



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ДГТУ)  
Кафедра «Технология конструкционных материалов»

# **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к проведению практических занятий  
по дисциплине

## **«Прикладная термодинамика и кинетика»**

Автор

Колотиенко С.Д.

Ростов-на-Дону

2016



## Аннотация

Методические указания предназначены для студентов дневной формы обучения направления 15.04.02.

## Автор

д.т.н., профессор Колотиенко С.Д.



## Оглавление

<b>РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ОКИСНОЙ ФАЗАМИ.....</b>	<b>5</b>
Цель работы .....	5
Общие сведения .....	5
Порядок выполнения работы .....	6
Приложения .....	7
Литература .....	9
<b>РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ГРАНИЦ ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПОД ШЛАКОМ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ВАННЕ .....</b>	<b>10</b>
Цель работы .....	10
Общие сведения .....	10
Порядок выполнения работы .....	13
Приложения .....	15
Литература .....	15
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ .....</b>	<b>16</b>
Цель работы .....	16
Общие сведения .....	16
Порядок выполнения работы .....	17
Приложения .....	18
Литература .....	18
<b>РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ И ФОСФОРА МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ .....</b>	<b>19</b>
Цель работы .....	19
Общие сведения .....	19
Порядок выполнения работы .....	25
Приложения .....	30
Литература .....	31



**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРЕДЕЛОВ  
РАСТВОРИМОСТИ ВОДОРОДА И АЗОТА В ЖЕЛЕЗЕ .....32**

Цель работы .....	32
Общие сведения .....	32
Порядок выполнения работы .....	39
Приложения .....	46
Литература .....	48

## РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МЕЖДУ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ОКИСНОЙ ФАЗАМИ

### Цель работы

Провести расчёт распределения кислорода между металлом и шлаком

### Общие сведения

Процесс перехода кислорода из шлака в металл представить уравнением реакции



Условия равновесия этой реакции характеризуются величиной коэффициента распределения кислорода между металлом и шлаком

$$L_O = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{FeO})} \quad (2)$$

где  $a_{[\text{O}]}$  — активность кислорода, растворенного в железе;  $a_{(\text{FeO})}$  — активность FeO в расплавленном шлаке.

Коэффициент распределения кислорода  $L_O$  зависит от температуры. Для случая когда  $a_{(\text{FeO})} = 1$ , т. е. под шлаком из чистого FeO (расплавленного вюстита), получаем максимальную растворимость кислорода в жидком железе  $[\%O]_{\max}$ . Для этого случая:

$$L_O = a_{[\text{O}]}_{\max} = (f_O)_{\text{нас}} [\%O]_{\max} \quad (3)$$

где  $(f_O)_{\text{нас}}$  — коэффициент активности кислорода в насыщенном растворе.

Зависимость максимальной растворимости кислорода в чистом железе от температуры определяется уравнением

$$\lg [\%O]_{\max} = -\frac{6320}{T} + 2,734 \quad (4)$$

Тогда активность растворенного кислорода в жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком с определенным значением активности FeO, будет равна:

$$a_{[\text{O}]} = f_O [\%O] = L_O a_{(\text{FeO})} = (f_O)_{\text{нас}} [\%O]_{\max} a_{(\text{FeO})} \quad (5)$$

Для не слишком высоких концентраций кислорода в железе  $f_O = 1$  и  $a_{[\text{O}]} = [\%O]$ . Тогда, зная максимальную растворимость кислорода в равновесную концентрацию кислорода в металле под шлаком определенного состава, можно по этим данным определить активность FeO в шлаке:

$$a_{(\text{FeO})} = \frac{[\%O]}{(f_O)_{\text{нас}} \cdot [\%O]_{\max}} \quad (6)$$

## Прикладная термодинамика и кинетика

В первых работах по экспериментальному определению значений  $a_{(FeO)}$  принималось, что  $(f_0)_{нас} = 1$  и  $a_{(FeO)} = [\% O] / [\% O]_{max}$ . Таким методом были экспериментально определены значения  $a_{(FeO)}$  в шлаках сложного состава и построена диаграмма..

Раствор кислорода в жидком железе показывает небольшие отрицательные отклонения от закона Генри. Для расчета коэффициента активности кислорода в жидком железе можно использовать параметр взаимодействия  $e_0^O$ :

$$lg f_0 = e_0^O [\% O] \quad (7)$$

Для сложных расплавов на основе железа влияние других элементов на коэффициент активности кислорода можно учесть, используя параметры взаимодействия  $e_0^i$

$$lg f_0 = e_0^O [\% O] + \sum e_0^i [\% i] \quad (8)$$

Значения параметров взаимодействия приведены в Приложениях 1 и 2.

Величина активности FeO в шлаке определяется расчетом по одной из моделей строения расплавленного шлака или по обобщенной диаграмме активностей.

### Порядок выполнения работы

При экспериментальном исследовании взаимодействия шлакового расплава состава (мас. %): 39,0 CaO; 29,8 SiO<sub>2</sub>; 18,6 FeO; 2,3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9,2 MgO с жидким железом, в условиях равновесия при 1538°C содержание кислорода в железе составило 0,112%. Определить активность FeO в шлаке и коэффициент активности  $\gamma_{(FeO)}$ .

При температуре 1538 °C (1811 K) максимальная растворимость кислорода в железе будет равна:

$$lg [\% O]_{max} = -\frac{6320}{T} + 2,734 = -\frac{6320}{1811} + 2,734 = -0,756$$

$$lg [\% O]_{max} = 0,175 \%$$

Коэффициент активности кислорода в насыщенном растворе определяем с помощью параметра взаимодействия  $e_0^O$  (Приложение 3):

$$lg (f_0)_{нас} = e_0^O [\% O]$$

$$e_0^O = -\frac{1750}{T} + 0,734 = -\frac{1750}{1811} + 0,734 = -0,232$$

$$lg (f_0)_{нас} = -0,232 \cdot 0,175 = -0,0406$$

$$(f_0)_{нас} = 0,91$$

Тогда в соответствии с выражением (6):

## Прикладная термодинамика и кинетика

$$a_{(FeO)} = \frac{[\%O]}{(f_O)_{нас} \cdot [\%O]_{макс}} = \frac{0,112}{0,91 \cdot 0,175} = 0,703$$

Для определения коэффициента активности  $\gamma_{(FeO)}$ , рассчитываем молярную долю FeO в шлаке заданного состава.

Пересчитываем содержание FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходном шлаке на общее содержание (FeO)<sub>общ</sub>:

$$(FeO)_{общ} = (FeO) + 1,35 (Fe_2O_3) = 18,6 + 1,35 (2,3) = 21,7\%$$

Находим число молей каждого компонента в 100 г шлака:

n <sub>CaO</sub>	n <sub>FeO</sub>	n <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	n <sub>MgO</sub>	Σn
0,694	0,301	0,497	0,230	1,722

Тогда молярная доля FeO в шлаке

$$x_{FeO} = \frac{n_{FeO}}{\Sigma} = \frac{0,301}{1,722}$$

Коэффициент активности FeO в шлаке

$$\gamma_{FeO} = \frac{a_{(FeO)}}{x_{(FeO)}} = \frac{0,703}{0,175} = 4,0$$

## Приложения

### Приложение 1

Параметры взаимодействия первого порядка для растворов C, H, N, O и S в жидком железе 1600 °C

Элемент, X	$e_C^X$	$e_H^X$	$e_N^X$	$e_O^X$	$e_S^X$
<b>Al</b>	0,043	0,013	-0,028	-3,9	0,035
<b>B</b>	0,24	0,05	0,094	-2,6	0,13
<b>C</b>	0,14	0,06	0,13	-0,13	0,11
<b>Co</b>	0,008	0,002	0,011	0,008	0,003
<b>Cr</b>	-0,024	-0,002	-0,047	-0,04	-0,011
<b>Cu</b>	0,016	0,001	0,009	-0,013	-0,008
<b>Mn</b>	-0,012	-0,001	-0,002	-0,021	-0,026
<b>Mo</b>	-0,008	0,002	-0,011	0,004	0,003
<b>N</b>	0,11	—	0	0,057	0,01
<b>Nb</b>	-0,06	-0,002	-0,06	-0,14	-0,013
<b>Ni</b>	0,012	0	0,01	0,006	0
<b>O</b>	-0,34	-0,19	0,05	-0,20	-0,27
<b>P</b>	0,051	0,011	0,045	0,07	0,29
<b>S</b>	0,046	0,008	0,007	-0,133	-0,028
<b>Si</b>	0,08	0,027	0,047	-0,131	0,063

## Прикладная термодинамика и кинетика

<b>Sn</b>	0,041	0,005	0,007	-0,011	-0,004
<b>Ti</b>	—	-0,019	-0,53	-0,31	-0,072
<b>V</b>	-0,077	-0,007	-0,093	-0,14	-0,016
<b>W</b>	-0,006	0,005	-0,002	-0,009	0,01
<b>Zr</b>	—	—	-0,63	(-3,0)	-0,052

## Приложение 2

Влияние температуры на параметр значения первого порядка

 $e_i^j$ 

Параметр взаимодействия $e_i^j$	Значения коэффициентов в уравнении $e_i^j = \frac{A}{T} + B$	
	$A$	$B$
$e_O^O$	-1750	0,734
$e_O^{Al}$	-20600	7,15
$e_N^{Nb}$	-260	0,0796
$e_N^V$	-350	0,094
$e_N^{Ti}$	-4070	1,643
$e_S^S$	233	-0,153
$e_S^{Cr}$	-94,2	0,0396
$e_C^C$	158	0,0581
$e_C^{Si}$	162	0,008

Таблица 1

**Задания для расчета**

№ варианта	Состав, %					Температура, Град. С
	CaO	SiO2	FeO	Fe2O3	MgO	
1	39	29,8	18,6	2,3	9,2	1538
2	38	32,3	18,2	2,3	9,2	1540
3	40	30,1	18,4	2,3	9,2	1542
4	41	28,7	18,8	2,3	9,2	1544
5	42	27,5	19,0	2,3	9,2	1546



## Литература

1. С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Боронков. Теория металлургических процессов, М.: Metallurgy, 1986
2. С.И. Филиппов. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgy, 1967
3. Е.А. Казачков Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Metallurgy, 1988. 174-176 с.

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ГРАНИЦ ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПОД ШЛАКОМ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ВАННЕ

### Цель работы

Ознакомиться с расчётом термодинамических пределов окисления примесей металлической ванны под шлаком заданного состава

### Общие сведения

Примеси, растворенные в жидком железе, которые обладают более высоким химическим сродством к кислороду, чем железо (Mn, Si, Cr и др.), могут окисляться FeO шлака и переходить в шлак в виде оксидов в соответствии с уравнением реакции (1).



Определение равновесного со шлаком содержания примесей в металлической ванне позволяет установить предельное содержание данной примеси в металле под шлаком заданного состава.

#### *2.1 Распределение марганца между металлом и шлаком*

Реакция окисления марганца, растворенного в жидком железе закисью железа шлака, записывается в виде:



С учетом того, что коэффициент активности марганца в железе можно принять равным  $f_{\text{Mn}} = 1$ , выражение для константы равновесия реакции (2) имеет вид:

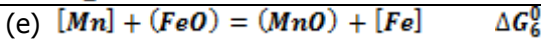
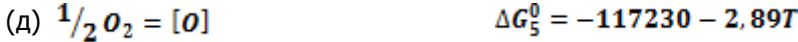
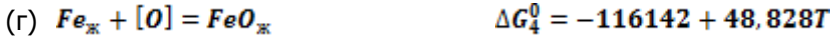
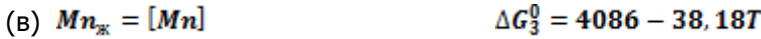
$$K_{\text{Mn}} = \frac{x_{(\text{MnO})}}{[\% \text{Mn}] a_{(\text{FeO})}} \quad (3)$$

Зависимость константы равновесия  $K_{\text{Mn}}$  от температуры, определенная экспериментальным путем для различных шлаков, имеет различные численные значения. Так, для шлаков системы FeO—MnO (эксперименты проводили в тиглях из MnO) получена следующая зависимость:

$$\lg K_{\text{Mn}} = \frac{x_{(\text{MnO})}}{[\% \text{Mn}] a_{(\text{FeO})}} = \frac{7572}{T} - 3,599 \quad (4)$$

где — константа равновесия реакции окисления марганца под шлаком, состоящим только из FeO и MnO,  $x_{(\text{MnO})}$ ,  $x_{(\text{FeO})}$  — мольные доли MnO и FeO в шлаке.

Близкое значение коэффициентов в уравнении температурной зависимости  $K_{Mn}$  получается при расчете этой зависимости через значения  $\Delta G^0$  для реакций:



Суммарная реакция (е) получается путем алгебраического суммирования реакций (а)-(д):

$$(e) = (1) + (2) - (3) - (4) - (5).$$

Производим аналогичные операции со значениями  $\Delta G^0$ :

$$\Delta G_6^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 - \Delta G_3^0 - \Delta G_4^0 - \Delta G_5^0$$

Подставляя соответствующие значения коэффициентов, получим;

$$\Delta G_6^0 = -132830 + 59,36T.$$

Тогда

$$\lg K_{Mn} = -\frac{\Delta G_6^0}{19,15T} = \frac{132830 - 59,36T}{19,15T} = \frac{6936}{T} - 3,099 \quad (5)$$

Для основных шлаков, содержащих кроме MnO и FeO такие компоненты, как CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, используется выражение для константы равновесия  $K_{Mn}$  (3). Активности  $a_{(MnO)}$  и  $a_{(FeO)}$  рассчитывают аналитически по обобщенным диаграммам изоактивности FeO и MnO.

На рис. 1 приведена диаграмма, показывающая изменение коэффициента активности закиси марганца  $\gamma_{MnO}$  в сложном шлаке системы (CaO + MgO) — (FeO + MnO) — (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) для интервала температур 1530—1700 °С и содержания MnO от 1 до 10 %.

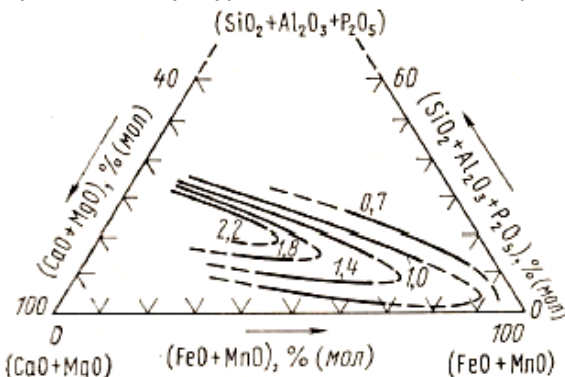


Рис. 1 -Значения коэффициентов активности закиси марганца  $\gamma_{MnO}$  в сложном шлаке при температуре 1530-1700 °С

### 2.2 Окисление углерода

В случае взаимодействия металла с окислительным шлаком реакция окисления углерода, растворенного в металлической ванне, сопровождается выделением газообразного продукта реакции — оксида углерода:



Однако процесс окисления углерода происходит не в месте контакта шлака с металлом, а в самой металлической ванне, при взаимодействии растворенного в металле кислорода с углеродом:



Эта реакция в подовых процессах производства стали (в мартеновских и дуговых электропечах) развивается на поверхности всплывающих пузырей CO, которые зарождаются на неровной твердой поверхности подины печи. В лабораторных условиях зарождение пузырей CO происходит на твердой поверхности огнеупорного тигля.

Термодинамический предел окисления углерода металлической ванны под шлаком заданного состава будет определяться условиями равновесия реакций (6) и (7).

Для реакций между растворенными в жидком железе углеродом и кислородом константа равновесия связана с температурой зависимостью:

$$\lg K = \lg \frac{P_{CO}}{a_{[C]} a_{[O]}} = \lg \frac{P_{CO}}{[\%C][\%O] f_C f_O} = \frac{1160}{T} + 2,01 \quad (8)$$

Для расплава Fe—C—O коэффициенты активностей растворенных веществ зависят от концентрации углерода:  $\lg f_C = 0,14[\%C]$ ;  $\lg f_O = -0,13[\%C]$ . Эти уравнения справедливы для концентраций углерода  $[\%C] = 0,1 - 1,0$  и интервала температур от 1450 до 1750°C.

Для сложного металлического расплава коэффициенты активностей определяются через параметры взаимодействия:

$$\lg f_C = e_C^e [\%C] + \sum e_C^i [\%j]$$

$$\lg f_O = \sum e_O^i [\%j]$$

Обычно для расчетов равновесия между растворенным углеродом и кислородом пользуются выражением:

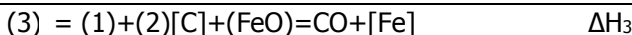
$$m = [\%C][\%O] = \frac{P_{CO}}{k f_C f_O} \quad (9)$$

Тепловой эффект реакции окисления углерода за счет растворенного кислорода — для реакции (7)  $\Delta H = -22220$  Дж/моль, т. е.

## Прикладная термодинамика и кинетика

с понижением температуры произведение равновесных концентраций [%C][%O] уменьшается.

Для нахождения теплового эффекта реакции (6) окисления углерода за счет FeO шлака необходимо просуммировать реакции:



Тогда  $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -22220 + 121060 = 98840$  Дж.

Таким образом, тепловой эффект реакции (6) в отличие от теплового эффекта реакции (7) имеет противоположный знак. Реакция (6) эндотермическая, и повышение температуры позволяет полнее окислить углерод под шлаком с тем же окислительным потенциалом.

Пользуясь тем же методом суммирования реакций, можно определить температурную зависимость константы равновесия реакции (6)

$$\begin{aligned} \lg K_3 &= \lg K_1 + \lg K_2 = \left( \frac{1160}{T} + 2,01 \right) + \left( -\frac{6320}{T} + 2,734 \right) \\ &= \frac{5160}{T} + 4,744 \end{aligned}$$

Следует иметь в виду, что в реальных условиях плавки и мартеновских или электродуговых печах система металл — шлак далека от равновесия по кислороду. В то же время уровень кислорода в стали близок к равновесию с углеродом.

### Порядок выполнения работы

Рассчитать содержание марганца в жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком состава, (мае. %):

FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
32,3	3,6	29,1	9,5	17,8	2,9	4,8

при температуре 1580 °С и 1650 °С. Активности FeO и MnO определить по диаграммам рис. 39 и 48 и на основе теории регулярных ионных растворов.

Для расчета используем зависимость константы равновесия реакции окисления марганца (4), заменяя мольные доли MnO и FeO активностями этих компонентов в шлаке:

$$\lg K_{Mn} = \lg \frac{a_{(MnO)}}{[\%Mn] a_{(FeO)}} = \frac{7572}{T} - 3,599$$

Таким образом, задача сводится к определению актив-

## Прикладная термодинамика и кинетика

ностей MnO и FeO в шлаке заданного состава.

Пересчитываем состав шлака на мольные доли каждого компонента в 100 г шлака:

$$(FeO)_{\text{общ}} = (FeO) + 1,35(Fe_2O_3) = 32,3 + 1,35 \cdot 3,6 = 37,2 \%$$

Находим число молей каждого компонента в 100 г шлака:

$n_{FeO}$	$n_{Fe_2O_3}$	$n_{CaO}$	$n_{MgO}$	$n_{SiO_2}$	$n_{P_2O_5}$	$n_{MnO}$	$\Sigma n_i$
32,3	3,6	29,1	9,5	17,8	2,9	4,8	1,06

Состав шлака в мольных долях ( $x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$ )

i	(FeO) <sub>общ</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
x	0,311	0,313	0,143	0,179	0,012	0,041

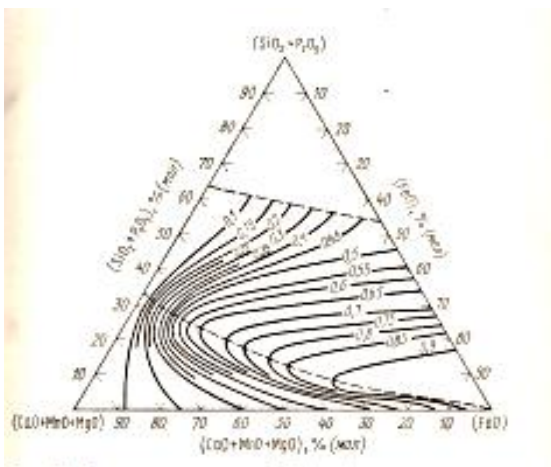


Рис. 2 – линии изоактивности для FeO  $a_{(FeO)}$  в стале-шлаковых шлаках

По диаграмме (рис. 2) находим для значений:

$$(SiO_2 + P_2O_5) = 19,1;$$

$$(CaO + MgO + MnO) = 49,7$$

$$a_{(FeO)} = 0,74;$$

$$(FeO)_{\text{общ}} = 31,1$$

По диаграмме (рис. 1) находим для значений:

$$(FeO + MnO) = 35,5;$$

$$(CaO + MgO) = 45,6; \gamma_{MnO} = 1,8$$

$$(SiO_2 + P_2O_5) = 19,1.$$

$$\text{Тогда } a_{(MnO)} = \gamma_{MnO} X_{MnO} = 1,8 \cdot 0,041 = 0,074$$

Значения  $K_{Mn}$  при 1580 и 1650°C (1853 и 1923 K):

$$K_{Mn(1853)} = 3,07$$

## Прикладная термодинамика и кинетика

$$K_{Mn(1923)} = 2,18$$

Тогда равновесная концентрация марганца в жидком железе

$$T = 1853 \text{ К};$$

$$[\%Mn] = \frac{a_{(MnO)}}{K_{Mn} a_{(FeO)}} = \frac{0,074}{3,07 \cdot 0,74} = 0,033\%$$

$$T = 1923 \text{ К};$$

$$[\%Mn] = \frac{0,074}{2,18 \cdot 0,74} = 0,046\%$$

## Приложения

Таблица 1

### Задания для расчета

№ варианта	Состав, %					Температура, Град. С
	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
1	29,1	17,8	32,3	3,6	9,5	1580
2	32,6	17,2	31	2,3	9,2	1580
3	30,7	17,6	32,5	2,3	9,2	1620
4	29,8	18	33	2,3	9,2	1650
5	30,5	17	33,3	2,3	9,2	1650

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 2,9% , MnO – 4,8%

## Литература

1. С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Боронков. Теория металлургических процессов, М.: Металлургия, 1986
2. С.И. Филиппов. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1967
3. Е.А. Казачков Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1988. 179-188 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ

### Цель работы

Изучить методику определения параметров кинетики окисления углерода, растворенного в металле

### Общие сведения

Довольно обширные лабораторные исследования подтвердили применимость общих кинетических уравнений (1) и (2). Опытные кривые

(рис. 1) отчетливо выявляют два участка окисления углерода и изменения его концентрации во времени под влиянием газообразного окислителя. Выше критической концентрации углерода опытные данные подчиняются уравнению:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \eta \cdot w \cdot |O|_0 \quad (1)$$

где  $w = S \cdot \alpha$  – скорость потока окислителя;  $\eta$  – коэффициент использования окислителя ( $<1$ ), отражающий гидродинамические условия организации потока и состояние межфазной границы.

$$-\frac{dC_i}{dt} = \frac{S}{V} \cdot \gamma_i \cdot |C|_0 \quad (2)$$

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \eta w p_{O_2} \quad (3)$$

После интегрирования получаем:

$$C_0 - C_t = \frac{k}{V} \Delta t \quad (4)$$

$$K = f(\eta, w, p_{O_2})$$

Постоянная скорость обезуглероживания металла не зависит от состава, а изменение концентрации во времени выражается прямой, наклон которой определяется интенсивностью подвода окислителя (рис. 1). Ниже критической концентрации углерода действуют другие кинетические закономерности:



$$-\frac{dC}{dt} = \frac{S}{V} \cdot \gamma |C| \quad (5)$$

$$\lg \frac{C_0}{C_t} = K \cdot \Delta t$$

$$K = \varphi \left( \frac{S}{V, U_0} \right)$$

Скорость обезуглероживания находится в зависимости от концентрации углерода, изменение которой во времени подчиняется прямой в полулогарифмических координатах (рис. 1). Наклон прямой изменяется с интенсивностью перемешивания  $U$  металлической ванны.

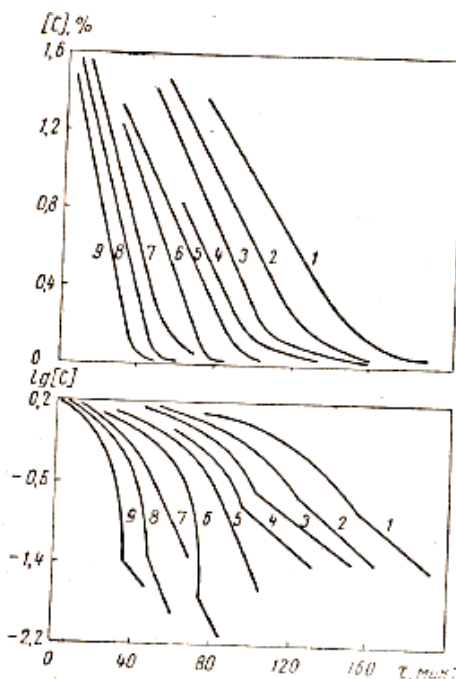


Рис. 1 Кинетические кривые окисления углерода металлического расплава (интенсивность подвода кислорода увеличивается от кривой 1 к кривой 9)

### Порядок выполнения работы

В соответствии с вариантом задания (Табл.1 Приложения) определить по графическому представлению (рис.1) скорость окисления углерода для разных значений интенсивности подвода кислорода в металлическую ванну.

## Приложения

Таблица 1

### Задания для расчета

№ варианта	График зависимости
1	8
2	6
3	4
4	2
5	1

## Литература

1. С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Боронков. Теория металлургических процессов, М.: Metallurgy, 1986
2. С.И. Филиппов. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgy, 1967. 247 – 248 с.
3. Е.А. Казачков Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Metallurgy, 1988.

## РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ И ФОСФОРА МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ

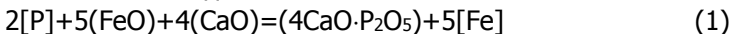
### Цель работы

Провести расчёты распределения серы и фосфора между металлом и шлаком

### Общие сведения

#### Распределение фосфора между металлом и шлаком

В соответствии с представлениями молекулярной теории строения расплавленных шлаков, реакция удаления (j)OC({})0- ра из металла в шлак имеет вид:



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K_p = \frac{a_{(4CaO \cdot P_2O_5)}}{[\%P]^2 a_{(CaO)}^4 a_{(FeO)}^5} \quad (2)$$

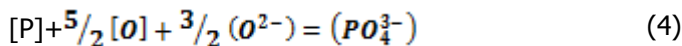
Поэтому расчет распределения фосфора между металлом и шлаком сводится к определению значений активностей тетрафосфата кальция, CaO и FeO в шлаке заданного состава.

По методике Винклера и Чипмана, основанной на представлении о молекулярной природе расплавленных шлаков, активность  $a_{(4CaO \cdot P_2O_5)}$  принимается равной молярной доле  $x_{(4CaO \cdot P_2O_5)}$ . Активность рассчитывается как молярная доля ие связанных в соединении основных оксидов. Сделано допущение о существовании в расплавленном шлаке следующих молекул химических соединений и оксидов; 4CaO- 2SiO<sub>2</sub>, 2CaO-2SiO<sub>2</sub>, CaOсвоб, 4CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO, CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зависимость константы равновесия (2) от температуры имеет вид:

$$\lg K_p = \frac{40067}{T} - 15.06 \quad (3)$$

Равновесная концентрация фосфора в металле определяется из выражения для K<sub>p</sub> (2).

В соответствии с ионной теорией строения расплавленного шлака, реакция окисления фосфора представляется в следующем виде:



$$K_O^P = \frac{x_{PO_4^{3-}}}{[\%P][\%O]^{5/2} x_{O^{2-}}^{3/2}} \quad (5)$$

## Прикладная термодинамика и кинетика

Комбинируя уравнение (5) с уравнением распределения кислорода между металлом и шлаком:

$$[\%O] = \frac{x_{Fe^{2+}}}{Ax_{O^{2-}}^{1/2}} \quad (6)$$

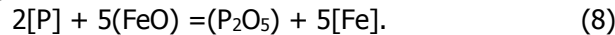
Герасименко и Спейт получили выражение для константы распределения фосфора между металлом и шлаком:

$$\lg K_{Fe}^P = \lg \frac{x_P^{3-}}{[\%P]x_{Fe^{2+}}^{5/2} + x_{O^{2-}}^{1/4}} = 7x_{Ca^{2+}} + \frac{14660}{T} - 7,44 \quad (7)$$

Полученное выражение показывает сильную зависимость и от концентрации ионов кальция в шлаке.

Ионная доля анионов кислорода  $x_{O^{2-}}$  определяется основностью шлака. Состав шлака пересчитывается на концентрации, и равновесное содержание фосфора в металле определяется из уравнения (7).

В. А. Кожеуров, исходя из ионного строения расплавленных шлаков и применяя теорию регулярных ионных растворов, разработал достаточно надежный метод расчета равновесной концентрации фосфора в металле. Процесс дефосфорации он рассматривает как простую реакцию



Константа равновесия этой реакции, выраженная через ионные доли катионов, имеет вид:

$$K_p = \frac{x_P \gamma_P^2}{[\%P]^2 x_{Fe}^5 \gamma_{Fe}^5} \quad (9)$$

Значение  $K_p$  по данным В. А. Кожеурова для интервала температур 1550—1710°C изменяется незначительно, а ее среднее значение для данного интервала температур принимается постоянным:

$$K_p = 0,0229.$$

Значения коэффициентов активностей  $\gamma_P$  и  $\gamma_{Fe}$  рассчитываются по уравнениям:

$$\lg \gamma_{Fe} = \frac{1000}{T} [2,18x_{Mn}x_{Si} + 5,90(x_{Ca} + x_{Mg})x_{Si} + 10,50x_{Ca}x_P]$$

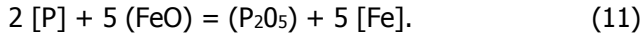
$$\lg \gamma_P = \lg \gamma_{Fe} - \frac{10500}{T} x_{Ca}$$

Равновесная концентрация фосфора в металле

$$[\%P] = \frac{x_P \gamma_P}{K_p^{1/2} x_{Fe}^{5/2} \gamma_{Fe}^{5/2}} \quad (10)$$

Сложную зависимость коэффициентов активности компонен-

тов расплавленного шлака от состава шлака и температуры выражают также через состав шлака, обобщая экспериментальные данные, полученные на большом числе опытных плавок. Таким путем получены различные эмпирические формулы для расчета распределения фосфора между металлом и шлаком. Так, в работе Хили реакция дефосфорации представлена в виде:



Для коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком предложено уравнение:

$$\lg \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{22350}{T} - 16 + 2,5 \lg(\%Fe)_{\text{обш}} + 0,08(\%CaO) \quad (12)$$

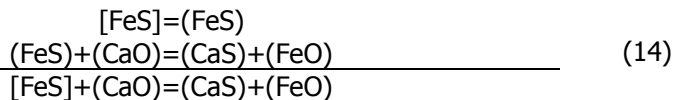
Из уравнения (12) определяется зависимость коэффициента распределения фосфора от температуры, содержания FeO и CaO в шлаке.

В работе Суито и Иное для расчета распределения фосфора между жидким железом и шлаками системы CaO—MgO<sub>(нас)</sub>—FeO—SiO<sub>2</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (<3%)—MnO (2—5%) или CaO—MgO<sub>нас</sub>—FeO—SiO<sub>2</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4—5%) получено уравнение:

$$\lg \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 (FeO)_{\text{обш}}^5} = 0,145[(\%CaO) + 0,3(\%MgO) - 0,5(\%P_2O_5) + 0,6(\%MnO)] + \frac{22810}{T} - 20,506$$

### Распределение серы между металлом и шлаком

С позиций молекулярной теории строения расплавленных шлаков, процесс удаления серы рассматривают как суммарную реакцию:



Количественной характеристикой процесса распределения серы между металлом и шлаком является коэффициент распределения серы

$$L_s = \frac{(\%S)}{[a]_s} \quad (15)$$

В соответствии с реакцией (14) значение  $L_s$  определяется константой равновесия реакции (14) и активно-ионными CaO и FeO в шлаке:

$$K'_s = \frac{a_{(CaO)} a_{(FeO)}}{a_{(CaO)} a_{[FeS]}} \quad (16)$$

## Прикладная термодинамика и кинетика

Заменяя  $a_{(CaS)}$  на  $a_{(S)}$  и  $a_{[FeS]}$  на  $a_{[S]}$  получим:

$$K_S = \frac{a_{(S)} a_{(FeO)}}{a_{(CaO)} a_{[S]}} = \frac{(\%S) \gamma_S a_{(FeO)}}{a_{(CaO)} a_{[S]}} \quad (17)$$

Откуда:

$$L_S = \frac{(\%S)}{a_{[S]}} = K_S \frac{a_{(CaO)}}{\gamma_S a_{(FeO)}} \quad (18)$$

Значение  $a_{(CaO)}$  зависит от избытка основных оксидов в шлаке, т.е. основности шлака. В лабораторных исследованиях Грант и Чипман не обнаружили влияния на  $L_S$  содержания FeO в шлаке. Для основных шлаков была найдена зависимость справедливая для интервала температур 1580-1650 °C:

$$\frac{(\%S)}{[ \% S ]} = 1,4 + 16n_{изб.осн}$$

$$n_{изб.осн} = (n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO}) - (2n_{SiO_2} + 4n_{P_2O_5} + 2n_{Al_2O_3} + n_{Fe_2O_3})$$

Однако в других исследованиях тех же авторов была выявлена сложная зависимость  $L_S$  как от основности шлака, так и от содержания FeO в шлаке (рис. 1).

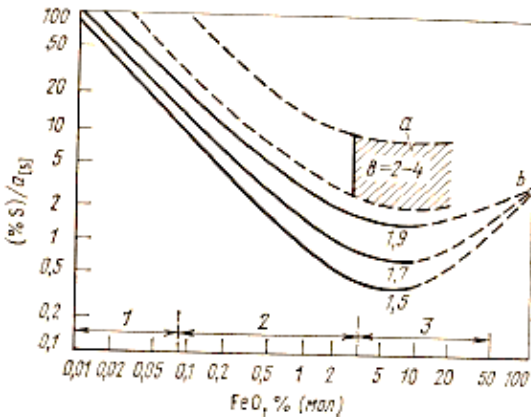


Рис. 1. – Влияние основности шлака

$V = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$  и содержания FeO в шлаке на коэффициент распределения серы между металлом и шлаком при 1600 °C:

1 – доменные шлаки; 2 – шлаки

восстановительного периода; 3 – мартеновские шлаки; а – область основных мартеновских шлаков; в – для чистой FeO

Были предложены различные эмпирические уравнения, позволяющие рассчитать значение  $L_S$  по составу шлака. Однако область применения эмпирических зависимостей ограничена теми условиями, в которых проводились эксперименты.

Более простые и надежные зависимости для процесса распределения серы между металлом и шлаком получены на основе ионной теории строения расплавленных шлаков.

Переход серы из металла в шлак связан с ионизацией атомов серы. Источником электронов может быть процесс перехода атомов железа из металла в шлак. Суммарная реакция имеет вид:

$$[Fe] + [S] = (Fe)^{2+} + (S)^{2-}$$

$$K_S = \frac{a_{(S)^{2-}}}{a_{(Fe)^{2+}} a_{[S]}}$$

$$\lg K_2 = -\frac{3160}{T} + 0,46 \quad (21)$$

Расчет активностей ионов  $Fe^{2+}$  и  $S^{2-}$  можно произвести по теории совершенных ионных растворов.

В соответствии с методикой расчета равновесий металл—шлак на основе ионной теории шлаков, предложенной П. Герасименко, отклонение реальных шлаковых систем от идеальных учитывается зависимостью значений  $K_S$  от состава шлака. Вводится соотношение:

$$K_S^{Fe} = \frac{x_{Fe^{2+}} x_{S^{2-}}}{[\%S]} = B \cdot 0^{2-} \quad (22)$$

где  $B=0,043$ .

Ионные концентрации по этому методу определяются как отношение числа грамм-ионов данного сорта к общему числу грамм-ионов катионов и анионов в шлаке.

Для ускоренных расчетов распределения серы между основными шлаками и металлом предложена номограмма (рис. 2), в которой использована найденная эмпирическая зависимость между ионной долей анионов кислорода в основном шлаке и показателем, характеризующим расход анионов кислорода на образование комплексных анионов:

$$\sum \alpha = (\%SiO_2) + 0,634(\%P_2O_5) + 0,90(\%Al_2O_3) \quad (2)$$

На процесс поглощения серы расплавленным шлаком существенно влияет потенциал серы и потенциал кислорода газовой фазы, находящейся в контакте со шлаком.

Растворимость серы в расплавленном шлаке зависит от равновесного давления кислорода в газовой фазе.

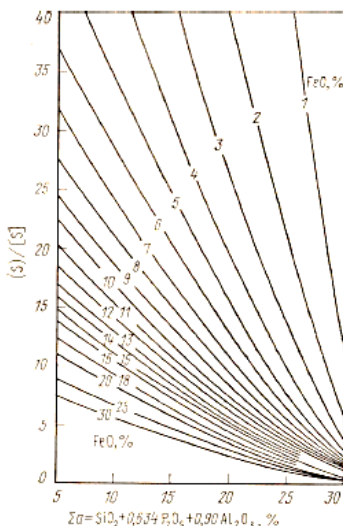
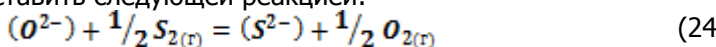


Рис. 2 – Номограмма для коэффициента распределения серы между металлом и шлаком

В области низких давлений кислорода сера в шлаке находится в форме сульфидов (валентность—2). В области более высоких равновесных давлений кислорода сера в шлаке находится в форме сульфатов (валентность +6). Для условий равновесия в системе металл — шлак — газовая фаза реализуется только левая часть диаграммы, поскольку при давлениях кислорода в газовой фазе выше  $10^{-3}$  Па железо полностью окисляется.

Распределение серы между расплавленным шлаком фазой можно представить следующей реакцией:



Константа равновесия реакции

$$K_S = \frac{a_{(S^{2-})}}{a_{(O^{2-})}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2} \approx \frac{(\%S)}{a_{(O^{2-})}} \left( \frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2} \quad (25)$$

Для характеристики обессеривающей способности шлака вводится также понятие сульфидной емкости шлака:

$$C_S = (\%S) \left( \frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2} \quad (26)$$

Тогда

$$K_S = \frac{C_S}{a_{(O^{2-})}}$$

После логарифмирования получаем:

$$\lg C_S = \lg K_S + \lg a_{(O^{2-})} \quad (27)$$

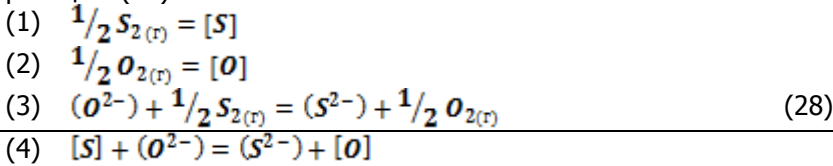
Таким образом, сульфидная емкость шлака определяется температурой и активностью анионов кислорода в шлаке.

Значения изоактивностей аниона кислорода для системы CaO—FeO—SiO<sub>2</sub> при 1600 °С приведены в справочной литературе.

Зная сульфидную емкость шлака, можно рассчитать значение коэффициента распределения серы между металлом и шлаком  $L_s$ .



Комбинируя реакции растворения серы и кислорода в жидком железе с реакцией растворения серы в шлаке, находим суммарную реакцию (28):



$$\begin{aligned}
 \lg K_4 &= \lg K_2 + \lg K_3 - \lg K_1 \\
 \lg L_S &= \lg \frac{(\%S)}{a_{[S]}} = \lg C_S + \lg K_2 - \lg K_1 - \lg a_{[O]}
 \end{aligned} \tag{29}$$

С учетом температурной зависимости  $\lg K_2$  и  $\lg K_1$ , получаем расчетное уравнение:

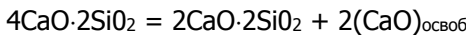
$$\lg L_S = \lg \frac{(\%S)}{a_{[S]}} = \lg C_S + \frac{2360}{T} - 0,384 - \lg a_{[O]}$$

Таким образом, при данной сульфидной емкости шлаки, снижение активности кислорода в металле приводит к увеличению коэффициента распределения серы между металлом и шлаком, т.е. к лучшей десульфурации метала.

### Порядок выполнения работы

3.1 Пользуясь основными положениями молекулярной теории строения расплавленных шлаков, рассчитать концентрацию фосфора в жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком следующего состава, (мас. %): 35,5 CaO; 27,7 SiO<sub>2</sub>; 12,9 FeO; 2,2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9,8 MgO; 3,6 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 7,7 MnO. Температура системы 1580 °С.

Расчет произвести, считая, что в шлаке образуются соединения 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO·2SiO<sub>2</sub>, 4CaO·2SiO<sub>2</sub>. Первые два соединения не диссоциированы. Между сил и катами имеет место равновесие:



Константа диссоциации для этой реакции:  $K=1 \cdot 10^{-5}$  и не зависит от температуры.

Рассматриваем MgO и MnO вместе с CaO. Тогда в шлаке имеются следующие молекулы: CaO<sub>своб</sub>, 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 4CaO SiO<sub>2</sub> и FeO. Одно уравнение, которое связывает концентрации компонентов ■ это выражение для константы равновесия реакции диссоциации 4CaO SiO<sub>2</sub>. Остальные уравнения составляем на основе материального баланса. Пересчитываем состав шлака на мольные доли:

## Прикладная термодинамика и кинетика

CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
0,380	0,277	0,107	0,008	0,147	0,015	0,065

Тогда для одного моля шлака получаем:

$$n_{FeO} = 0,107;$$

$$n_{CaO \cdot Fe_2O_3} = 0,008;$$

$$n_{4CaO \cdot P_2O_5} = 0,015;$$

$$n_{CaO_{своб}} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} - 2n_{2CaO \cdot 2SiO_2} - 4n_{4CaO \cdot 2SiO_2} - n_{CaO \cdot Fe_2O_3} - 4n_{4CaO \cdot P_2O_5}$$

Подставляя известные значения, находим:

$$\begin{aligned} n_{CaO_{своб}} + 2n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + 4n_{4CaO \cdot 2SiO_2} \\ = 0,380 + 0,147 + 0,065 - 0,008 - 4 \cdot 0,015 \\ = 0,452 \end{aligned}$$

По балансу SiO<sub>2</sub> находим:

$$2n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + 2n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = n_{SiO_2} = 0,277$$

Константа равновесия реакции диссоциации 4CaO·SiO<sub>2</sub>

$$K = \left( \frac{n_{CaO_{своб}}}{\sum n} \right)^2 \frac{n_{2CaO \cdot 2SiO_2}}{n_{4CaO \cdot 2SiO_2}} = 10^{-2}$$

Значение  $\sum n$  получаем, суммируя число молей всех видов молекул в расплавленном шлаке:

$$\begin{aligned} \sum n &= n_{CaO_{своб}} + n_{FeO} + n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + n_{4CaO \cdot 2SiO_2} + n_{CaO \cdot Fe_2O_3} \\ &\quad + n_{4CaO \cdot P_2O_5} \\ &= n_{CaO_{своб}} + 0,107 + \frac{0,277}{2} + 0,008 + 0,015 \\ &= n_{CaO_{своб}} + 0,2685 \end{aligned}$$

Для дальнейших расчетов необходимо определить значения четырех неизвестных величин:  $n_{CaO_{своб}}$ ,  $n_{2CaO \cdot 2SiO_2}$ ,  $n_{4CaO \cdot 2SiO_2}$ ;  $\sum n$

Из полученных соотношений составляем четыре уравнения:

$$(1) \quad n_{CaO_{своб}} + 2n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + 4n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = 0,452$$

$$(2) \quad n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = 0,1385$$

$$(3) \quad \left( \frac{n_{CaO_{своб}}}{\sum n} \right)^2 \frac{n_{2CaO \cdot 2SiO_2}}{n_{4CaO \cdot 2SiO_2}} = 10^{-2}$$

$$(4) \quad \sum n = n_{CaO_{своб}} + 0,2685$$

Совместное решение этих уравнений дает следующие значения:

## Прикладная термодинамика и кинетика

$$n_{CaO_{своб}} = 0,0613;$$

$$n_{2CaO \cdot 2SiO_2} = 0,0307;$$

$$n_{4CaO \cdot 2SiO_2} = 0,1078;$$

$$\sum n = 0,3298.$$

Определяем общее число молей для всех видов молекул и шлаке:

$$\begin{aligned} \sum n &= n_{CaO_{своб}} + n_{2CaO \cdot 2SiO_2} + n_{4CaO \cdot 2SiO_2} + n_{4CaO \cdot P_2O_5} + n_{CaO \cdot Fe_2O_3} \\ &\quad + n_{FeO} \\ &= 0,0613 + 0,0307 + 0,1078 + 0,0150 + 0,0080 \\ &\quad + 0,1070 = 0,3298 \end{aligned}$$

Определяем мольные доли всех составляющих шлака:

Составляющие	Число молей	Мольная доля
<b>CaO<sub>своб</sub></b>	0,0613	0,186
<b>2CaO · 2SiO<sub>2</sub></b>	0,0307	0,093
<b>4CaO · 2SiO<sub>2</sub></b>	0,1078	0,327
<b>4CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,0150	0,045
<b>CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,0080	0,024
<b>FeO</b>	0,1070	0,324
	$\sum n = 0,3298$	$\sum = 0,999$

Определяем значение константы равновесия:

$$\lg K_p = \frac{40067}{T} - 15,06 = \frac{40067}{1853} - 15,06 = 6,563$$

$$K_p = 3,654 \cdot 10^6$$

Из уравнения (2) определяем равновесную концентрацию фосфора, заменяя в выражении для  $K_p$  активности на мольные доли составляющих шлака, рассчитанных с учетом образования различных видов молекул:

$$[\%P] = \sqrt{\frac{x_{4CaO \cdot P_2O_5}}{K_p \cdot x_{CaO_{своб}}^4 \cdot x_{FeO}^5}} = \sqrt{\frac{0,045}{3,654 \cdot 10^6 \cdot 0,184^4 \cdot 0,3^5}} = 0,054 \%$$

Опытное значение равновесной концентрации фосфора  $[\%P]_{оп} = 0,049 \%$ . Таким образом, расчет показывает достаточно хорошее совпадение с экспериментом.

3.2 Рассчитать значение коэффициента распределения серы между жидким железом и шлаком состава, (мас. %): 44CaO; 8MgO; 5 MnO; 17 SiO<sub>2</sub>; 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 14 FeO; 0,14 S. Температура 1600°C. Расчет произвести на основе молекулярной теории строения

## Прикладная термодинамика и кинетика

расплавленных шлаков, с использованием уравнения (25). Результат сопоставить с графиком (рис. 1).

Находим число молей компонентов в 100 г шлака:

$n_{CaO}$	$n_{MgO}$	$n_{MnO}$	$n_{SiO_2}$	$n_{Al_2O_3}$	$n_{P_2O_5}$	$n_{FeO}$	$\sum n$
0,784	0,200	0,070	0,283	0,059	0,035	0,250	1,681

Показатель, характеризующий  $n_{CaO}$  и определяемый как избыток оснований  $n_{изб.осн}$ :

$$\begin{aligned}
 n_{изб.осн} &= (n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO}) \\
 &\quad - (2n_{SiO_2} + 4n_{P_2O_5} + 2n_{Al_2O_3}) \\
 &= (0,784 + 0,200 + 0,070) \\
 &\quad - (2 \cdot 0,283 + 4 \cdot 0,035 + 2 \cdot 0,059) = 0,23
 \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением (25), коэффициент распределения серы между металлом и шлаком:

$$L_S = \frac{(\%S)}{[ \%S ]} = 1,4 + 16n_{изб.осн} = 1,4 + 16 \cdot 0,23 = 5,08$$

Равновесная концентрация серы в металле

$$[ \%S ]_{равн} = \frac{(\%S)}{L_S} = \frac{0,14}{5,08} = 0,028\%$$

Для расчета равновесного коэффициента распределение серы по графику, необходимо определить концентрации компонентов CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO в мольных процентах:

$$\%CaO_{(мол)} = \frac{n_{CaO}}{\sum n} \cdot 100 = \frac{0,784}{1,681} \cdot 100 = 46,6\% \text{ (мол)}$$

Аналогично находим значения концентраций других компонентов шлака, (мол. %): 11,9 MgO; 16,8 SiO<sub>2</sub>; 3,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14,3 FeO

Находим показатель основности шлака заданного состава:

$$B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = \frac{46,6 + 11,9}{16,8 + 3,5} = 2,9$$

По графику (рис. 1) находим:  $\frac{(\%S)}{a_{[S]}} = 4$

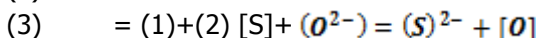
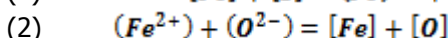
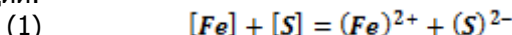
Считая, что в жидком железе присутствуют только небольшие количества примесей, можно принять  $a_{[S]} = [ \%S ]$ . Тогда равновесная концентрация серы в металле

$$[ \%S ] = \frac{(\%S)}{L_S} = \frac{0,14}{4} = 0,035 \%$$

3.3 Рассчитать концентрацию серы в жидком железе, находящемся в равновесии со шлаком состава, (мас. %): 38,5 CaO; 9,3 MgO; 9,5 MnO; 14,2 FeO; 6,0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15,6 SiO<sub>2</sub>; 3,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,5

$P_2O_5$ ; 0,11 S. Расплавленное железо содержит растворенный кислород  $[\%O] = 0,054\%$  и незначительное количество других примесей. Температура системы  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Расчет произвести на основании теории совершенных ионных растворов.

В случае окислительных шлаков кроме реакции распределения серы между металлом и шлаком имеет место и реакция распределения кислорода, которая в ионной форме эквивалентна реакции взаимодействия FeO шлака и жидкого железа. Комбинируем эти реакции:



Константа равновесия реакции (3)

$$K_3 = \frac{a_{(S^{2-})}[\%O]}{a_{(O^{2-})}[\%S]}$$

Значение константы равновесия  $K_3$  определяем по известным значениям констант  $K_1$  и  $K_2$

$$\lg K_3 = \lg K_1 + \lg K_2$$

$$\lg K_1 = -\frac{3160}{T} + 0,46$$

$$\lg K_2 = -\frac{6065}{T} + 2,55$$

Тогда

$$\lg K_3 = -\frac{9225}{T} + 3,01$$

Для температуры  $1873\text{K} \div K_3 = 0,012$

Для определения активностей  $a_{(S^{2-})}$  и  $a_{(O^{2-})}$  ведем расчёт по теории совершенных ионных растворов:

$$a_{(S^{2-})} = \frac{n_{(S^{2-})}}{\sum n_-}$$

$$a_{(O^{2-})} = \frac{n_{(O^{2-})}}{\sum n_-}$$

Находим общее число грамм-ионов анионов и катионов:

$$\sum n_- = \sum n_+ - n_{SiO_2} - n_{P_2O_5} - n_{Al_2O_3} + n_{Fe_2O_3} + n_S$$

$$\sum n_+ = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO} + n_{FeO}$$

$$n_{O^{2-}} = \sum n_+ - 2n_{SiO_2} - 3n_{P_2O_5} - 3n_{Al_2O_3} - n_{Fe_2O_3}$$

Число молей компонентов в 100 г шлака находим обычным

## Прикладная термодинамика и кинетика

методом, используя соотношение  $n_i = \frac{(\text{мас.}\%i)}{M_i}$ . В результате расчета получаем:

$n_{\text{CaO}}$	$n_{\text{MgO}}$	$n_{\text{MnO}}$	$n_{\text{FeO}}$	$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$n_{\text{SiO}_2}$	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$n_{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\sum n$
0,686	0,232	0,134	0,254	0,038	0,260	0,030	0,018	0,014

Соответствующие значения  $n_-$ ,  $n_+$ ,  $n_{\text{O}^{2-}}$

$$\sum n_+ = 0,686 + 0,232 + 0,134 + 0,254 = 1,306$$

$$\sum n_- = 1,306 - 0,260 - 0,018 - 0,030 + 0,038 + 0,0034 = 1,0394$$

$$n_{\text{O}^{2-}} = 1,306 - 2 \cdot 0,260 - 3 \cdot 0,018 - 3 \cdot 0,030 - 0,038 = 0,604$$

Находим значения активностей анионов серы и кислорода в шлаке:

$$a_{(\text{S}^{2-})} = \frac{0,0034}{1,0394} = 0,0033$$

$$a_{(\text{O}^{2-})} = \frac{0,604}{1,0394} = 0,581$$

Из выражения для константы  $K_3$  находим:

$$[\%S] = \frac{a_{(\text{S}^{2-})} [\%O]}{a_{(\text{O}^{2-})} K_3}$$

Подставляя значение  $[\%O]$  по условию задачи и полученные расчетом значения остальных характеристик им ходим:

$$[\%S] = \frac{0,0033 \cdot 0,054}{0,012 \cdot 0,581} = 0,026\%$$

## Приложения

Таблица 1

### Задания для расчета

№ варианта	Рассчитать концен-трацию	Температура, Град. С
1	Фосфора (см. п. 3.1)	1560
2	Фосфора (см. п. 3.1)	1600
3	Серы (см. п. 3.2)	1560
4	Серы (см. п. 3.2)	1580
5	Серы (см. п. 3.3)	1560
6	Серы (см. п. 3.3)	1580

### Литература

1. С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Боронков. Теория металлургических процессов, М.: Metallurgy, 1986
2. С.И. Филиппов. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgy, 1967
3. Е.А. Казачков Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Metallurgy, 1988. 201-218 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРЕДЕЛОВ РАСТВОРИМОСТИ ВОДОРОДА И АЗОТА В ЖЕЛЕЗЕ

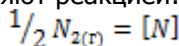
### Цель работы

Изучить процессы и провести термодинамические расчеты растворимости водорода и азота

### Общие сведения

#### Взаимодействие растворенных элементов с азотом

Процесс растворения азота в жидком железе обычно представляют реакцией:



константа равновесия которой зависит от температуры. По данным В. В. Аверина:

$$\lg K_N = \lg \frac{a_{[N]}}{P_{N_2}^{1/2}} = \frac{364}{T} - 1.144 \quad (1)$$

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).



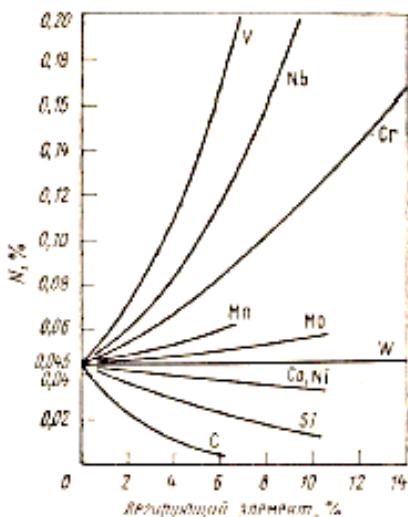


Рис. 1. - Влияние легирующих элементов на растворимость азота в жидком железе при 1600 °С и  $P_{N_2} = 10^5$  Па

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 концентраций легирующих элементов, значение можно рассчитать по параметрам взаимодействия (Приложение):

$$\lg f_N^X = \frac{[\%N]_{Fe}}{[\%N]_{Fe-X}} \quad (3)$$

В случае присутствия в растворе нескольких легирующих элементов коэффициент активности азота рассчитывают по уравнению:

$$\lg f_N = \sum_n e_N^n \quad (4)$$

где  $n$  — число легирующих элементов.

Для случая высоких концентраций легирующих компонентов в жидком железе, для более точного расчета их влияния на коэффициент активности растворенного азота, необходимо использовать

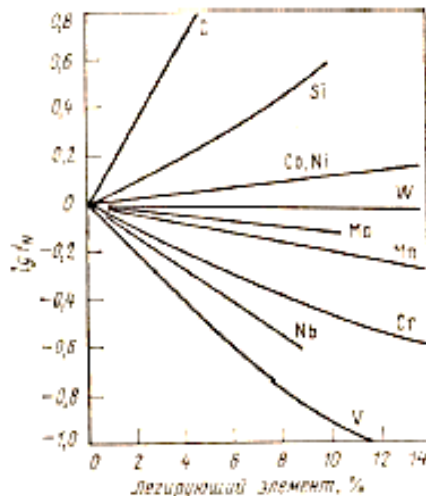


Рис. 2. - Влияние легирующих элементов на коэффициент активности азота в жидком железе при 1600 °С

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

$$\lg f_N = \sum_X e_N^X [\%X] + \sum_X e_N^X [\%X]^2 + \sum_X \sum_Z r_N^{XZ} [\%X][\%Z] \quad (5)$$

Параметры взаимодействия второго порядка для азота определены для часто встречающегося случая сплавов системы Fe—Cr—Ni при 1600 °С:

$$r_N^{Cr} = 0,00032; r_N^{Ni} = 0,00007; r_N^{Ni,Cr} = -0,00008.$$

Для расчета значений коэффициента активности азота при температурах, отличающихся от 1600 °С, можно использовать уравнение, полученное Чипманом и Корригеном:

$$\lg f_{N(T)} = \left( \frac{1873}{T} - 0,675 \right) \lg f_{N(1873)} \quad (6)$$

Рассчитать значения  $f_{N(T)}$  используя значения параметров взаимодействия для температуры 1600 °С, можно также по уравнению, выведенному Нельсоном на основе закономерностей регулярных растворов:

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

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

Используя уравнение (7), можно записать общее выражение для расчета растворимости азота в сложном расплаве на основе железа:

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

Химическое сродство азота к различным элементам можно оценить по величине  $\Delta G^\circ$  для реакций образования нитридов (рис. 1).

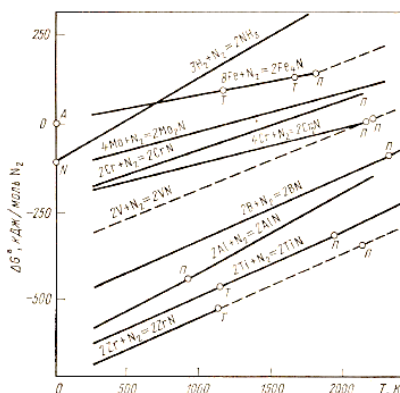
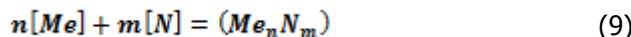


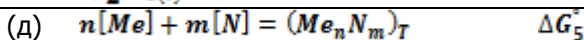
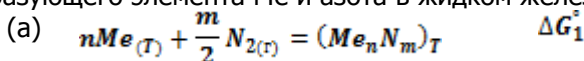
Рис. 1 - Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса от температуры для реакций образования нитридов

Как следует из рис. 1 такие элементы как Cr, V, B, Al, Ti и Zr обладают более высоким химическим сродством к азоту, чем железо. Поэтому взаимодействие этих элементов с раство-

ренным в железе азотом может привести к образованию нитридов этих элементов и выделению их в виде самостоятельной нитридной фазы:



Для расчета термодинамических характеристик реакции (9) можно использовать значения стандартного изменения энергии Гиббса для реакций образования нитридов, растворения нитридообразующего элемента Me и азота в жидком железе:



Суммарная реакция (д) складывается из частных реакций (а) – (г):

$$(д) = (а) - n(б) - n(в) - m(г).$$

Соответственно

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

Константа равновесия реакции (9)

$$K_{Me-N} = \frac{a_{(Me_n N_m)_T}}{a_{[Me]}^n a_{[N]}^m} = \frac{a_{(Me_n N_m)_T}}{[\%Me]^n [\%N]^m (f_{Me})^n (f_N)^m} \quad (11)$$

Величина  $K_{Me-N}$  рассчитывается по значению стандартного изменения энергии Гиббса уравнение (10).

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 повышении его концентрации в растворе. Далее, при определенной концентрации растворенного элемента обеспечиваются 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.

### Взаимодействие растворенных элементов с водородом

Водород растворяется в жидком железе в соответствии с реакцией:



С повышением температуры растворимость водорода в жид-

ком железе увеличивается. Зависимость константы равновесия реакции (12) от температуры выражается уравнением:

$$\lg K_H = \lg \frac{a_{[H]}}{P_{H_2}^{1/2}} = -\frac{1900}{T} - 1,577 \quad (13)$$

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 (13) принимает вид:

$$\lg [\%H] = -\frac{1900}{T} - 1,577 \quad (14)$$

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 выражают в других единицах. Одной из таких единиц является ppm, т. е. количество единиц массы водорода на миллион единиц массы раствора. 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 ( $T=273\text{K}$ ,  $P=10^5$  Па), который растворен в 100 г металла. Соотношение между различными единицами концентраций:

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

При расчете растворимости водорода в жидком железе по уравнению (14) и использовании различных единиц концентраций различие будет во втором члене уравнения:

$$\text{ppm } \lg [H] = -\frac{1900}{T} + 2,423 \quad (15)$$

$$(\text{см}^3/100 \text{ г}) \lg [H] = -\frac{1900}{T} + 2,472 \quad (16)$$

Растворенные в жидком железе легирующие элементы оказывают влияние на растворимость водорода. На рис. 1 показано изменение растворимости водорода в жидком железе при  $1600$  °C и  $P'_{H_2} = 10^5$  Па. Углерод, кремний и алюминий снижают растворимость водорода. Элементы, имеющие повышенное химическое сродство к водороду (титан, ванадий, хром)—увеличивают растворимость водорода в жидком железе. Ряд элементов (марганец, никель, кобальт) слабо влияют на изменение растворимости водорода.

Изменение растворимости водорода в расплавах железа с ле-

гирующими элементами связано с изменением коэффициента активности растворенного водорода. На рис. 2 показано влияние легирующих элементов на коэффициент активности водорода. Для расчета значений коэффициента активности водорода можно использовать параметры взаимодействия  $e_H^X$ . В этом случае

$$\lg f_H = \sum e_H^X [\%X] \quad (17)$$

Значения параметров взаимодействия  $e_H^X$  для температуры 1600 °С приведены в Приложении 4.

Для расчета значений  $f_{H(T)}$  для других температур через параметры взаимодействия определенные для  $t=1600^\circ\text{C}$ , можно использовать уравнение, полученное Чипманом и Корригеном:

$$\lg f_{H(T)} = \left( \frac{3280}{T} - 0,75 \right) \sum e_{H(1673)}^X [\%X]$$

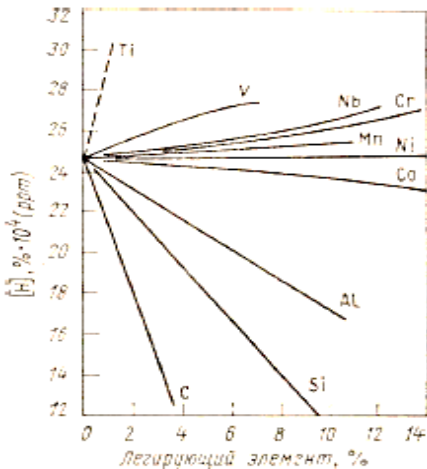


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на растворимость водорода в жидком железе при 1600 °С  $P_{\text{H}_2} = 10_5$  Па

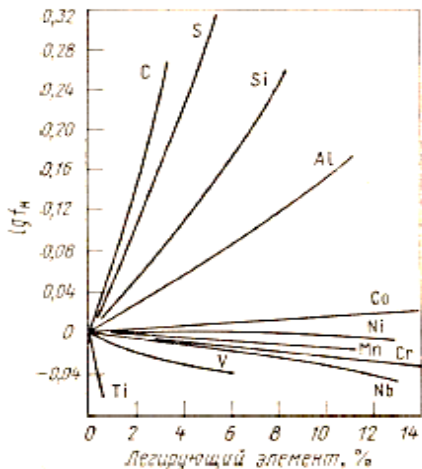
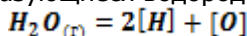


Рис. 2. Влияние легирующих элементов на коэффициент активности водорода в жидком железе при 1600 °С

В общем виде, растворимость водорода в расплаве сложного состава на основе железа будет иметь вид:

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

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 (17) 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:

$$K_a = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} a_{[O]}} \quad (22)$$

Если в исходной газовой смеси парциальное давление водяного пара составляет  $P_{H_2O}^H$ , то после взаимодействия с жидким железом, поскольку объем газовой фазы по реакции (21) не меняется:

$$P_{H_2O}^H = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (23)$$

где  $P_{H_2}$  и  $P_{H_2O}$  – равновесные парциальные давления для реакции (21). Комбинируя константы равновесия  $K_a$  и  $K_H$  с учетом уравнения (23) получаем:

$$[\%H] = K_H \sqrt{\frac{P_{H_2O}^H}{(1 + K_a a_{[O]})}} \quad (24)$$

Из уравнения (24) следует, что влага в газовой фазе оказывает почти такое же влияние на растворимость водорода, как чистый водород.

Поэтому в процессе производства стали и сплавов особое внимание уделяется просушке материалов, загружаемых в плавильный агрегат.

### Порядок выполнения работы

3.1. Рассчитать растворимость азота в расплавленном железе, содержащем, (мас. %): 0,15 С; 2,1 Cr; 3,0 Mn; 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 элементы, влияющие на коэффициент активности азота на его растворимость в жидком железе, необходимо вначале рассчитать значение коэффициента активности азота в сложном расплаве. Расчет производим с помощью параметров взаимодействия. Из Приложения находим значения параметров взаимодействия первого порядка в жидком железе  $e_N^X$  при 1600 °С:

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

Далее по уравнению (4) находим:

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

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  $(P'_{N_2})_1 = 0,2 \cdot 10^5$  Па:

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

$$[\%N] = 0,0266 \%$$

Для давления азота  $\{(P''_{N_2})_2 = 10^5$  Па

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

$$[\%N] = 0,059\%.$$

Для чистого железа при  $P'_{N_2} = 0,2 \cdot 10^5$  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.

3.2 Рассчитать растворимость азота в расплавленном железе, содержащем, (мас. %): 1,1 С; 1,5 Si; 0,5 Mn для двух значений температуры —  $t_1 = 1580$  °С и  $t_2 = 1700$ °С. Давление азота в газовой фазе  $P'_{N_2} = 0,2 \cdot 10^5$  Па

Растворимость азота в сложном расплаве на основе железа определяем по уравнению (8), которое для рассматриваемого случая ( $P_{N_2} = \frac{10^5}{10^5} = 1$  и  $\lg P_{N_2} = 0$ ) имеет вид:

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

364 , 1873

Тогда для заданных температур получим:

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

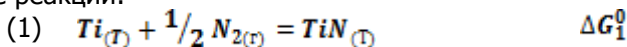
Таким образом, температура слабо влияет на растворимость азота в расплавах на основе железа.

значение давления азота в газовой TIN R возможно образование нитридов титана

3.3 Рассчитать значение давления азота в газовой фазе, при котором возможно образование нитридов титана TiN 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  $a_{(TiN)} = 1$ .

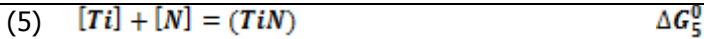
Определяем вначале активность азота в расплаве, при которой возможно образование нитрида титана при данной температуре и концентрации титана в расплаве.

Для этого находим значение стандартного изменения энергии Гиббса для реакции образования нитрида титана. записываем частные реакции:





## Прикладная термодинамика и кинетика



Из Приложений 2 и 3 находим:

$$\Delta G_1^0 = -336535 + 93,32T; \quad \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = -31150 - 45,01T; \\
 \Delta G_4^0 = -196155T \cdot \lg K_N = -19,155T \left( -\frac{364}{T} - 1,144 \right) = 6972 + 21,91T$$

Производим алгебраическое суммирование значений  $\Delta G^0$  для частных реакций в соответствии с уравнением (10)

$$\Delta G_5^0 = \Delta G_1^0 - (\Delta G_2^0 + \Delta G_3^0) - \Delta G_4^0 \\
 = -336535 + 93,32T - (-31150 - 45601T) - (6972 + 21,91T) = -312357 + 116,42T$$

Находим значение константы равновесия реакции образования нитрида титана

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

Для температуры 1550 °С (1823 К)

$$\lg K_{Ti-N} = \frac{16307}{1823} - 6,078 = 2,867; \quad K_{Ti-N} = 736.$$

Находим активность азота в расплаве

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

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

$$a_{[N]} = \frac{1}{736 \cdot 0,15} = 0,00906$$

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

$$K_N = \frac{a_{[N]}}{P_{N_2}^{1/2}}; \quad P_{N_2} = \left( \frac{a_{[N]}}{K_N} \right)^2; \\
 \lg K_N = -\frac{364}{T} - 1,144 = -\frac{364}{1823} - 1,144 = -1,334; \quad K_N = 0,0453$$

Тогда

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

3.4 Рассчитать концентрацию циркония и азота в жидкой стали при которой возможно образование нитридов циркония. Состав стали, (мас. %): 0,1 С; 15 Сг; 15 N1; 2 Mn. Температура системы 1580 °С. Давление азота в газовой фазе =  $0,8 \cdot 10^5$  Па. Состав

## Прикладная термодинамика и кинетика

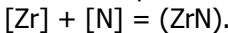
нитрида циркония  $ZrN$ . Принять значение активности нитрида циркония  $a_{ZrN} = 1$ . Коэффициент активности циркония в стали принять равным  $f_{Zr} = 1$ .

Находим активность азота в расплаве для задан, ной температуры и давления азота в газовой фазе:

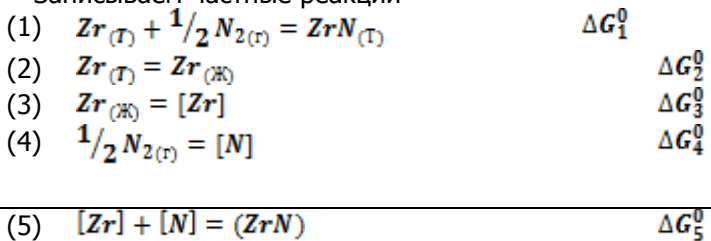
$$a_{[N]} = K_N \sqrt{P_{N_2}}; \quad \lg K_N = -\frac{364}{1853} - 1,144 = -1,34; \quad K_N = 0,0457;$$

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

Рассчитываем значение константы равновесия для реакции образования нитрида циркония



Записываем частные реакции



Из Приложений 2 и 3 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. п.3.3) находим: '

$$\Delta G_5^0 = -363833 + 92,11T - (34750 - 50,03T) - (6972 + 21,91T)$$

$$= -366055 + 20,23T$$

$$\lg K_{Zr-N} = -\frac{\Delta G_5^0}{19,155T} = \frac{(336055 + 120,23T)}{19,155T} = \frac{17544}{T} - 6,277$$

Для температуры 1580°C (1853 K):

$$\lg K_{Zr-N} = \frac{17544}{1853} - 6,277 = 3,19; \quad K_{Zr-N} = 1552$$

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

$$\begin{aligned} \lg f_N &= e_N^C [\%C] + e_N^{Cr} [\%Cr] + e_N^{Ni} [\%Ni] + e_N^{Mn} [\%Mn] + e_N^{Cr} [\%Cr]^2 \\ &\quad + e_N^{Ni} [\%Ni]^2 + e_N^{Cr, Ni} [\%C] [\%Ni] \\ &= 0,13 \cdot 0,1 + (-0,047) \cdot 15 + 0,1 \cdot 15 + (-0,002) \cdot 2 \\ &\quad + 0,0003215^2 + 0,00007 \cdot 10^5 + (-0,00008) \cdot 15 \cdot 15 \\ &= -0,6248 \end{aligned}$$

$$f_N = 0,237$$

Тогда равновесная концентрация азота в расплаве

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

3.5 Рассчитать растворимость водорода в расплавленном железе, содержащем, (мас.%): 0,85 C; 0,3 Mn; 0,3 Si; 4,0 Cr; 6,0 W; 2,0 V; 5,0 Mo для двух значений температуры  $t_1=1560$  °C  $t_2=1680$  °C. Давление водорода в газовой фазе  $P'_{H_2} = 0,3 \cdot 10^5$  Па. Результаты расчета сравнить с растворимостью водорода в чистом жидком железе при тех же условиях. Сравнить значения растворимости водорода в различных единицах: мас.%, ppm 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  $f_N$ , находим значения параметров взаимодействия  $e_H^X$  для температуры 1873 К (приложение 4):

$$\begin{aligned} e_H^C &= 0,06; \quad e_H^{Mn} = -0,001; \quad e_H^{Si} = 0,027; \quad e_H^{Cr} = -0,002; \quad e_H^W = 0,005; \\ e_H^V &= -0,007; \quad e_H^{Mo} = 0,002 \end{aligned}$$

Тогда в соответствии с уравнением (17) для температуры 1873 К получим:

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

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

## Прикладная термодинамика и кинетика

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

Растворимость водорода в легированном расплаве при 1873 К равна: [%H]=060011 %. 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 1680 °С (1953 К):

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

[%H]=0,0013 %; [H]=13 ppm; [H]=14,6 см<sup>3</sup>/100 г.

Для чистого железа растворимость водорода при тех же условиях составит:

T=1833 К

$$\lg[\%H] = -\frac{1900}{1953} - 1,577 + \frac{1}{2} \lg \frac{0,3 \cdot 10^5}{10^5} = -2,853$$

[%H]=0,0014 %; [H]=14 ppm; [H]=15,7 см<sup>3</sup>/100 г.

T=1953 К

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

[%H]=0,00154 %; [H]=15,4 ppm; [H]=17,2 см<sup>3</sup>/100 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. Из приведенного расчета следует, что коэффициент активности растворенного водорода в легированном расплаве составляет:

T= 1833К;  $f_{N(1873)} = 1,202$ ; T= 1953К;  $f_{N(1873)} = 1,179$ .

Увеличение активности растворенного водорода в легированном расплаве произошло главным образом за счет углерода, крем-

ния, вольфрама и молибдена, каждый из которых вызывает увеличение активности растворенного водорода (рис. 2).

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

Находим парциальное давление водяного пара в атмосфере аргона. При нормальных условиях 80 г водяного пара занимают объем:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{80}{18} \cdot 0,0224 = 0,01 \text{ м}^3.$$

Поэтому парциальное давление водяного пара составит:  $(P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}})' = 10^3 \text{ Па}$ .

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

$$\lg K_a = \lg \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} a_{[\text{O}]}} = \frac{6728}{T} - 2,976$$

Для  $T = 1873 \text{ К}$ ;  $\lg K_a = 0,6164$ ;  $K_a = 4,134$ .

Для реакции растворения водорода в жидком железе;

$$\lg K_H = \lg \frac{a_{[\text{H}]}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} = -\frac{1900}{T} - 1,577$$

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

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

$$[\%H] = K_H \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}}{1 + K_a a_{[\text{O}]}}} = 0,00256 \sqrt{\frac{10^3/10^5}{1 + 4,134 \cdot 0,0030}} = 0,000254 \%$$

$$[\%O] = 0,0300\% \quad [\%H] = 0,00256 \sqrt{\frac{10^3/10^5}{1 + 4,134 \cdot 0,0300}} = 0,00024 \%$$

Таким образом, для заданных 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.

## Приложения

### Приложение 1

Параметры взаимодействия первого порядка для растворов С,  
 Н, N, O и S в жидком железе 1600 °С

Элемент, X	$e_C^X$	$e_H^X$	$e_N^X$	$e_O^X$	$e_S^X$
<b>Al</b>	0,043	0,013	-0,028	-3,9	0,035
<b>B</b>	0,24	0,05	0,094	-2,6	0,13
<b>C</b>	0,14	0,06	0,13	-0,13	0,11
<b>Co</b>	0,008	0,002	0,011	0,008	0,003
<b>Cr</b>	-0,024	-0,002	-0,047	-0,04	-0,011
<b>Cu</b>	0,016	0,001	0,009	-0,013	-0,008
<b>Mn</b>	-0,012	-0,001	-0,002	-0,021	-0,026
<b>Mo</b>	-0,008	0,002	-0,011	0,004	0,003
<b>N</b>	0,11	—	0	0,057	0,01
<b>Nb</b>	-0,06	-0,002	-0,06	-0,14	-0,013
<b>Ni</b>	0,012	0	0,01	0,006	0
<b>O</b>	-0,34	-0,19	0,05	-0,20	-0,27
<b>P</b>	0,051	0,011	0,045	0,07	0,29
<b>S</b>	0,046	0,008	0,007	-0,133	-0,028
<b>Si</b>	0,08	0,027	0,047	-0,131	0,063
<b>Sn</b>	0,041	0,005	0,007	-0,011	-0,004
<b>Ti</b>	—	-0,019	-0,53	-0,31	-0,072
<b>V</b>	-0,077	-0,007	-0,093	-0,14	-0,016
<b>W</b>	-0,006	0,005	-0,002	-0,009	0,01
<b>Zr</b>	—	—	-0,63	(-3,0)	-0,052

## Приложение 2

## Изменение энергии Гиббса для реакций образования соединений из компонентов в стандартных состояниях

Реакция	$\Delta G^\circ = M + NT$		Пределы температуры, К
	М, Дж	Н, Дж/К	
<i>Оксиды</i>			
$2Al_{ж} + 3/2 O_2 = Al_2O_3$	-1687909	325,15	932—2303
$2Al_{ж} + 1/2 O_2 = Al_2O$	-170821	-49,40	933—2273
$2Al_{ж} + O_2 = Al_2O_2$	-47102	28,88	933—2273
$2B_T + 3/2 O_2 = B_2O_3$	-1246410	221,36	723—2300
$B_T + 1/2 O_2 = BO$	-3806	-88,84	298—2303
$Ba_{ж} + 1/2 O_2 = BaO_T$	-557933	94,83	983—1910
$Be_T + 1/2 O_2 = BeO_T$	-598796	96,88	298—1556
$Be_{ж} + 1/2 O_2 = BeO_T$	-606249	101,70	1556—2768
$2Bi_{ж} + 3/2 O_2 = Bi_2O_3_{ж}$	-592348	295,71	544—1090
$C_T + 1/2 O_2 = CO$	-110560	-89,875	773—2273
$C_T + O_2 = CO_2$	-393260	-2,29	773—2273
$CO + 1/2 O_2 = CO_2$	-282695	87,585	773—2273
$C_T + CO_2 = 2CO$	172130	-177,46	773—2273
$Ca_{ж} + 1/2 O_2 = CaO_T$	-641836	110,20	1123—1765
$Cd_{ж} + 1/2 O_2 = CdO_T$	-278841	114,72	594—1040
$2Ge_T + 3/2 O_2 = Ge_2O_3_T$	-1789229	286,80	298—1071
$Ce_T + O_2 = CeO_2_T$	-1084381	211,98	298—1071
$Ce_{ж} + O_2 = CeO_2_T$	-1078101	217,71	1077—2000
$Co_T + 1/2 O_2 = CoO_T$	-237308	72,72	298—1766
$Co_{ж} + 1/2 O_2 = CoO_T$	-261884	85,83	1766—2100
$3Co_T + 2O_2 = Co_3O_4_T$	-957940	457,24	298—973
$2Cr_T + 3/2 O_2 = Cr_2O_3_T$	-1110884	247,48	1173—1923
$3Cr_T + 2O_2 = Cr_3O_4_T$	-1356104	264,82	1923—1938 (пл)
$Cr_T + 1/2 O_2 = CrO_{ж}$	-334442	63,85	1938—2023
$2Cu_T + 1/2 O_2 = Cu_2O_T$	-168519	71,30	298—1356
$2Cu_{ж} + 1/2 O_2 = Cu_2O_{ж}$	-146605	50,41	1502—2820
$Cu_T + 1/2 O_2 = CuO_T$	-159852	91,02	298—1356
$Fe_{ж} + 1/2 O_2 = FeO_T$	-262387	63,56	843—1184
$Fe_{ж} + 1/2 O_2 = FeO_T$	-263182	64,22	1184—1650
$Fe_{γ,δ} + 1/2 O_2 = FeO_{ж}$	-228934	43,46	1650—1809
$Fe_{ж} + 1/2 O_2 = FeO_{ж}$	-239987	49,57	1809—3000
$3Fe_T + 2O_2 = Fe_3O_4_T$	-1105608	307,31	843—1809
$3FeO_T + 1/2 O_2 = Fe_3O_4_T$	-318065	127,84	298—1184
$2Fe_T + 3/2 O_2 = Fe_2O_3_T$	-814374	248,82	298—1809
$2/3 Fe_3O_4_T + 1/6 O_2 = Fe_2O_3_T$	-97795	56,7	298—1809

## Приложение 2

## Термодинамические характеристики жидких разбавленных растворов на основе железа

Растворенный элемент $i$	Коэффициент активности $\gamma_i(1873)$	Коэффициенты уравнения $\Delta G = M + NT$ для реакции $i = [i]_1\%$ , Дж/грамм-атом		Растворенный элемент $i$	Коэффициент активности $\gamma_i(1873)$	Коэффициенты уравнения $\Delta G = M + NT$ для реакции $i = [i]_1\%$ , Дж/грамм-атом	
		$M$	$N$			$M$	$N$
Al <sub>(ж)</sub>	0,029	-63221	-27,93	V <sub>(т)</sub>	0,1	-20725	-45,64
C <sub>(гп)</sub>	0,57	22609	-42,29	W <sub>(г)</sub>	1,2	31401	-63,64
Co <sub>(ж)</sub>	1,07	1005	-38,77	Zr <sub>(т)</sub>	0,043	-34750	-50,03
Cr <sub>(т)</sub>	1,14	19259	-46,89	1/2 H <sub>2</sub> (г)	—	36509	30,48
Cu <sub>(ж)</sub>	8,6	33494	-39,40	1/2 N <sub>2</sub> (г)	—	3600	23,91
Mn <sub>(ж)</sub>	1,3	4086	-38,18	1/2 O <sub>2</sub> (г)	—	-117230	-2,89
Ni <sub>(ж)</sub>	0,66	-20934	-31,07	1/2 P <sub>2</sub> (г)	—	-122254	-19,26
Si <sub>(ж)</sub>	0,0013	-131591	-17,25	1/2 S <sub>2</sub> (г)	—	-135150	23,45
Ti <sub>(т)</sub>	0,038	-31150	-45,01				

Таблица 1

## Задания для расчета

№ варианта	Рассчитать растворимость	Температура, град С
1	Азота (см. п. 3.1)	1580
2	Азота (см. п. 3.1)	1610
3	Азота (см. п. 3.2)	1590
4	Азота (см. п. 3.2)	1520
5	Водорода (см. п. 3.5)	1580
6	Водорода (см. п. 3.5)	1610

## Литература

1. С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Боронков. Теория металлургических процессов, М.: Metallurgy, 1986
2. С.И. Филиппов. Теория металлургических процессов. М.: Metallurgy, 1967
3. Е.А. Казачков Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Metallurgy, 1988. 240-255 с.