной парциальному давлению  $CO_2$  в газовой фазе  $\{P_{CO_2} = p_{CO_2}\}$  называется температурой начала разложения карбоната. Температура, при которой упругость диссоциации карбоната

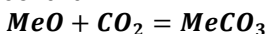
становится равной общему давлению в системе, называется температурой химического кипения.

### Порядок выполнения работы

Для расчета упругости диссоциации карбонатов при различных температурах, пользуются зависимостью:

$$\lg P_{CO_2} = \frac{A}{T} + B \quad (4)$$

Эта зависимость может быть получена из выражения для  $\Delta G^0$  реакции образования карбоната:



$$K_p = \frac{1}{P_{CO_2}}$$

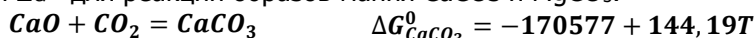
$$\lg K_p = -\lg P_{CO_2} = -\frac{\Delta G^0}{19,155T}$$

$$\lg P_{CO_2} = \frac{\Delta G^0}{19,155T} = \frac{M + NT}{19,155T} = \frac{M}{19,155T} + \frac{N}{19,155T} \quad (5)$$

Подставляя вместо М и N соответствующие численные значения из справочных таблиц для  $\Delta G^0$  реакций образований карбонатов, находим коэффициенты А и В в уравнение (4).

*Вариант 1.* Определить температуру, при которой упругость диссоциации карбонатов  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  будет равна  $1,3 \cdot 10^5$  Па.

Зависимость упругости диссоциации от температуры для карбонатов  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  находим из уравнения температурной зависимости  $\Delta G^0$  для реакций образования  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ .



В соответствии с уравнением (5) находим:

$$(\lg P_{CO_2})_{CaCO_3} = -\frac{170577}{19,155T} + \frac{144,19}{19,155} = -\frac{8905}{T} + 7,53$$

$$(\lg P_{CO_2})_{MgCO_3} = -\frac{5786}{T} + 6,27$$

Подставляя в полученные выражения вместо  $P_{CO_2}$  значение давления  $1,3 \cdot 10^5$  Па, находим, что для карбоната  $CaCO_3$  указанное давление достигается при температуре:

$$T = \frac{A}{\lg P_{CO_2} - B} = \frac{-8905}{\lg \left( \frac{1,3 \cdot 10^5}{10^5} \right) - 7,53} = 1200 \text{ K}$$

## Теория металлургических процессов

Для карбоната магния значение упругости в  $1,3 \cdot 10^5$  Па достигается при температуре:

$$T = \frac{-5786}{\lg\left(\frac{1,3 \cdot 10^5}{10^5}\right) - 6,27} = 940 \text{ K}$$

Таким образом, для менее прочного карбоната соответственно ниже и температура, при которой достигается одно и то же значение упругости диссоциации.

*Вариант 2.* Определить температуру начала разложения карбоната  $\text{CaCO}_3$  в атмосфере продуктов горения топлива, если содержание  $\text{CO}_2$  в отходящих газах составляет 12%. Общее давление в газовой фазе  $P = 1,1 \cdot 10^5$  Па.

Используем зависимость упругости диссоциации карбоната кальция от температуры, полученную в предыдущем примере:

$$(\lg P_{\text{CO}_2})_{\text{CaCO}_3} = -\frac{8905}{T} + 7,53$$

Для заданного содержания  $\text{CO}_2$  в газовой фазе и общего давления  $P = 1,1 \cdot 10^5$  Па парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{\% \text{CO}_2}{100} P = \frac{12}{100} \cdot 1,1 \cdot 10^5 = 0,132 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Равновесное давление диссоциации карбоната кальция, равное  $0,132 \cdot 10^4$  Па достигается при температуре

$$T = \frac{-8905}{\lg\left(\frac{0,132 \cdot 10^4}{10^5}\right) - 7,53} = 1059 \text{ K}$$

*Вариант 3.* По экспериментальным данным для одного из образцов природного карбоната кальция равновесное давление диссоциации имеет следующие значения при различных температурах:

|                              |                     |                     |                  |                    |
|------------------------------|---------------------|---------------------|------------------|--------------------|
| $t, ^\circ\text{C}$          | 709                 | 762                 | 804              | 868                |
| $P_{\text{CO}_2}, \text{Па}$ | $0,0696 \cdot 10^3$ | $0,1756 \cdot 10^4$ | $3,0 \cdot 10^4$ | $6,921 \cdot 10^4$ |

Определить: 1) среднее значение  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для указанного диапазона температур; 2) коэффициенты  $A$  и  $B$  в уравнении зависимости логарифма равновесного давления диссоциации от температуры; 3) температуру, при которой равновесное давление диссоциации равно  $10^5$  Па.

Зависимость равновесного давления диссоциации карбоната от температуры определяется выражением

$$\lg P_{\text{CO}_2} = \frac{A}{T} + B$$

где

## Теория металлургических процессов

$$A = -\frac{\Delta H}{19,155}$$

$$B = -\frac{\Delta S}{19,155}$$

$$P_{CO_2} = \frac{P'_{CO_2}}{10^5}$$

при условии, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  выражены в Дж, а  $P'_{CO_2}$  - в Па.

Для нахождения коэффициентов А и В строим график зависимости  $lgP_{CO_2}$  от обратной температуры по опытным данным.

Необходимые данные для построения графика приведены в табл. 1.

Через экспериментальные точки проводим усредненную прямую (рис. 1), которую можно провести на глаз через середину массива точек или воспользоваться методом наименьших квадратов. По обе стороны от массива опытных, точек выбираем две произвольные точки I и II на усредненной прямой и определяем их координаты.

Таблица 1 - Пересчет опытных данных по зависимости равновесного! давления диссоциации карбоната кальция от температуры

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, \text{K}$ | $P_{CO_2} = \frac{P'_{CO_2}}{10^5}$ | $\frac{10^3}{T}$ | $lgP_{CO_2}$ |
|---------------------|---------------|-------------------------------------|------------------|--------------|
| 703                 | 976           | 0,0696                              | 1,0246           | -1,1574      |
| 762                 | 1035          | 0,1756                              | 0,9662           | -0,7555      |
| 804                 | 1077          | 0,3000                              | 0,9285           | -0,5229      |
| 868                 | 1141          | 0,6921                              | 0,8764           | -0,1598      |



## Теория металлургических процессов

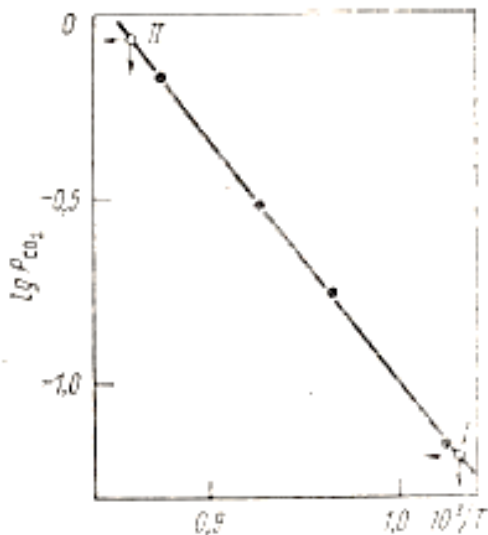


Рис. 1 - Зависимость равновесного значения  $lgP_{CO_2}$  для реакции диссоциации карбоната кальция от обратной температуры

Точка I:

$$\frac{10^3}{T} = 1,030$$

$$lgP_{CO_2} = -1,190$$

Точка II:

$$\frac{10^3}{T} = 0,860$$

$$lgP_{CO_2} = -0,065$$

Составляем два уравнения общего вида

$$lgP_{CO_2} = \frac{A}{T} + B$$

$$1,190 = A \cdot 1,030 + B$$

$$0,065 = A \cdot 0,860 + B$$

Решая совместно два уравнения, находим:

$$A = -7,38$$

$$B = 6,41$$

Таким образом, уравнение, связывающее логарифм равновесного давления диссоциации карбоната с температурой, имеет вид:

$$lgP_{CO_2} = -\frac{7380}{T} + 6,41 \quad (6)$$

## Теория металлургических процессов

Величину  $A$  умножили на  $10^3$ , так как в расчетах использовалось не значение  $1/T$ , а величина  $10^3/T$ . Находим среднее значение  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в интервале температур эксперимента:

$$\Delta H = -19,155 \cdot A = -19,155(-7380) = 141364 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S = 19,155 \cdot B = 19,155 \cdot 6,41 = 122,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Для нахождения температуры, при которой равновесное давление диссоциации карбоната равно  $10^5$  Па, подставим в уравнение (6) значение  $P_{CO_2} = \frac{10^5}{10^5} \lg P_{CO_2} = 0$ , тогда

$$0 = -\frac{7380}{T} + 6,41$$

$$T = 1511 \text{ К или } 878 \text{ }^\circ\text{C}$$

### Приложение

Таблица 1 – задания для расчета

| Вариант | Содержание $CO_2$ в отходящих газах |
|---------|-------------------------------------|
| 1       | 10%                                 |
| 2       | 11%                                 |
| 3       | 13%                                 |
| 4       | 14%                                 |
| 5       | 15%                                 |

### Литература

- 1 Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986
- 2 Казачков Е.А. Расчеты металлургических реакций. М.: Металлургия, 1988 с.40-44

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ТРУБНОЙ СТАЛИ, НАХОДЯЩЕЙСЯ ПОД РАФИНИРОВАННЫМ ШЛАКОМ

### Цель работы

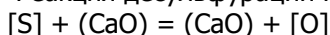
Ознакомление с процессами, происходящими при десульфурации стали, расчет конечной концентрации серы в трубной стали, сформулировать выводы о эффективности, с точки зрения десульфурации, таких управляющих воздействий как, например, регулирование уровня окисленности металла, шлаковый и температурный режимы реализации процесса.

### Общие сведения

#### Общая методика расчета десульфурации стали

Цель расчета десульфурации трубной стали (22ХГ2А, 32Г2А, 32Г2ФА, 30ХГМФА, 25ХГМА...) – это расчет конечной концентрации серы в трубной стали, состава ( %C, %Mn, %Si, %P, %S), находящейся под рафинировочным шлаком системы CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>.

Реакция десульфурации имеет вид:



Из выражения константы равновесия этой реакции  $K_1$  получим:

$$[S] = \frac{a_{CaS} \cdot a_O}{a_{CaO} \cdot K_1 \cdot f_S} = \frac{\chi_{CaS} \cdot \gamma_{CaS} \cdot (O) \cdot f_O}{\chi_{CaO} \cdot \gamma_{CaO} \cdot K_1 \cdot f_S}$$

где  $a_{CaS}$ ,  $a_{CaO}$ ,  $a_O$  – активность CaO, CaS, O;

$K_1$  – константа равновесия реакции десульфурации;

$f_S$  – коэффициент активности серы;

$f_O$  – коэффициент активности кислорода;

$\chi_{CaS}$ ,  $\chi_{CaO}$  – ионные доли CaS и CaO в шлаке;

$\gamma_{CaO}$ ,  $\gamma_{CaS}$  – коэффициенты активности.

Видно, что более полной десульфурации способствует высокая активность CaO в шлаке и серы в металле, низкая окисленность

## Теория металлургических процессов

системы  $(a_O)$ , а также пониженная активность CaS в шлаке. Из уравнения выше получим выражение для равновесного коэффициента распределения серы

$$L = (S)/[S].$$

При экспериментальном изучении распределения серы между жидким железом и шлаками системы CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> для коэффициента распределения  $L_{Fe}$  известно эмпирическое уравнение:

$$\log L_{cn} = 1,95 - 8760/T + 0,86 \cdot \left( \frac{(\%CaO) + 0,05(\%MgO)}{(\%SiO_2) + 0,6(\%Al_2O_3)} \right) + (Igf_S)^{cni} - (Iga_O)^{cni} \quad (1)$$

По известным значениям  $L_{cni}$  кратности шлака  $\lambda$ , начальному содержанию серы в стали  $[S]н$  и шлаке  $(S)н$  можно определить равновесную конечную концентрацию серы в стали  $[S]$ . Для этого составим и решим систему уравнений:

$$\begin{cases} L_{cni} = \frac{(S)}{[S]} \\ m_M \cdot [S]н + m_\omega \cdot (S)н = m_M \cdot [S] + m_\omega \cdot (S) \end{cases}$$

где  $m_M$  и  $m_\omega$  – массы металла и шлака.

$[S]н$  и  $(S)н$  – начальные концентрации серы в металле и шлаке.

Нижнее уравнение в системе является уравнением материального баланса и составлено при условии, что сера перераспределяется между металлом и шлаком и не выделяется в газовую фазу.

Если в ходе рафинирования величины  $m_M$  и  $m_\omega$  не изменяются, то получаем следующее решение системы уравнений:

$$[S]к = \frac{100 \cdot S_H}{100 + \lambda \cdot L_S} \quad (2)$$

где  $\lambda$  – кратность шлака, % ( $\lambda := \frac{m_M}{m_\omega} \cdot 100\%$ );

$L_S$  – коэффициент распределения серы в сплаве.

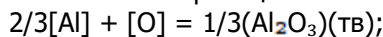
Степень десульфурации  $\eta$  равна:

## Теория металлургических процессов

$$\eta := \frac{S_H - S_K}{S_H} \cdot 100\% \quad (3)$$

По формуле (4.1) вычислим  $L_{\text{cнl}}$ . Для этого предварительно найдем  $a_{\text{O}} = [\text{O}] \cdot f_{\text{O}}$  и значение  $f_{\text{S}}$ . Расчет величины  $a_{\text{O}}$  зависит от содержания элементов – раскислителей (Mn, Si, Al) в стали.

Для стали, раскисленной алюминием, необходимо для расчета  $a_{\text{O}}$  использовать реакцию:



Температурная зависимость константы равновесия этой реакции равна:

$$\lg K_2 = \frac{21263}{T} - 6.8t, \text{ откуда определяем величину } K_2.$$

Запишем выражение константы равновесия:

$$K_2 = \frac{[a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}]^{1/3}}{(\text{Al})^{2/3} \cdot (f_{\text{Al}})^{2/3} \cdot a_{\text{O}}}$$

Если принять, что продукты раскисления металла представлены чистым глиноземом, то:

$$a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 1 - \text{активность } \text{Al}_2\text{O}_3 ;$$

$f_{\text{Al}}$  – коэффициент активности алюминия;

$[\text{Al}] = 0,05\%$  – содержания алюминия в стали.

Из этого уравнения получим:

$$a_{\text{O}} = [a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}]^{1/3} / ((\text{Al})^{2/3} \cdot (f_{\text{Al}})^{2/3} \cdot K_2)$$

Значение  $f_{\text{S}}$ ,  $f_{\text{Al}}$ , вычисляем по параметрам взаимодействия, например, для алюминия  $f_{\text{Al}}$  равно:

## Теория металлургических процессов

$$\lg f_{Al} = \sum_j \left[ \left[ (e^j)_{Al \cdot (\%j)} \right] + \sum_j \left[ \left[ (r^j)_{Al \cdot (\%j)} \right] + \dots \right] \right]$$

Где  $(e^j)_{Al}$  – параметр взаимодействия алюминия с другими элементами первого порядка;

$(r^j)_{Al}$  – параметр взаимодействия алюминия с другими элементами второго порядка;

$(\%j)$  – концентрация элемента, с которым алюминий взаимодействует.

Определив величину  $\lg f_{Al}$ , вычисляем  $f_{Al}$ .

Тогда можно вычислить значение  $a_{Al_2O_3} = \left[ a_{(Al_2O_3)} \right]^{\frac{1}{3}} / \left( (Al)^{\frac{2}{3}} \cdot (f_{Al})^{\frac{2}{3}} \cdot K_2 \right)$ .

Значение  $f_S$ , найденное по параметрам взаимодействия, равно:

$$\lg f_S = \sum_j \left[ \left[ (e^j)_{S \cdot (\%j)} \right] + \sum_j \left[ \left[ (r^j)_{S \cdot (\%j)} \right]^2 \right] + \dots \right]$$

где  $(e^j)_S$  – параметр взаимодействия серы с другими элементами первого порядка;

$(r^j)_S$  – параметр взаимодействия серы с другими элементами второго порядка;

$(\%j)$  – концентрация элемента, с которым сера взаимодействует.

$$\lg L_{cni} = 1,95 - 8760/T + 0,86 \cdot \frac{(\%CaO) + 0,05(\%MgO)}{(\%SiO_2) + 0,6(\%Al_2O_3)} + \lg f_S - \lg a_{Al_2O_3}$$

Откуда  $L_{cni}$ .

## Теория металлургических процессов

$$\text{Окончательно } [S]_к = \frac{100 S_H}{100 + \lambda \cdot L_S} .$$

**Порядок выполнения работы**

Проведем расчет конечной концентрации серы в стали состава ( C=0,7...0,8 %, Mn=0,8...0,9%, Si=0,2...0,3%, P=0,02...0,03%, S=0,015...0,02% ) в шлаке заданного состава (см. ниже его состава

$$(4) \quad S := \frac{100 S_H}{100 \lambda + L_S}$$

где:  $\lambda$  – кратность шлака, %

$$\lambda := \frac{m_{Me}}{m} * 10\% \quad \lambda = 3,9\%$$

– масса металла,  $m$  –

масса шлака,

$L_S$  – коэффициент распределения серы в шлаке,

$S_H$  – начальная концентрация серы,

$$S_H = 0,025\% .$$

**Для шлака системы CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> коэффициент распределения серы:**

$$\log(L_S) = 1,95 - \frac{8760}{T+0,86} + \frac{(\%CaO)+0,05 \cdot (\%MgO)}{(\%SiO_2)+0,6 \cdot (\%Al_2O_3)} + (Lgf_s) - (Lga_o) \quad (5)$$

Где:  $f_s$ – коэффициент активности серы,

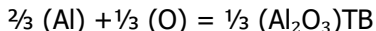
$f_o$ – коэффициент активности кислорода,

$a_o$ – окисленность системы, зависит от элементов окислителей (Mn, Si,Al) в стали.

$$a_o = (O) * f_o$$

$$T = 1873^\circ K (1600^\circ C)$$

**Раскисление стали алюминием по реакции:**



**Константа равновесия этой реакции:**

$$\lg K_2 = 21263/T - 6,86 = 21263/1873 - 6,86 = 4,49$$

$$K_2 = 30903 .$$

**Отражение константы равновесия:**

$$K_2 := \frac{[a \cdot (Al_2O_3)]^{\frac{1}{3}}}{(Ab)^{\frac{2}{3}} \cdot (f_{Al})^{\frac{2}{3}} \cdot a_o}$$

где:  $a_{Al_2O_3} = 1$ , – активность  $Al_2O_3$ ;  
 $f_{Al}$  – коэффициент активности Al;  
 $(Al) = 0,05\%$  – содержание алюминия в стали.

**Тогда:**

$$a_o := \frac{[a \cdot (Al_2O_3)]^{\frac{1}{3}}}{(Ab)^{\frac{2}{3}} \cdot (f_{Al})^{\frac{2}{3}} \cdot K_2}$$

(6)

**Определим коэффициент активности для Al:**

$$\begin{aligned} \lg f_{Al} &:= (e^c)_{Al} \cdot (\%C) + (e^S)_{Al} \cdot (\%S) + (e^{Si})_{Al} \cdot (\%Si) + e_{Al} \cdot (\%Al) + (r^c)_{Al} \cdot (\%C)^2 + r_{Al} \cdot (\%Al)^2 \\ &= 0,091 \cdot 0,7 + 0,03 \cdot 0,025 + 0,045 \cdot 0,005 + 0,25 \cdot 0,0056 - \\ &0,004 \cdot 0,7^2 - 0,001 \cdot 0,05^2 = -0,01025 \\ f_{Al} &= 1,0103; \\ &\text{см. табл. 1.} \end{aligned}$$

**Параметры взаимодействия 1–го и 2–го порядка для алюминия**

| Элемент<br>j | C      | S    | Mn | Si     | Al     |
|--------------|--------|------|----|--------|--------|
| $(e^j)_{Al}$ | 0,091  | 0,03 | –  | 0,0056 | 0,05   |
| $(r^j)_{Al}$ | –0,004 | –    | –  | –      | –0,001 |

**Значит  $f_{Al}$ ,  $K_2$ ,  $(AC)$  и  $a_{Al_2O_3}$  вычисляем по (5):**



$$a_0 = 1/0,05^{3/2} * 1,0103^{3/2} * 30903 = 0,000237.$$

**Аналогично, как и для fAl, определяем коэффициент активности серы f<sub>S</sub>:**

$$lgf_S = 0,035*0,05 + 0,11*0,7 - 0,028*0,025 - 0,026*0,8 + 0,063*0,25 + 0,0009*0,05^2 + 0,0058*0,7^2 = 0,00989.$$

См.табл.2.

**Параметры взаимодействия 1-го и 2-го порядка для серы**

| Элементы j | Al     | C      | Mn     | Si    | S      |
|------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| $(e^j)_S$  | 0,035  | 0,11   | -0,026 | 0,063 | -0,028 |
| $(r^j)_S$  | 0,0009 | 0,0058 | -      | -     | -      |

**Теперь вычисляем по формуле (4) lgL<sub>S</sub>:**

$$lgL_S = 1,95 - 760/1873 + 0,86*(43,71 + 0,05*11,75)/(22,64 + 0,6*16,9) + 0,00989 - lg(0,000237) = 2,17.$$

(CaO=43,71%; MgO = 11,75%; SiO<sub>2</sub> = 22,64%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 16,9% – состав шлака)

**Значение начальной концентрации серы (S<sub>n</sub>), кратности шлака λ = 3,9 и значение коэффициента распределения серы L<sub>S</sub> по формуле 3 вычисляем конечную концентрацию серы в металле:**

$$(S)_K = \frac{100 * S_n}{100 + \lambda * L_S} = \frac{100 * 0,0025}{100 + 3,9 * 117,49} = 0,0045\%.$$

**Вывод:** на десульфурацию стали, т.е. на её конечную концентрацию (S)<sub>K</sub>, влияют (раскрыть подробно эти три позиции):

1. уровень окисленности металла...
2. шлаковый состав и его кратность...
3. T° процесса ...

## Литература

1. Е.А. Казачков. Расчеты по теории металлургических процессов: Учебное пособие для вузов. –М.: Металлургия, 1988.- 288с.
2. С.И. Попель и др. Теория металлургических процнссов: Учебное пособие для вузов. –М. :Металлургия, 1996. – 463 с.

## Приложения

**Табл.1**  
**Параметры взаимодействия 1–го и 2–го порядка для алюминия**

| Элемент j    | C      | S    | Mn | Si     | Al     |
|--------------|--------|------|----|--------|--------|
| $(e^j)_{Al}$ | 0,091  | 0,03 | –  | 0,0056 | 0,05   |
| $(r^j)_{Al}$ | –0,004 | –    | –  | –      | –0,001 |

**Табл.2.**  
**Параметры взаимодействия 1–го и 2–го порядка для серы**

| Элементы j | Al     | C      | Mn     | Si    | S      |
|------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| $(e^j)_S$  | 0,035  | 0,11   | –0,026 | 0,063 | –0,028 |
| $(r^j)_S$  | 0,0009 | 0,0058 | –      | –     | –      |

**Табл.3.**  
**Задание для расчета**

| Вариант | Состав шлака, % |     |                  |                                | Начальная конц-я серы, % |
|---------|-----------------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------|
|         | CaO             | MgO | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                          |
|         |                 |     |                  |                                |                          |

## Теория металлургических процессов

|    |       |       |       |       |      |
|----|-------|-------|-------|-------|------|
| 1  | 43,70 | 11,75 | 22,64 | 21,90 | 0,02 |
| 2  | 42,70 | 12,75 | 21,64 | 22,90 |      |
| 3  | 41,70 | 13,75 | 20,64 | 23,90 |      |
| 4  | 40,70 | 14,75 | 19,64 | 24,90 |      |
| 5  | 44,70 | 10,75 | 23,64 | 20,90 |      |
| 6  | 45,70 | 9,75  | 24,64 | 19,90 |      |
| 7  | 46,70 | 8,75  | 25,64 | 18,90 |      |
| 8  | 47,70 | 7,75  | 26,64 | 17,90 |      |
| 9  | 43,70 | 11,75 | 22,64 | 21,90 | 0,03 |
| 10 | 42,70 | 12,75 | 21,64 | 22,90 |      |
| 11 | 41,70 | 13,75 | 20,64 | 23,90 |      |
| 12 | 40,70 | 14,75 | 19,64 | 24,90 |      |
| 13 | 44,70 | 10,75 | 23,64 | 20,90 |      |
| 14 | 45,70 | 9,75  | 24,64 | 19,90 |      |
| 15 | 46,70 | 8,75  | 25,64 | 18,90 |      |
| 16 | 47,70 | 7,75  | 26,64 | 17,90 |      |

## РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ЗАДАНЫХ УСЛОВИЙ

### Цель работы

Провести расчеты равновесных составов газовых смесей для заданных условий при высоких температурах

### Общие сведения

Свойства газовой фазы в различных металлургических системах определяются ее составом и развитием реакций взаимодействия компонентов газовой фазы с кислородом, углеродом и другими элементами, которые могут переходить в состав газовых молекул.

При высоких температурах развиваются также реакции диссоциации сложных газовых молекул с образованием более простых молекул, атомов и ионов.

Определение равновесного состава газовых смесей при высоких температурах производится на основе термодинамического анализа отдельных реакций между компонентами газовой смеси и учета общего равновесия в сложной системе.

Термодинамические характеристики реакций включают значения тепловых эффектов и величины  $\Delta O^{*}$  — стандартного изменения свободной энергии для соответствующих реакций.

Особенно важное значение для термодинамического анализа реакций при высоких температурах имеет величина  $\Delta G^0$  стандартное изменение энергии Гиббса для данной реакции или стандартное изменение свободной энергии для реакции. Зависимость  $\Delta G^0$  для различных реакций от температуры с достаточной точностью выражается формулой

$$\Delta G^0 = M + N \cdot T \quad (1)$$

Коэффициенты  $M$  и  $N$  для различных реакций приведены в Приложении 1. Эти коэффициенты определяются на основе обобщения экспериментальных данных по равновесиям различных реакций. Величины  $M$  и  $N$  близки к средним значениям тепловых эффектов ( $\Delta H$ ) и изменения энтропии ( $\Delta S$ ) для соответствующих реакций:

$$\Delta H \approx M$$

$$\Delta S \approx -N$$

Значения  $\Delta G^0$  используются для оценки химического сродства реагирующих веществ и прочности продуктов реакции при высоких

## Теория металлургических процессов

температурах, а также для расчета значений констант равновесия соответствующих реакций. Для этого используется зависимость вида

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (2)$$

Поскольку  $R=8,3192$  Дж/(моль·К)

$$\Delta G^0 = -8,3192 T \ln K_p \quad (3)$$

При переходе к десятичным логарифмам получаем

$$\Delta G^0 = -19,155 T \lg K_p \quad (4)$$

Для расчетов значений констант равновесия при высоких температурах, используются уравнения для температурной зависимости  $\Delta G_T^0$ , которые даны в приложении или находятся по справочникам термодинамических величин. Если в справочной таблице нет интересующей нас реакции, то соответствующую величину  $\Delta G^0$  находят путем комбинирования других реакций. Величины  $\Delta G^0$  и  $\Delta H^0$  обладают свойствами аддитивности, и с ними можно производить такие же алгебраические действия, как и с уравнениями самих химических реакций.

При высоких температурах в газовой фазе развиваются процессы термической диссоциации сложных молекул на более простые, а также на атомы и ионы.

Диссоциация сложных молекул в газовой фазе при высоких температурах оценивается степенью диссоциации ( $\alpha$ ), которая равна отношению числа распавшихся молекул к исходному числу молекул до диссоциации

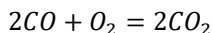
$$\alpha = \frac{n_{\text{расп}}}{n_{\text{исх}}} \quad (5)$$

Для определения степени диссоциации газообразного вещества при высоких температурах необходимо знать величину константы равновесия реакции диссоциации как функцию температуры, а также принять ту или иную модель процесса, происходящего в газовой смеси при нагреве.

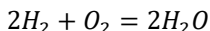
### Порядок выполнения работы

*Вариант 1.* Определить равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях  $\text{CO}-\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$  при одинаковом значении отношения  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 0,25$  и температуре 1600 °С.

Рассматриваем равновесие реакций горения окиси углерода и водорода:



## Теория металлургических процессов



Величины  $\Delta G^0$  для этих реакций как функции температуры выражаются уравнениями

$$\Delta G_T^0 = -566307 + 175,47T$$

$$\Delta G_T^1 = -493038 + 108,40T$$

Находим зависимость констант равновесия этих реакций от температуры:

$$\lg K_{p_1} = \lg \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}} = -\frac{\Delta G_1^0}{19,155T} = \frac{29564}{T} - 9,16$$

$$\lg K_{p_2} = \lg \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{25739}{T} - 5,66$$

Для заданной температуры константы равновесия имеют значения:

$$K_{p_1} = 4,22 \cdot 10^6$$

$$K_{p_2} = 1,21 \cdot 10^8$$

Из выражений для констант равновесия реакций горения CO и H<sub>2</sub> находим равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях:

$$(P_{O_2})_1 = \frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^2}{K_{p_1}}$$

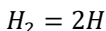
$$(P_{O_2})_2 = \frac{\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2}{K_{p_2}}$$

$$(P_{O_2})_{CO/CO_2} = \left[ \frac{(0,25)^2}{4,22 \cdot 10^6} \right] \cdot 10^5 = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$$

$$(P_{O_2})_{H_2/H_2O} = \left[ \frac{(0,25)^2}{1,21 \cdot 10^8} \right] \cdot 10^5 = 5,16 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$$

Таким образом, при одинаковом составе газовых смесей, равновесное давление кислорода в газовой смеси H<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O значительно меньше, чем для смеси CO—CO<sub>2</sub>. Это объясняется более высоким химическим сродством водорода к кислороду в области высоких температур.

*Вариант 2.* При нагреве водорода до высоких температур происходит частичная диссоциация молекул на атомы по реакции:



Определить степень диссоциации и состав газовой смеси при нагреве водорода до температур 2000 К и 3000 К при постоянном давлении  $P=10^5$  Па.

## Теория металлургических процессов

Пусть в исходном состоянии в газовой фазе содержится  $n$  молей  $H_2$ . При нагреве до высоких температур молекулярный водород частично диссоциирует. Обозначим степень диссоциации через  $\alpha$ . Тогда  $\alpha \cdot n$  молей молекулярного водорода разлагаются с образованием атомарного водорода. Образуется смесь, состоящая из  $(n - \alpha n)$  молей  $H_2$  и  $2\alpha n$  молей  $H$  поскольку один моль  $H_2$  дает два моля  $H$ .

Общее количество молей  $H_2$  и  $H$  в смеси будет равно:

$$\sum n = (n - \alpha n) + 2\alpha n = n + \alpha n$$

Мольная доля каждого компонента смеси составит:

$$N_{H_2} = \frac{n - \alpha n}{n + \alpha n} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

$$N_H = \frac{2\alpha n}{n + \alpha n} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

Выразим константу равновесия реакций диссоциации водорода через мольные доли компонентов смеси:

$$K_p = \frac{P_H^2}{P_{H_2}} = \frac{N_H^2}{N_{H_2}} P = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} P = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P$$

Из этого уравнения определяем степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}} \quad (6)$$

Состав газовой фазы при высокой температуре определяется по значениям мольных долей компонентов, выраженных через степень диссоциации:

$$(\%H_2) = N_{H_2} \cdot 100$$

$$(\%H) = N_H \cdot 100$$

Зависимость константы равновесия реакции диссоциации водорода на атомы от температуры находим, используя температурную зависимость ЛС<sup>^</sup>. для этой реакции (Приложение 1):

$$\lg K_p = -\frac{23406}{T} + 6,234$$

Для температуры 2000 К находим:

$$\lg K_{p(2000)} = -5,469$$

$$\lg K_{p(2000)} = -3,396 \cdot 10^{-5}$$

$$n_{(2000)} = \sqrt{\frac{3,396 \cdot 10^{-6}}{\frac{4 \cdot 10^5}{10^5} + 3,396 \cdot 10^{-6}}} = 9,21 \cdot 10^{-4}$$

$$N_{H_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = \frac{1 - 9,2 \cdot 10^{-4}}{1 + 9,2 \cdot 10^{-4}} = 0,998$$

## Теория металлургических процессов

$$N_H = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} = \frac{29,2 \cdot 10^{-4}}{1 + 9,2 \cdot 10^{-4}} = 0,002$$

( $\%H_2$ ) = 99,8%  
( $\%H$ ) = 0,2%

## Приложение

| Вариант | Температура, С |
|---------|----------------|
| 1       | 1590           |
| 2       | 1610           |
| 3       | 1620           |
| 4       | 1630           |
| 5       | 1640           |

## Литература

- 1 Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986
- 2 Казачков Е.А. Расчеты металлургических реакций. М.: Металлургия, 1988 с.10-12



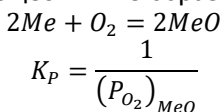
## РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСНЫХ ДАВЛЕНИЙ КИСЛОРОДА ДЛЯ СТАНДАРТНЫХ И ЗАДАНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ

### Цель работы

Провести расчеты равновесных давлений кислорода для стандартных и заданных условий образования оксидов

### Общие сведения

Значение равновесного давления кислорода в системе металл—оксид металла позволяет оцепить качественные характеристики прочности оксидов, а также условия их образования и разложения. Для реакции образования оксида двухвалентного металла в случае, когда металл и оксид присутствуют в системе в качестве чистых, самостоятельных веществ и не образуют растворов:



Равновесное давление кислорода  $(P_{O_2})_{MeO}$  называют упругостью диссоциации оксида. Эта величина служит количественной характеристикой прочности данного оксида. В случае, когда давление кислорода в газовой фазе  $P_{O_2}$  превышает равновесное давление кислорода  $(P_{O_2})_{MeO}$ , создаются условия для окисления металла. Если же давление кислорода в газовой фазе ниже равновесного, металл не окисляется. Поэтому значение равновесного давления кислорода в системе металл-оксид металла важно при выборе состава так называемых защитных атмосфер, в которых можно нагревать металл без его окисления.

Из приближенных методов расчета  $(P_{O_2})_{MeO}$  часто используется так называемый энтропийный метод. Величина  $(P_{O_2})_{MeO}$  определяется из значения стандартного изменения энергии Гиббса для реакции образования оксида:

$$\Delta G_{MeO}^0 = -19,155T \lg K_p = 19,155T \lg (P_{O_2})_{MeO}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\lg (P_{O_2})_{MeO} = \frac{\Delta G_{MeO}^0}{19,155T} = \frac{\Delta H^0}{19,155T} - \frac{\Delta S^0}{19,155} \quad (1)$$

## Теория металлургических процессов

Сущность метода состоит в том, что принимают независимость  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от температуры, и для любых высоких температур считают их значения равным значениям  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ .

Используя стандартные табличные значения  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ , находят величины  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ .

$$\Delta H^0 = 2(\Delta H_{298}^0)_{MeO} - 2(\Delta H_{298}^0)_{Me} - (\Delta H_{298}^0)_{O_2}$$

Поскольку теплоты образования простых веществ  $\Delta H_{298}^0 = 0$ , два последних слагаемых равны нулю, в результате получим

$$\Delta H^0 = 2(\Delta H_{298}^0)_{Me} \quad (2)$$

Для изменения энтропии:

$$\Delta S^0 = 2(\Delta S_{298}^0)_{MeO} - 2(\Delta S_{298}^0)_{Me} - (\Delta S_{298}^0)_{O_2} \quad (3)$$

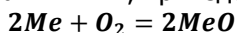
Подставляя значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  в уравнение (1), находим температурную зависимость  $(P_{O_2})_{MeO} = f(T)$

Метод дает приближенные значения  $(P_{O_2})_{MeO}$  поскольку не учитывается влияние температуры на  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ .

В настоящее время накоплен очень большой фактический материал по экспериментальному изучению равновесий в системе металл-оксид-газовая фаза. обобщение этих данных для различных оксидов позволяет вести расчет значений  $(P_{O_2})_{MeO}$ , используя эмпирические формулы простого вида:

$$\lg(P_{O_2})_{MeO} = \frac{A}{T} + B \quad (4)$$

Коэффициенты А и В подбирают таким образом, чтобы в заданном интервале температур обеспечить наилучшее соответствие расчетных величин результатам опытных данных. Для определения коэффициентов А и В в уравнении (4) можно использовать уравнение для температурной зависимости  $\Delta G^0$  для реакции образования оксидов с коэффициентами М и N, приведенными в приложении 1.



$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

$$\Delta H_T^0 = M$$

$$\Delta S_T^0 = -N$$

$$\lg(P_{O_2})_{MeO} = \frac{\Delta G^0}{19,155 \cdot T} = \frac{M}{19,155T} + \frac{N}{19,155} \quad (5)$$

$$A = \frac{M}{19,155}$$

$$B = \frac{N}{19,155}$$

Поскольку в приложении 1 значения коэффициентов М и N даются для реакции образования 1 моля оксида, их нужно пересчитать на 1 моль  $O_2$ .

### Порядок выполнения работы

Используя справочные данные таблицы (Приложение 1,2,3) определить упругость диссоциации оксида  $CuO_2$  для температур 800,900,1000 и 1100 К энтропийным методом и с использованием эмпирических формул.

Для реакции образования заданного оксида  $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$  находим значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ :

$$\Delta H^0 = 2(\Delta H_{298}^0)_{Cu_2O}$$

$$\Delta S^0 = 2(\Delta S_{298}^0)_{Cu_2O} - 2(\Delta S_{298}^0)_{Cu} - (\Delta S_{298}^0)_{O_2}$$

Подставляя в эти уравнения значения  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  из таблиц (Приложение 2,3):

$$\Delta H^0 = 2(-173290) = -346580 \text{ Дж}$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 92,99 - 4 \cdot 33,2 - 205,2 = -152,02 \text{ Дж/К}$$

Подставляем полученные значения в уравнение (1)

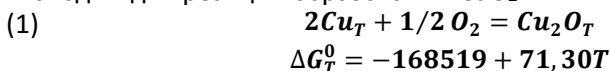
$$\lg(P_{O_2})_{Cu_2O} = -\frac{\Delta H^0}{19,155T} - \frac{\Delta S^0}{19,255}$$

$$= \frac{(-346580)}{19,155T} - \frac{(-152,02)}{19,155} = -\frac{18093}{T} + 7,936$$

Для заданных температур получаем следующие значения упругости диссоциации:

| T, K                                      | 800                   | 900                  | 1000                 | 1100                 |
|-------------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\lg(P_{O_2})_{Cu_2O}$                    | -14,68                | -12,17               | -10,16               | -8,51                |
| $(P_{O_2})_{Cu_2O} \cdot 10^5 \text{ Па}$ | $2,09 \cdot 10^{-10}$ | $6,80 \cdot 10^{-8}$ | $6,97 \cdot 10^{-6}$ | $3,07 \cdot 10^{-4}$ |

Для расчета с использованием эмпирических формул необходимо определить коэффициенты А и В в уравнении (4). Из Приложения 1 находим для реакции образования  $CuO_2$ :



Для реакции образования  $CuO_2$  в расчете на 1 моль  $O_2$ :



Из сопоставления реакций (1) и (2) находим:

$$\Delta G_T^0 = 2\Delta G_1^0$$

## Теория металлургических процессов

Поэтому

$$\Delta H_2^0 = 2(-168519) = 337038 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_2^0 = 2(-71,30) = -142,6 \text{ Дж/моль}$$

Вид температурной зависимости для  $(P_{O_2})_{Cu_2O}$  будет следующим:

$$\lg(P_{O_2})_{Cu_2O} = \frac{(-337038)}{19,155T} - \frac{(-142,6)}{19,155} = -\frac{1795}{T} + 7,444$$

Результаты расчета по этому уравнению значений  $(P_{O_2})_{Cu_2O}$  для заданных температур приведены ниже:

|                                           |                       |                      |                      |                      |
|-------------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T, K                                      | 800                   | 900                  | 1000                 | 1100                 |
| $\lg(P_{O_2})_{Cu_2O}$                    | -14,55                | -12,11               | -10,15               | -8,55                |
| $(P_{O_2})_{Cu_2O} \cdot 10^5 \text{ Па}$ | $2,82 \cdot 10^{-10}$ | $7,83 \cdot 10^{-8}$ | $7,06 \cdot 10^{-6}$ | $2,81 \cdot 10^{-4}$ |

### Литература

- 1 Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986
- 2 Казачков Е.А. Расчеты металлургических реакций. М.: Металлургия, 1988 с.44-48

## РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ АКТИВНОСТЕЙ ОКСИДОВ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ЗАДАННОГО СОСТАВА

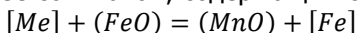
### Цель работы

Рассчитать значения активностей компонентов шлаковых расплавов заданного состава по обобщенным диаграммам

### Общие сведения

В настоящее время наряду с теоретическими расчётами термодинамических характеристик компонентов шлакового расплава с привлечением той или иной модели его строения, для расчета равновесий в системе металл-шлак используют обобщенные значения активностей компонентов, определенные экспериментальным путем. Для оценки активности компонентов шлаковых расплавов за стандартное состояние выбирают чистые оксиды. Реакции между металлом и шлаком записывают как взаимодействие элементов, растворенных в металлическом расплаве с оксидами, растворенными в шлаковом расплаве.

Например для реакции взаимодействия марганца, растворенного в жидком железе со шлаком, содержащим оксиды MnO и FeO:



константа равновесия записывается с заменой концентраций реагирующих веществ на активности:

$$K_{Mn} = \frac{a_{(MnO)}}{a_{(FeO)} a_{[Mn]}}$$

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал об активностях компонентов в различных шлаковых системах. Этот материал обобщается в виде двойных или тройных диаграмм, показывающих изменение активности рассматриваемого компонента шлакового расплава при изменении состава шлака, а в ряде случаев и температуры. Зная активность тех или иных компонентов шлакового расплава, можно определить концентрацию соответствующего элемента в металле, находящимся в равновесии с таким шлаком.

На диаграммах обычно наносят линии изоактивностей FeO, SiO<sub>2</sub>, CaO, MnO (рис. 1-5).

## Порядок выполнения работы

### Вариант 1.

Определить, используя диаграмму активность FeO в расплавленном шлаке состава (мас. %): 43,62 CaO; 20,14 SiO<sub>2</sub>; 13,05 FeO; 1,92 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9,27 MgO; 20,94 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 11,71 MnO при температуре 1600 °С.

На диаграмме рис. 1 состав шлака выражен в мольных процентах. Поэтому вначале нужно пересчитать заданный в массовых процентах состав шлака на мольные проценты. Для этого находим число молей каждого компонента в 100 г шлака, используя соотношение  $n_i = \frac{(\%i)}{M_i}$ .

Пересчитываем также содержание FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном шлаке на общее содержание (FeO)<sub>общ.</sub>. Считая, что на границе металл-шлак происходит превращение (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)+[Fe]=3(FeO) находим, что (FeO)<sub>общ.</sub>=(FeO)+1,35(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=13,05+1,35·1,92=15,64 %. Число молей каждого компонента в 100 г шлака

| n <sub>CaO</sub> | n <sub>SiO<sub>2</sub></sub> | n <sub>FeO</sub> | n <sub>MgO</sub> | n <sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> | n <sub>MnO</sub> |
|------------------|------------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------------|------------------|
| 0,600            | 0,336                        | 0,218            | 0,130            | 0,077                                   | 0,291            |

Общее число молей всех компонентов шлака  $\sum n_i = 1,752$ .

Находим мольные проценты компонентов в шлаке

$$(\%i)_{\text{мол}} = \frac{n_i}{\sum n_i} 100$$

| CaO  | SiO <sub>2</sub> | FeO  | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  |
|------|------------------|------|------|-------------------------------|------|
| 34,2 | 19,2             | 12,4 | 13,1 | 4,4                           | 16,6 |

Суммируем концентрации основных и кислых оксидов

CaO+ MnO+ MgO=34,2+16,6+13,1=63,9 % (мол);

SiO<sub>2</sub>+ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=19,2+4,4=23,6 % (мол)

На диаграмме (рис. 1) находим точку, отвечающую квазитрех-компонентному шлаку:

основе оксиды – 63,9 %

кислые оксиды – 23,6 %

(FeO)<sub>общ.</sub> – 12,4 %

Этой точке отвечает значение активности FeO:  $a_{\text{FeO}}=0,56$ .

Поскольку мольная доля (FeO)<sub>общ.</sub> в шлаке составляет  $x_{\text{FeO}}=0,124$ , коэффициент активности FeO будет равен:

$$\gamma_{\text{FeO}} = \frac{\alpha_{\text{FeO}}}{x_{\text{FeO}}} = \frac{0,56}{0,124} = 4,5$$

## Теория металлургических процессов

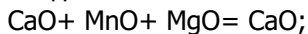
Рассматриваемый шлак находится в области значений основности, отвечающей наиболее высоким значениям коэффициента активности FeO.

Вариант 2.

Используя диаграмму (рис. 1) определить значения активности и коэффициентов активности FeO в расплавленном шлаке с постоянным содержанием FeO=20 % (мол.) и отношением суммы основных оксидов к сумме кислотных оксидов  $B = \frac{(CaO + MnO + MgO)}{(SiO_2 + P_2O_5)}$ , изменяющим от значения 7 до 0,6 с шагом 1.

Расчет ведем для 8 значений состава шлака. Делим заданный интервал для значений B с шагом 1 и находим составы квазитройных шлаков, отвечающих этим значениям отношений B.

Вводим обозначения:



Тогда



Выразим значения CaO и SiO<sub>2</sub> через основность шлака

$$B = \frac{(CaO)}{(SiO_2)}$$

$$(CaO) = B SiO_2$$

$$B SiO_2 + SiO_2 + FeO = 100$$

$$(1 + B)SiO_2 = 100 - FeO$$

$$SiO_2 = \frac{100 - FeO}{1 + B} = \frac{80}{1 + B}$$

Тогда для основности шлака B=7 получим

$$SiO_2 = \frac{100 - 20}{1 + 7} = \frac{80}{8} = 10$$

$$(CaO) = B SiO_2 = 7 \cdot 10 = 70$$

Аналогично определяем CaO и SiO<sub>2</sub> для других значений основности шлака.

Пользуясь диаграммой изоактивностей FeO (рис. 1) находим для расчётных значений состава шлака величины  $d_{FeO}$ . Далее из соотношения  $d_{FeO} = \gamma_{FeO} \cdot x_{FeO}$  находим значения  $\gamma_{FeO}$ . Результаты расчетов сведены в табл. 1 (Приложение).

Вариант 3.

Используя диаграмму (рис. 1), построить график, показывающий изменение коэффициента активности FeO в расплавленном

шлаке с постоянным содержанием  $FeO=20\%$  (мол) в зависимости от основности шлака

$$B = \frac{(CaO + MnO + MgO)}{(SiO_2 + P_2O_5)}$$

На фрагменте диаграммы изоактивностей  $FeO$  (рис. 6) находим линию, отвечающую постоянной концентрации  $FeO$  в шлаке, равной  $20\%$ . Определяем точки пересечения линий изоактивности  $FeO$  с линией постоянной концентрации  $FeO$ , составляющей  $20\%$  (мол)  $FeO$ . Значения суммы основных оксидов ( $CaO + MnO + MgO$ ) и суммы кислотных оксидов ( $SiO_2 + P_2O_5$ ), отвечающие точкам пересечения приведены в таблице 2 (Приложение).

Расчет коэффициентов активности  $FeO$  производим, как и в примере 5.8. По результатам расчета строим график зависимости коэффициента активности  $FeO$  от основности шлака  $B$ . Как следует из максимального значения  $\gamma_{FeO}$  соответствует активности  $=2,5$ .

## Приложения

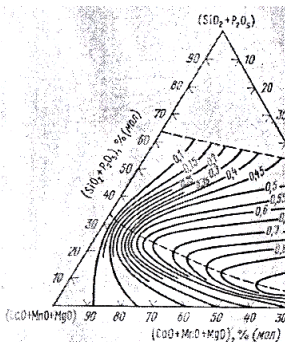


Рис. 1 – Линии изоактивности для  $FeO$  ( $a_{FeO}$ ) в сталеплавильном производстве

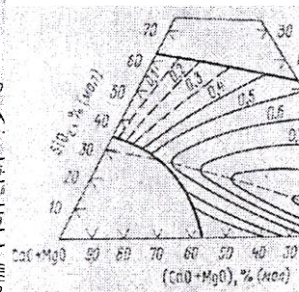


Рис. 2 – Линий изоактивности для  $FeO$  в синтетических шлаках системы  $FeO-CaO-SiO_2$  при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$

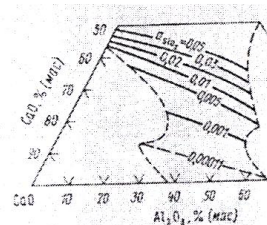


Рис. 3 – Линии изоактивностей для  $SiO_2$  в системе  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$



## Теория металлургических процессов

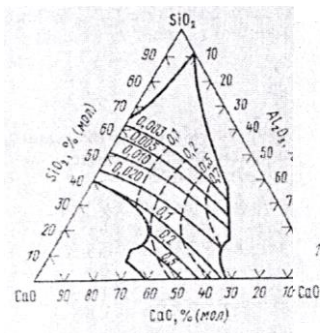


Рис. 4 – Линии изоактивности CaO ( ) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( - - - ) в системе CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1000 °C

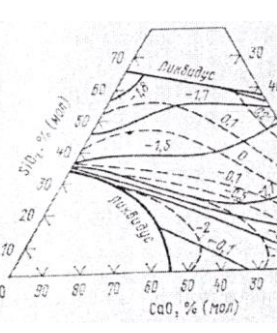


Рис. 5 – Величины коэффициентов активности для CaO (  $lgv_{CaO}$  ) и SiO<sub>2</sub> ( - - -  $lgv_{SiO_2}$  ) в шлаках системы CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO при 1600 °C

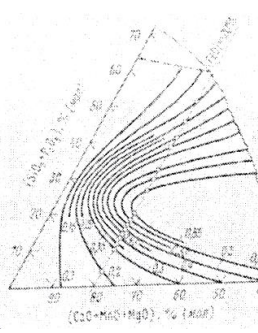


Рис. 6 – Схема определения значений  $\alpha_{FeO}$  в расплавленном шлаке с постоянным содержанием FeO (цифры у кривых – активность FeO)

Таблица 1 – Состав квазитройного шлака с постоянным содержанием FeO и разными значениями основности

| $\frac{(CaO)'}{(SiO_2)'}$ | (FeO) | $(CaO)' = (CaO + MnO + MgO)$ | $(SiO_2)' = (SiO_2 + P_2O_5)$ | $a_{FeO}$ | $\gamma_{FeO}$ |
|---------------------------|-------|------------------------------|-------------------------------|-----------|----------------|
| 7                         | 20    | 70,0                         | 10                            | 0,30      | 1,5            |
| 6                         | 20    | 68,6                         | 11,4                          | 0,35      | 1,75           |
| 5                         | 20    | 66,7                         | 13,3                          | 0,40      | 2,0            |
| 4                         | 20    | 64,0                         | 16,0                          | 0,50      | 2,5            |
| 3                         | 20    | 60,0                         | 20,0                          | 0,65      | 3,25           |
| 2                         | 20    | 53,3                         | 26,7                          | 0,65      | 3,25           |
| 1                         | 20    | 40,0                         | 40,0                          | 0,42      | 2,1            |
| 0,6                       | 20    | 30,0                         | 50,0                          | 0,21      | 1,05           |

Таблица 2 – Значения активности FeO в расплавленном шлаке с различным содержанием основных и кислых оксидов при постоянном содержании FeO=20 % (мол)

| $a_{FeO}$ | Сумма окисленных веществ, % | Сумма кислотных оксидов, % | Окисленность, $\beta$ | $\gamma_{FeO}$ |
|-----------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------|
|           |                             |                            |                       |                |

## Теория металлургических процессов

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 0,30 | 70   | 10   | 7,6  | 1,5  |
| 0,35 | 68,5 | 11,5 | 6,6  | 1,75 |
| 0,40 | 67   | 13   | 5,2  | 2,0  |
| 0,45 | 65,5 | 14,5 | 4,5  | 2,25 |
| 0,50 | 64,5 | 15,5 | 4,2  | 2,50 |
| 0,55 | 63,5 | 16,5 | 3,8  | 2,75 |
| 0,60 | 62   | 18   | 3,4  | 3,0  |
| 0,65 | 60   | 20   | 3,0  | 3,25 |
| 0,65 | 54,5 | 25,5 | 2,1  |      |
| 0,60 | 51   | 28   | 1,8  |      |
| 0,55 | 48,5 | 31,5 | 1,6  |      |
| 0,50 | 44,5 | 35,5 | 1,3  |      |
| 0,45 | 42,5 | 37,5 | 1,1  |      |
| 0,40 | 38,5 | 41,5 | 0,93 |      |
| 0,35 | 37   | 43   | 0,86 |      |
| 0,30 | 34,5 | 45,5 | 0,76 |      |

### Литература

- 1 Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986
- 2 Казачков Е.А. Расчеты металлургических реакций. М.: Металлургия, 1988 с.240-255

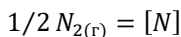
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА И ВОДОРОДА В ЖИДКОЙ СТАЛИ

### Цель работы

Произвести расчеты растворимости азота и водорода в жидкой стали

### Общие сведения

Процесс растворения азота в жидком железе обычно представляют реакцией:



константа равновесия которой зависит от температуры.

$$\lg K_N = \lg \frac{a_{[N]}}{P_{N_2}^{1/2}} = -\frac{364}{T} - 1,144 \quad (1)$$

Растворимость азота существенно зависит от присутствия в жидком железе других элементов, которые влияют на коэффициент активности азота и его растворимость. На рис. 1 показано изменение растворимости азота в жидком железе при 1600 С под влиянием некоторых легирующих элементов. Изменение растворимости азота в жидком железе в присутствии легирующих элементов связано с их влиянием на коэффициент активности азота (рис. 2).

Активность растворенного в сплаве азота определяется как отношение растворимости азота в чистом железе к растворимости его в сплаве железа с легирующим элементом X:

$$f_N = \frac{[\%N]_{Fe}}{[\%N]_{Fe-X}} \quad (2)$$

Для не слишком высоких концентрации легирующих элементов, значение  $f_N^X$  можно рассчитать по параметрам взаимодействия:

$$\lg f_N^X = e_N^X [\%X] \quad (3)$$

В случае присутствия в рас/воре нескольких легирующих элементов коэффициент активности азота рассчитывают по уравнению: .

$$\lg f_N = \sum_N e_N^X [\%X] \quad (4)$$

где n — число легирующих элементов

Для случая высоких концентраций легирующих компонентов в жидком железе, для более точного расчета их влияя он на коэффициент активности растворенного азота, необходимо использовать также па-

## Теория металлургических процессов

параметры взаимодействия второго порядка  $r_N^X$ . В этом случае коэффициент активности азота в сложном расплаве на основе железа определяется уравнением:

$$l g f_N = \sum_N e_N^X [\%X] + \sum_X r_N^X [\%X]^2 + \sum_X \sum_S r_N^{XS} [\%X][\%S] \quad (5)$$

Параметры взаимодействия второго порядка для азота определены для часто встречающегося случая сплавов системы Fe-Cr-Ni при 1600 Т.:

$$\begin{aligned} r_N^{Cr} &= 0,00032 \\ r_N^{Ni} &= 0,00007 \\ r^{Cr,Ni} &= -0,00008 \end{aligned}$$

Для расчет а значений коэффициента активности азот при температурах, отличающихся от 1600 можно использовать уравнение, полученное Чипманом и Корриганом.

$$l g f_{N(T)} = \left( \frac{3280}{T} - 0,75 \right) l g f_{N(1873)} \quad (6)$$

Расчитать значения  $l g f_N$  используя значения параметров взаимодействия  $e_N^X$  для температуры 1500 С, можно также по уравнению, выведенному Нельсоном на основе закономерностей регулярных растворов:

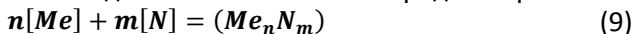
$$l g f_{N(T)} = \frac{1873}{T} \left[ \sum e_N^X [\%X] \right]_{1873} \quad (7)$$

Это уравнение применимо для области температур от 1200 до 1900 С.

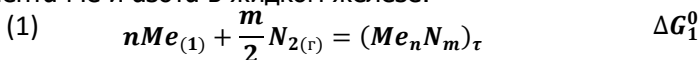
Используя уравнение, можно записать общее выражение для расчета растворимости азота в сложном расплаве на основе железа:

$$l g [\%N] = -\frac{364}{T} - 1,144 + 0,5 l g P_{N_2} - \frac{1873}{T} \left[ \sum e_N^X [\%X] \right] \quad (8)$$

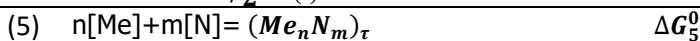
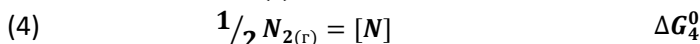
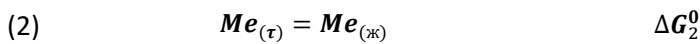
Химическое сродство азота к различным элементам можно оценить по величине  $\Delta G^0$  для реакций образования нитридов. Как Cr, V, В, Al, Ti и Zr обладают более высоким химическим сродством к азоту» нем железо. Поэтому взаимодействие этих элементов с растворенным в железе азотом может привести к образованию нитридов этих элементов и выделению их в виде самостоятельной нитридной фазы:



Для расчета термодинамических характеристик реакции можно использовать значения стандартного изменения энергии Гиббса для реакций образования нитридов», растворения нитридообразующего элемента Me и азота в жидком железе:



## Теория металлургических процессов



Суммарная реакция (5) складывается из частных реакций (1) — (4):  
 (5) = (1) - n(2) - n(3) - m(4)

Соответственно

$$\Delta G_5^0 = \Delta G_1^0 - n\Delta G_2^0 - n\Delta G_3^0 - m\Delta G_4^0 \quad (10)$$

Константа равновесия реакции

$$K_{Me-N} = \frac{a_{(Me_n N_m)}}{a_{[Me]}^n a_{[N]}^m} \quad (10)$$

величина  $K_{Me-N}$  рассчитывается по значению стандартного изменения энергии Гиббса.

При постоянном давлении, азота в газовой фазе и постоянной температуре в системе, добавка нитридообразующих элементов к расплаву приводит вначале к понижению активности растворенного азота. Это проявляется в новых концентрациях в растворе. Далее, при определенной концентрации растворенного элемента обеспечивают условия для возникновения нитридной фазы, находящейся в равновесии с расплавом. Дальнейшее увеличение концентрации нитридообразующего элемента приводит к снижению предельной концентрации азота в расплаве, подобно влиянию элементов-раскислителей на растворимость кислорода в расплаве.

### Порядок выполнения работы

Взаимодействие растворенных элементов с водородом  
 Водород растворяется в жидком железе в соответствии с реакцией:



С повышением температуры растворимость водорода в жидком железе увеличивается\* Зависимость константы равновесия реакции (VI 1.47) от температуры выражается уравнением:

$$\lg K_H = \lg \frac{a_{[H]}}{P_{H_2}^{1/2}} = -\frac{2930}{T} - 1,577$$

## Теория металлургических процессов

Поскольку величина растворимости водорода очень мала, можно принять для чистого железа  $f_H^H = 1$ . Тогда  $a_{[H]} = [\%H]$ . Для случая, когда  $P'_{H_2} = 10^5$  Па уравнение (VI 1.48) принимает вид:

$$\lg[\%H] = -\frac{1900}{T} - 1,577$$

где концентрация растворенного водорода выражена в процентах по массе.

В связи с тем, что значения концентрации водорода выраженные в процентах по массе, малы по абсолютной величине, для удобства расчетов концентрацию растворенного водорода часто выражаю в других единицах. Одной из таких единиц является ppm (parts per million)

Соотношение между ppm и (мас. %):

$$1 \text{ ppm} = 0,0001 \% \text{ (мас.)}$$

Для выражения концентрации водорода, растворенного в металлах, часто используют единицу  $\text{см}^3/100$  г металла. Эта единица характеризует объем водорода в  $\text{см}^3$ , приведенный к нормальным условиям который растворен в 100 г металла. Соотношение между различными единица ми концепт раций:

$$\frac{1 \text{ см}^3}{100 \text{ г}} = 1,12 \text{ ppm} = 0,000112\% \text{ (мас)}$$

При расчете растворимости водорода в жидком железе по уравнению (V11,40) и использовании различных единиц концентрации различие будет во втором члене уравнении:

$$\begin{aligned} (\text{ppm}) \lg[H] &= -\frac{1900}{T} + 2,423 \\ \left(\frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}}\right) \lg[H] &= -\frac{1900}{T} + 2,472 \end{aligned}$$

Растворенные в жидком железе легирующие элементы оказывают влияние на растворимость водорода. Углерод, кремний и алюминий снижают растворимость водорода. Элементы, имеющие повышенное химическое сродство к водороду (титан, ванадий, хром) - увеличивают растворим водорода в жидком железе. Ряд племен  $m_e$  (марганец, никель, кобальт) слабо влияют на изменение растворимости водорода.

Изменение растворимости водорода в расплавах железа с легирующими элементами связано с изменением коэффициента активности растворенного водорода. Для расчета значений коэффициента активности водорода можно использовать параметры взаимодействия  $e_H^X$ . В этом случае

## Теория металлургических процессов

$$\lg f_H = \sum e_H^X [\%X]$$

Значения параметров взаимодействия  $e_H^X$  для температуры 1600 °С приведены в Приложении 8.

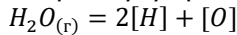
Для расчета значений  $F_{H(T)}$  других температур через параметры взаимодействия, определенные для 1600 С можно использовать уравнение, полученное Чипманом и Корригеном:

$$\lg f_{H(T)} = \left( \frac{3280}{T} - 0,75 \right) \sum e_{H(1873)}^X [\%X]$$

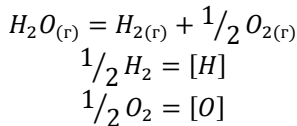
В общем нуде, растворимость водорода в расплаве сложного состава па основе железа будет иметь вид:

$$\lg [\%H] = -\frac{1900}{T} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg P_{H_2} - \left( \frac{3280}{T} - 0,75 \right) \sum e_{H(1873)}^X [\%X]$$

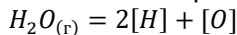
Во многих случаях металлический расплав находится в контакте с атмосферой, в которой есть влага. В этом случае водяной пар при контакте с жидким железом или сталью может разлагаться, а образующиеся водород и кислород будут растворяться в стали:



Реакция (VI 1.55) является суммарной и включает частные реакции;



Жидкое железо обладает большим химическим сродством к кислороду, и в равновесной газовой фазе остается очень мало кислорода. Общее равновесие в системе характеризуется реакцией



Константа равновесия этой реакции

$$K_a = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} a_{[O]}}$$

Если в исходной газовой смеси парциальное давление водяного пара составляет  $P^o$ , то после взаимодействия с жидким железом, поскольку объем газовой фазы но реакции (VII.59) не меняется:

$$\begin{aligned} P_{H_2O}^H &= P_{H_2} + P_{H_2O} \\ [\%H] &= K_H \sqrt{\frac{P_{H_2O}^H}{(1 + K_a a_{[O]})}} \end{aligned}$$

Из уравнения (VI 1.62) следует, что влага в газовой фазе оказывает почти такое же влияние на растворимость водорода, как и чистый водород. Поэтому в процессе производства стали и сплавов особое внимание уделяется просушке материалов, загружаемых в плавильный агрегат.

Вариант 1. Рассчитать растворимость азота в расплавленном железе, содержащем, (мас. %): 0,15 С; 2,1 Сг; 3,0 Мн 2,5 Мо при двух значениях давления азота в газовой фазе контактирующей с расплавом;  $P'_{N_2} = 0,2 \cdot 10^5$  Па и  $P''_{N_2} = 10^5$  Па Температура системы 1600 °С.

Поскольку в расплавленном железе имеются менты, влияющие на коэффициент активности азота и на его растворимость в жидком железе, необходимо вначале рассчитать значение коэффициента активности в сложном расплаве. Расчет производим с помощью параметров взаимодействия.

| $e_N^C$ | $e_N^{Cr}$ | $e_N^{Mn}$ | $e_N^{Mo}$ |
|---------|------------|------------|------------|
| 0,13    | -0,047     | -0,002     | -0,011     |

Далее по уравнению находим:

$$\begin{aligned}
 \lg_{TN} &= \sum e_N^X [\%X] \\
 &= e_N^C [\%C] + e_N^{Cr} [\%Cr] + e_N^{Mn} [\%Mn] + e_N^{Mo} [\%Mo] \\
 &= 0,13 \cdot 0,15 + (-0,047) \cdot 2,1 + (-0,002) \cdot 3 \\
 &\quad + (-0,011) \cdot 2,5 = -0,1127
 \end{aligned}$$

Находим растворимость азота при заданной температуре и давлении азота в газовой фазе:

$$\lg [\%N] = -\frac{364}{T} - 1,144 + 0,5 \lg P_{N_2} - \lg f_N$$

Для давления азота ( $P'_{N_2}$ ) = 0,2 · 10<sup>5</sup> Па

$$\begin{aligned}
 \lg [\%N] &= -\frac{364}{1873} - 1,144 + 0,5 \lg 0,2 \frac{10^5}{10^5} - (-0,1127) = -1,575 \\
 [\%N] &= 0,0266\%
 \end{aligned}$$

Для давления азота ( $P''_{N_2}$ ) = 10<sup>5</sup> Па

$$\begin{aligned}
 \lg [\%N] &= -\frac{364}{1873} - 1,144 + 0,5 \lg 1 \frac{10^5}{10^5} - (-0,1127) = -1,226 \\
 [\%N] &= 0,059\%
 \end{aligned}$$

Для чистого железа при ( $P'_{N_2}$ ) = 10<sup>5</sup> Па и 1600 °С растворимость азота (рис. 1) составляет 0,045 %. Таким образом наличие в жидком железе легирующих элементов, обладающих повышенным



химическим сродством к азоту, приводит к увеличению растворимости азота, Понижение давления азота в газовой фазе вызывает уменьшение растворимости азота в расплаве.

Вариант 2. Рассчитать растворимость азота в расплавленном железе, содержащем, (мас, %): 1,1 C; 1,5 Si; 0,5 Mn для двух значений температуры — 1580 °C и 1700°C. Давление азота в газовой фазе ( $P'_{N_2}$ ) =  $10^5$  Па. Растворимость азота в сложном расплаве на основе железа определяем по уравнению (VII.43). которое для рассматриваемого случая имеет вид:

$$\begin{aligned} \lg[\%N] &= -\frac{364}{T} - 1,144 - \frac{1873}{T} [e_N^C[\%C]] + e_N^{Si}[\%Si] + e_N^{Mn}[\%Mn] \\ &= -\frac{364}{T} - 1,144 \\ &\quad - \frac{1873}{T} [0,13 \cdot 1,1 + 0,047 \cdot 1,5 + (-0,002)0,5] \\ &= -\frac{762}{T} - 1,144 \end{aligned}$$

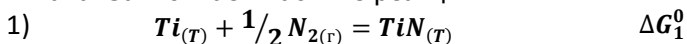
Тогда для заданных, температур получим:

$$\begin{aligned} T_1 &= 1853 \text{ K} \\ \lg[\%N]_1 &= -\frac{762}{1853} - 1,144 = -1,555 \\ [\%N]_1 &= 0,028 \% \\ T_2 &= 1973 \text{ K} \\ \lg[\%N]_2 &= -\frac{762}{1973} - 1,144 = -1,530 \\ [\%N]_2 &= 0,029 \% \end{aligned}$$

Таким образом, температура слабо влияет на растворимость азота а расплавах на основе железа,

Вариант 3. Рассчитать значение давления азота в газовой фазе, при котором возможно образование нитридов титане; ПК в жидком железе при температуре 1550 С и концентрации титана 0,15 %. Принять, что нитрид титана имеет состав, отвечающий отношению Ti:N=1 и активность  $a_{(TiN)} = 1$ .

Определяем вначале активность азота в расплаве» при которой возможно образование нитрида титана при данной температуре и концентрации титана в расплаве. Для этого находим значение стандартного изменения энергии Гиббса для реакции образования нитрида титана. Записываем частные реакции:



## Теория металлургических процессов

|    |                              |                |
|----|------------------------------|----------------|
| 2) | $Ti_{(T)} = Ti_{(ж)}$        | $\Delta G_2^0$ |
| 3) | $Ti_{(ж)} = [Ti]$            | $\Delta G_3^0$ |
| 4) | $\frac{1}{2} N_{2(r)} = [N]$ | $\Delta G_4^0$ |
| 5) | $[Ti] + [N] = (TiN)$         | $\Delta G_5^0$ |

Из приложений 1 и 7 находим:

$$\Delta G_1^0 = -336535 + 93,332T$$

$$\Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = -31150 - 45,01T$$

$$\Delta G_4^0 = -19,155T \cdot \lg K_N = -19,155T \left( -\frac{364}{T} - 1,144 \right) = 6972 + 21,91T$$

Производим алгебраическое суммирование значений  $\Delta G^0$  для частных реакций в соответствии с уравнением

$$\begin{aligned} \Delta G_5^0 &= \Delta G_1^0 - (\Delta G_2^0 + \Delta G_3^0) - \Delta G_4^0 \\ &= -336535 + 93,332T - 31150 - 45,01T \\ &\quad - (6972 + 21,91T) = -312357 + 116,42T \end{aligned}$$

Находим значение константы равновесия реакции образования нитрида титана:

$$\lg K_{Ti-N} = -\frac{\Delta G_5^0}{19,155T} = -\frac{(-312357 + 116,42T)}{19,155T} = \frac{16307}{T} - 6,078$$

Для температуры 1550 С(1823 К)

$$\lg K_{Ti-N} = \frac{16307}{1823} - 6,078 = 2,867$$

$$K_{Ti-N} = 736$$

Находим активность азота в расплаве:

$$\lg K_{Ti-N} = \frac{a_{(TiN)}}{a_{[Ti]} a_{[N]}} = \frac{1}{a_{[Ti]} a_{[N]}}$$

$$a_{[N]} = \frac{1}{K_{Ti-N} [\%Ti] f_{Ti}}$$

В связи с низкой концентрацией титана в расплаве и отсутствием легирующих элементов, принимаем  $f_{Ti}=1$

Тогда

$$a_{[N]} = \frac{1}{736 \cdot 0,15}$$

Находим равновесное давление азота в газовой фазе, отвечающее найденной величине активности его и расплаве:

$$K_N = \frac{a_{[N]}}{P_{N_2}^{1/2}}$$

$$P_{N_2} = \left[ \frac{a_{[N]}}{K_N} \right]^2$$

## Теория металлургических процессов

$$\lg K_N = -\frac{364}{T} - 1,144 = -\frac{364}{1823} - 1,144 = -1,334$$

$$K_N = 0,0453$$

Тогда

$$P'_{N_2} = P_{N_2} \cdot 10^5 = \left(\frac{0,00906}{0,0453}\right)^2 \cdot 10^5 = 4 \cdot 10^5 = 4 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

Рассчитать концентраций циркония и азота в жидкой стали при которой возможно образование нитридов циркония. Состав стали, (мас. %) 0,1 С; 15 Сг; 15 Ni. Температура системы 1580 С. Давление азота в газовой фазе  $P_{N_2} = 0,8 \cdot 10^5$  Па. Принять значение активности нитрида циркония 1. Коэффициент активности циркония в стали принять равным 1.

Находим активность азота в расплаве для заданной температуры и давления азота в газовой фазе:

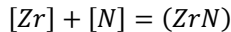
$$a_{[N]} = K_N \sqrt{P_{N_2}}$$

$$\lg K_N = -\frac{364}{1853} - 1,144 = -1,34$$

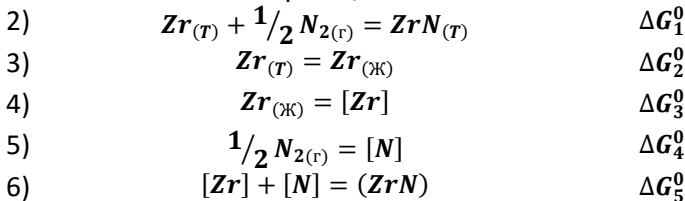
$$K_N = 0,0457$$

$$a_{[N]} = 0,0457 \sqrt{0,8 \cdot \frac{10^5}{10^5}} = 0,0408$$

Рассчитываем значение константы равновесия для реакции образования нитрида циркония



Записываем частные реакции



Из Приложений 1 и 7 находим

$$\Delta G_1^0 = -363833 + 92,11T$$

$$\Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = -34750 - 50,03T$$

$$\Delta G_4^0 = 6972 + 21,91T$$

После алгебраического суммирования (см, вариант 3), находим:

$$\Delta G_5^0 = -363833 + 92611T - (-34750 - 50,03T) - (6972 + 21,91T)$$

$$= -336055 + 120,23T$$

## Теория металлургических процессов

$$\lg K_{Zr-N} = -\frac{\Delta G_5^0}{19,155T} = -\frac{(-336055 + 12023T)}{19,155T} = \frac{17544}{T} - 6,277$$

Для температуры 1580 С (1853)

$$\lg K_{Zr-N} = \frac{17544}{1853} - 6,277 = 3,19$$

$$K_{Zr-N} = 1552$$

Тогда концентрация циркония, при которой возможно образование нитридов ZrN будет равна:

$$K_{Zr-N} = \frac{1}{[\%Zr]a_{[N]}}$$

$$[\%Zr] = \frac{1}{K_{Zr-N}a_{[N]}} = \frac{1}{1520 \cdot 0,0408} = 0,016 \%$$

Для нахождения концентрации азота, которая соответствует началу процесса образования нитридов, рассчитываем: значение коэффициента активности азота в расплаве, используя параметры взаимодействия первого и второго порядка. Для углерода и марганца принимаем  $r_N^C = 0$   $r_N^{Mn} = 0$  Тогда

$$\begin{aligned} \lg f_N &= e_N^C [\%C] + e_N^{Cr} [\%Cr] + e_N^{Ni} [\%Ni] + e_N^{Mn} [\%Mn] + e_N^{Cr} [\%Cr]^2 \\ &\quad + e_N^{Ni} [\%Ni]^2 + e_N^{Cr} [\%Cr] [\%Ni] \\ &= 0,13 \cdot 0,1 + (-0,047) \cdot 15 + 0,1 \cdot 15 + (-0,002) \cdot 2 \\ &\quad + 0,00032 \cdot 15^2 + 0,00007 \cdot 15^2 + (-0,00008) \cdot 15 \cdot 15 \\ &= -0,6248 \end{aligned}$$

$$f_N = 0,237$$

Тогда равновесная концентрация азота в расплаве

$$[\%N] = \frac{a_{[N]}}{f_N} = \frac{0,0408}{0,237} = 0,172 \%$$

Вариант 5. Рассчитать растворимость водорода в расплавленном железе, содержащем, (мас. %): 0,85C; 0,3 Mn; 0,3 Si; 4,0 Cr; 6,0 W; 2,0 V; 5,0 Mo для двух значений температуры  $t = 1560$  С и  $t = 1680$ °С. Давление водорода в газовой фазе  $0,3 \cdot 10^5$  Па. Результаты расчета сравнить с растворимостью водорода в чистом жидком Железе при тех же условиях. Сравнить значения растворимости водорода в различных единицах: мае. % р m и см<sup>3</sup>/100 г.

Для случая сложно-легированного расплава коэффициент активности растворенного водорода будет зависеть от концентрации легирующих компонентов. Для расчета значения  $f_H$  и , находим значения параметров взаимодействия  $e_H^X$  для температуры 1873 К (Приложение 8):

## Теория металлургических процессов

| $e_H^C$ | $e_H^{Mn}$ | $e_H^{Si}$ | $e_H^{Cr}$ | $e_H^W$ | $e_H^V$ | $e_H^{Mo}$ |
|---------|------------|------------|------------|---------|---------|------------|
| 0,06    | -0,001     | 0,027      | -0,002     | 0,005   | -0,007  | 0,002      |

Тогда в соответствии с уравнением (VII.52) для температуры 1873 К получим:

$$\begin{aligned}
 \lg f_{H(1873)} &= \sum e_{H(1873)}^X [\%X] \\
 &= e_H^C [\%C] + e_H^{Mn} [\%Mn] + e_H^{Si} [\%Si] + e_H^{Cr} [\%Cr] \\
 &\quad + e_H^W [\%W] + e_H^V [\%V] + e_H^{Mo} [\%Mo] \\
 &= 0,06 \cdot 0,85 + (-0,001) \cdot 0,3 + 0,027 \cdot 0,3 + (-0,002) \\
 &\quad \cdot 4,0 + 0,005 \cdot 6,0 + (-0,007) \cdot 2,0 + 0,002 \cdot 5,0 = 0,0768
 \end{aligned}$$

Находим величину растворимости водорода в легированном расплаве при температуре 1560 С (1833 К), используя уравнение (VII.54), учитывающее изменение коэффициента активности водорода с температурой:

$$\begin{aligned}
 \lg [\%H] &= -\frac{1900}{T} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg P_{H_2} - \left( \frac{3280}{T} - 0,75 \right) \lg f_{H(1873)} \\
 &= -\frac{1900}{1833} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg 0,3 \cdot \frac{10^5}{10^5} - \left( \frac{3280}{1833} - 0,75 \right) 0,0768 \\
 &= -2,955
 \end{aligned}$$

Растворимость водорода в легированном расплаве при 1833 К равна: [% H]=0,0011 %, В других единицах концентрации величина растворимости составит: [H] = 11 ppm; [H]= 12 см<sup>3</sup>/100 г. Аналогично определяем растворимость водорода в легированном расплаве при температуре 1680С (1953 К):

$$\begin{aligned}
 \lg [\%H] &= -\frac{1900}{1953} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg 0,3 \cdot \frac{10^5}{10^5} - \left( \frac{3280}{1953} - 0,75 \right) 0,0768 \\
 &= -2,883
 \end{aligned}$$

$$[\%H] = 0,0013\%$$

$$[\%H] = 13 \text{ ppm}$$

$$[\%H] = 14,6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$$

Для чистого железа растворимость водорода при тех же условиях составит:

$$\begin{aligned}
 T &= 1833 \text{ К} \\
 \lg [\%H] &= -\frac{1900}{T} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg P_{H_2} = -\frac{1900}{1833} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg 0,3 \cdot \frac{10^5}{10^5} \\
 &= -2,853
 \end{aligned}$$

$$[\%H] = 0,0014\%$$

$$[\%H] = 14 \text{ ppm}$$

$$[\%H] = 15,7 \text{ см}^3/100 \text{ г}$$

## Теория металлургических процессов

$$T = 1953 \text{ K}$$

$$\lg[\%H] = -\frac{1900}{1953} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg 0,3 \cdot \frac{10^5}{10^5} = -2,811$$

$$[\%H] = 0,00154\%$$

$$[\%H] = 15,4 \text{ ppm}$$

$$[\%H] = 17,2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$$

Таким образом, при повышении температуры растворимость водорода в расплавленном железе увеличивается. Наличие легирующих элементов в жидком железе изменяет растворимость водорода в расплаве по сравнению с чистым железом. Причиной этого является изменение коэффициента активности растворенного водорода. приведенного расчета следует, что коэффициент активности растворенного водорода в легированном расплаве составляет:

$$T = 1833 \text{ K}$$

$$f_{H(1833)} = 1,202$$

$$T = 1953 \text{ K}$$

$$f_{H(1833)} = 1,179$$

Увеличение активности растворенного водорода в легированном расплаве. произошло главным образом за счет углерода, кремния, вольфрама и молибдена, каждый которых вызывает увеличение активности растворенного водорода.

Вариант 6.

Расплавленное железо выдерживается в атмосфере аргона, содержащее влагу в количестве  $80 \text{ г/м}^3$  (при нормальных условиях) Рассчитать равновесную концентрацию водорода в металлическом расплаве для случая когда концентрации кислорода в расплаве составляет  $0,0030$  и  $0,0300 \%$ . Температура системы  $1600 \text{ C}$ .

Находим парциальное давление водяного пара в я атмосфере аргона. При нормальных условиях  $80 \text{ г}$  водяного пара занимают объем:

$$V_{H_2O} = \frac{80}{18} \cdot 0,0224 = 0,01 \text{ м}^3$$

Поэтому парциальное давление водяного пара составит

$$(P''_{H_2O})' = 10^3 \text{ Па}$$

## Теория металлургических процессов

Находим значения констант равновесия. Для реакции взаимодействия водорода газовой фазы с растворенным кислородом, комбинируя реакции горения водорода и растворения кислорода, находим:

$$\lg K_a = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} a_{[O]}} = \frac{6728}{T} - 2,976$$

$$\text{Для } T = 1873 \text{ K}$$

$$\lg K_a = 0,6164$$

$$K_a = 4,134$$

Для реакции растворения водорода в жидком железе:

$$\lg K_H = \lg \frac{a_{[H]}}{P_{H_2}^{1/2}} = -\frac{1900}{T} - 1,577$$

$$\text{Для } T = 1873 \text{ K}$$

$$\lg K_H = -2,591$$

$$K_H = 0,00256$$

Тогда равновесные концентрации водорода в расплавленном железе, содержащем разное количество растворенного кислорода, будут равны:

$$[O] = 0,0030\%$$

$$[H] = K_H \sqrt{\frac{P_{H_2O}^H}{1 + K_a a_{[O]}}} = 0,00256 \sqrt{\frac{\frac{10^5}{10^5}}{1 + 4,134 \cdot 0,0030}} = 0,00025 \%$$

$$[O] = 0,0300 \%$$

$$[H] = 0,00256 \sqrt{\frac{\frac{10^5}{10^5}}{1 + 4,1340 \cdot 0,0030}} = 0,00024 \%$$

Таким образом, для заданные условий равновесная концентрация водорода в жидком железе будет около 2,5 ppm. Увеличение концентрации кислорода в жидком железе в рассматриваемых пределах слабо влияет на растворимость водорода.

## Приложение

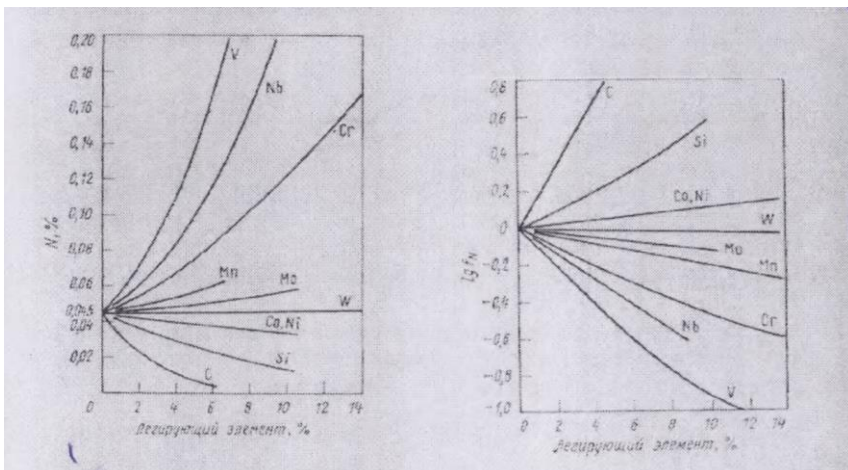
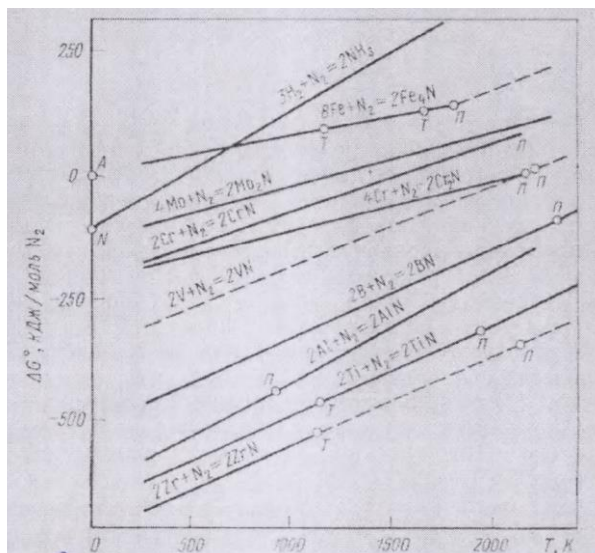


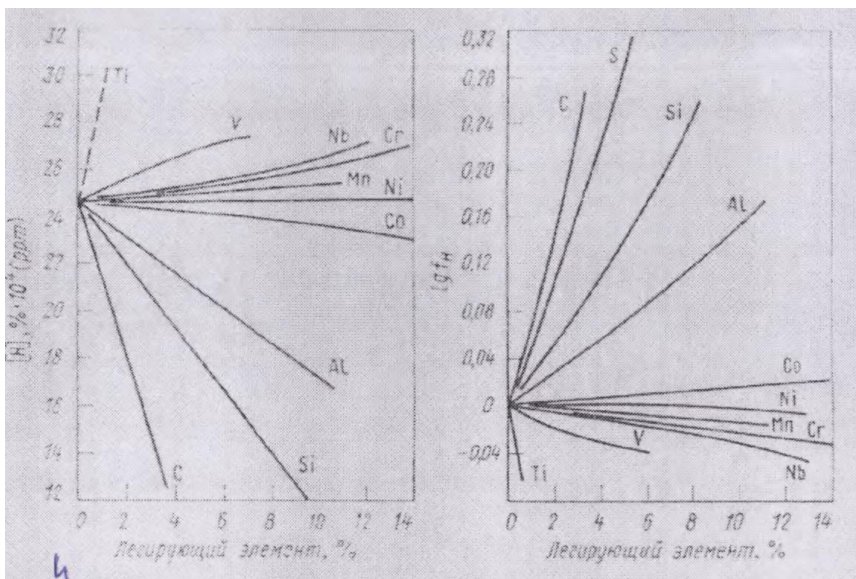
Рис. 1- Влияние легирующих на растворимость азота в жидком железе

Рис. 2 – Влияние легирующих на коэффициент активности азота в жидком железе





**Рис. 3- Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса от температуры для реакции образования нитридов**



**Рис. 4 – Влияние легирующих элементов на растворимость водорода в жидком железе**

**Рис. 5 – Влияние легирующих элементов на коэффициент активности водорода в жидком железе**

### Литература

- 1 Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986
- 2 Казачков Е.А. Расчеты металлургических реакций. М.: Металлургия, 1988 с.240-255